

**Herstellung und Charakterisierung von β -Eukryptit-
und modifizierten Eukryptit-Keramiken
 $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$ (M = Cr, Mn, Fe) für die Verwendung
als Hochleistungswerkstoffe**

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

von
Dipl.-Chem. Natalia Dietrich

Saarbrücken
2007

Tag des Kolloquiums: 14.03.2008

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Clasen

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. P. Beck

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. F. Maier

Akad. Mitarbeiter: Dr. V. Huch

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde an der Universität des Saarlandes am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Fachrichtung 8.1 der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III, in der Zeit von Oktober 2002 bis November 2005 unter der Leitung von Prof. Dr. H. P. Beck angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H. P. Beck danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die wertvollen Anregungen hinsichtlich Synthese- und Analytikfragen und seine stete Bereitschaft zu ausführlichen Diskussionen.

Bei Herrn Dr. R. Haberkorn bedanke ich mich für seine weitreichende und wertvolle Unterstützung auf dem Gebiet der Pulverdiffraktometrie sowie bei Herrn Dr. H. Kohlmann für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei zahlreichen festkörperchemischen Fragenstellungen.

Frau J. Bartelmus, Herrn R. Purper danke ich für die Unterstützung bei chemischen Alltagstätigkeiten und besonders Herrn S. Blank, der durch den Bau der problemangepassten Heiz/Messzelle für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet hat. Weiterhin möchte ich allen jetzigen und ehemaligen Kollegen für das angenehme Arbeitsklima und die schöne Zeit danken.

Frau T. Allgayer danke ich ganz besonders für ihre Bereitschaft, mir bei analytischen Problemstellungen mit Rat und bei der praktischen Durchführung von AAS und ICP-OES mit Tat zur Seite zu stehen und dafür, dass sie eine gute Freundin ist.

Herrn Prof. Dr. Clasen und allen StipendiatInnen und KollegiatInnen danke ich für die gute Organisation und die fruchtbare Zusammenarbeit. An dieser Stelle ergeht mein Dank für die finanzielle Unterstützung als Stipendiatin (10/2002 bis 10/2005) des Graduiertenkollegs 232 „Neue Hochleistungswerkstoffe für effiziente Energienutzung“.

Besonderen Dank ergeht an meine Eltern und meinen Mann für ihre unermüdliche Unterstützung, Geduld und Vertrauen in mich.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Kurzzusammenfassung

Werkstoffe auf Basis von β -Eukryptit LiAlSiO_4 sind aufgrund ihrer speziellen physikalischen Eigenschaften von großer technischer Bedeutung. Der β -Eukryptit besitzt einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizient, hohe chemische und thermische Stabilität und gute Lithiumionenleitfähigkeit. Dies macht den Einsatz des β -Eukryptits als Feststoffelektrolyt in Hochtemperaturbatterien möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde feinkristalline β -Eukryptit-Keramik mittels Optimierung der bereits in der Literatur beschriebenen nasschemischen Wege zur β - LiAlSiO_4 -Darstellung und Anwendung neuer Synthesevarianten hergestellt. Der Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses spezifischer Syntheseparameter auf anwendungsorientierte Produktcharakteristika, deren gezielte Optimierung dazu dienen sollte die elektrischen Eigenschaften von keramischem β - LiAlSiO_4 zu verbessern. Zu den untersuchten Charakteristika gehören die Phasenreinheit, die Realbau- und Mikro/Strukturparameter (u. a. Gitterverzerrung, Kristallit- und Partikelgröße, Ordnungsgrad der Struktur des β -Eukryptits), die für eine Hochleistungskeramik mit Ionenleitfähigkeit wichtig sind. Die Messmethoden umfassen thermische Analyse, Röntgen- und Neutronenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie und Pyknometrie. Zur quantitativen Elementanalyse wurden atomemissions- und absorptionsspektroskopische Methoden verwendet. Anhand der Impedanzspektroskopie wurden Untersuchungen der ionischen Leitfähigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse der Probencharakterisierung zeigten, dass sich unter der Variierung der Syntheseparameter und/oder -bedingungen (vor allem eingesetzte Edukte und Art der thermischen Behandlung) ein spezifisches Muster der Nebenphasen, gefördertes Kristallitwachstum und daher unterschiedliche Charakteristika der Endprodukte ergeben. Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die angewendeten Herstellungsvarianten eine erhebliche Auswirkung auf Gestalt und Teilchengröße des Xerogels haben. Die nach der Alkoholat-Sol-Gel-Synthese erhaltenen β - LiAlSiO_4 -Keramikprodukte zeigen eine bessere Lithiumionenleitfähigkeit. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Dotierung mit den Übergangsmetallen $M = \text{Cr}, \text{Mn}$ und Fe ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$) ergaben, dass die Substitution von Al gegen M in einem geringeren Maße und lediglich unter einer intensiven Temperaturbehandlung stattfindet. In den Fe-dotierten Präparaten wurde keine dotierungsbedingte Veränderung der Li^+ -Leitfähigkeit festgestellt.

Abstract

Materials based on β -eucryptite, LiAlSiO_4 are of great technical importance due to their particular physical properties. β -eucryptite owns a negative thermal expansion coefficient, high chemical and thermal stability and good lithium-ion conductivity. These properties allow the use of β -eucryptite as a solid electrolyte in high-temperature batteries. In the course of this work fine-crystalline β -eucryptite ceramic was produced by optimising the wet-chemical methods for the synthesis of β - LiAlSiO_4 which have already been described in relevant literature, and the application of new methods of synthesis. The object of this work was to study the influence of specific synthesis parameters on application-orientated material characteristics, with a view to their optimisation in order to improve the electrical properties of ceramic β - LiAlSiO_4 . The properties studied included phase purity, the microstructure and structure parameters (inter alia strain, crystallite and particle size, degree of the ordering of the β -eucryptite structure), which are relevant for a high-performance ceramic featuring ionic conductivity. The measuring methods applied include thermal analysis, X-ray and neutron diffraction, scanning electron microscopy and density measurement. For the quantitative element analysis atomic emission and absorption spectroscopic methods were used. Ionic conductivity was determined by impedance spectroscopy. Sample characterisation showed that changes in synthesis parameters and/or conditions (especially precursors and type of thermal treatment) result in a specific pattern of secondary phases, of crystallite growth and consequently in different characteristics of the final products. The scanning electron microscope study proved that the variations of the methods have a considerable effect on the microstructure of the xerogel and the size of its particles. The β - LiAlSiO_4 ceramic products obtained by the alkoxide sol-gel synthesis resulted in better lithium ion conductivity. Doping with transition metals $M = \text{Cr}, \text{Mn}$ and Fe ($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$) showed that substitution of Al by M takes place only in a low proportion and only under a strong temperature treatment. No alteration of the Li^+ conductivity in the Fe-doped samples was observed.

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
A1-Acetat	Acetat-Synthese, Variante A1
A2-Acetat	Acetat-Synthese, Variante A2
a, c	Gitterkonstanten
a_d, c_d	Gitterkonstanten einer ungeordneten Elementarzelle
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
DTA	Differenzthermoanalyse
E_a	Aktivierungsenergie
ESB	Ersatzschaltbild
ϵ_0	Maß für Mikroverzerrung
IS	Impedanzspektroskopie
LAS	$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Phase ($0 < x < 0,4$)
L_{vol}	mittlere volumengewichtete Kristallitssäulenhöhe
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R, C, L, Q	elektrische Bauelemente von ESB (Widerstand, Kapazität, Spule, constant phase element)
ρ	makroskopische Dichte (Materialdichte)
SGV1	Sol-Gel-Synthese, Variante 1
SGV2	Sol-Gel-Synthese, Variante 2
SSR	Festkörperreaktion
σ_{ges}	gesamte elektrische Leitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Leitfähigkeit
TG	Thermogravimetrie
T_{Kalz}	Kalzinierungstemperatur
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
$Z_{\text{re}}, Z_{\text{im}}$	Real- und Imaginärteile der Impedanz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Zur Struktur des β -Eukryptits und zu seinem Existenzbereich	6
2.1.1	Struktur von β -LiAlSiO ₄ bei Raumtemperatur.....	6
2.1.2	Hochtemperaturform des β -Eukryptits.....	10
2.1.3	Polymorphie und Mischkristallphasen.....	11
2.2	Bekanntes Syntheseverfahren des β -Eukryptits.....	14
2.3	Zur thermischen Expansion im System Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	17
2.4	Ionenleitung in Festkörpern	19
2.4.1	Fehlordnung in festen Elektrolyten und Wanderungsmechanismen.....	20
2.4.2	Mikroskopische Betrachtung der Leitfähigkeit.....	22
2.4.3	Kinetische Aspekte.....	23
2.5	Aspekte der Röntgenpulverdiffraktometrie: Realbau- und Rietveld-Analyse	24
2.6	Impedanzspektroskopie am Festkörper	29
2.6.1	Auswertungsmethoden und Aussagekraft der Impedanzmessungen	30
2.6.1.1	Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild.....	30
2.6.1.2	Aktivierungsenergie	33
2.6.2	Besonderheiten der Impedanzanalyse an polykristallinen Materialien.....	35
3	Experimenteller Teil.....	38
3.1	Herstellungsmethoden	38
3.1.1	Nasschemische Synthese.....	38
3.1.1.1	Sol-Gel-Methoden	39
3.1.1.2	Citrat-Methode	41
3.1.1.3	Acetat-Methode	42
3.1.2	Festkörperchemische Synthese	42
3.1.3	Darstellung des dotierten β -Eukryptits.....	43
3.1.4	Thermische und mechanische Nachbehandlung	43
3.2	Charakterisierungsmethoden und Messverfahren	45
3.2.1	Quantitative Elementanalyse.....	45
3.2.1.1	Atomemissions- und absorptionsspektroskopische Methoden	45
3.2.1.2	Gravimetrie.....	46
3.2.2	Beugungsmethoden	47
3.2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur	47
3.2.2.2	„In-situ“ Tief- und Hochtemperaturröntgendiffraktometrie	47
3.2.2.3	Synchrotron- und Neutronenbeugung	48
3.2.2.4	Auswertung der Messdaten	49
3.2.3	Impedanzanalytische Untersuchungen	50
3.2.3.1	Messaufbau und Durchführung der Messungen.....	50
3.2.3.2	Präparation der Proben	52
3.2.3.3	Auswertungsstrategie und -programme	53
3.2.4	Thermoanalytische Methoden	55
3.2.5	Dichtebestimmung	55
3.2.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	56

4	Ergebnisse und Diskussion.....	57
4.1	Herstellung von β -Eukryptit auf nasschemischem Wege	57
4.1.1	Einfluss von Herstellungsbedingungen auf die Gelbildung.....	58
4.1.2	Einfluss der Synthesewege auf die β -Eukryptit-Bildung	60
4.1.2.1	Thermogravimetrische und Differenzthermoanalytische Untersuchungen..	60
4.1.2.2	Röntgenbeugungsuntersuchungen: qualitative und quantitative Phasenanalyse.....	66
4.1.2.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	79
4.1.2.4	Dichtebestimmungen.....	82
4.1.3	Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die β -Eukryptit-Phase.....	83
4.1.3.1	Variation der Metrik.....	83
4.1.3.2	Ordnungsvarianten	88
4.1.3.3	Realbauanalyse.....	91
4.1.4	Einfluss der Dotierung auf die verschiedenen Stadien der Synthese	95
4.1.4.1	Thermoanalytische Untersuchungen	95
4.1.4.2	Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	97
4.1.5	Zusammenfassung	103
4.2	Herstellung von dotiertem und undotiertem β - $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,20$) über Festkörperreaktion.....	108
4.2.1	Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die β -Eukryptit-Bildung	109
4.2.1.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	109
4.2.1.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	112
4.2.2	Zur Phasenbreite von β - $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0,20$)	112
4.2.3	Untersuchungen von β - $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$).....	116
4.2.3.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	116
4.2.3.2	Dichtebestimmungen.....	123
4.2.4	Zusammenfassung	124
4.3	Thermische Eigenschaften und thermische Stabilität des β -Eukryptits	128
4.3.1	Thermische Dilatation	128
4.3.2	Thermische Stabilität der Phase	132
4.4	Impedanzanalytische Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit	138
4.4.1	Impedanz-Messungen an β - LiAlSiO_4 aus Sol-Gel-Synthese.....	139
4.4.1.1	Einfluss der Messtemperatur auf die Impedanz-Ortskurven.....	139
4.4.1.2	Simulation durch das Ersatzschaltbild	143
4.4.1.3	Spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie	150
4.4.2	Impedanz-Messungen an β - $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ aus Festkörperreaktion	154
4.4.2.1	Einfluss der Messtemperatur auf die Impedanz-Ortskurven.....	154
4.4.2.2	Simulation durch das Ersatzschaltbild	156
4.4.2.3	Spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie	158
4.4.2.4	Einfluss der Dotierung	160
4.4.3	Zusammenfassender Vergleich der Ergebnisse.....	163
5	Zusammenfassung	167
6	Ausblick.....	172
	Anhang	173
A	Tabellarische Übersicht der Synthesen und Präparate	174
B	Kristallstrukturdaten und Daten der Beugungsmethoden	178
B-I	Kristallstrukturdaten von dotiertem und undotiertem β -Eukryptit und	

	seinem Mischkristall aus der Literatur und dieser Arbeit	178
B-II	XRPD-Aufnahmen von dotiertem und undotiertem β -Eukryptit und seinen Mischkristallen.....	181
B-III	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen: XRPD bei Raumtemperatur.....	188
B-IV	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen: Tief- und Hochtemperatur- Diffraktometrie.....	194
B-V	Zusätzliche Information zu den Auswerteprogrammen <i>Topas und FormFit</i> ...	195
C	Impedanzspektroskopie: Theorie und experimentelle Daten	196
C-I	Zur mikroskopischen Betrachtung der Leitfähigkeit	196
C-II	Impedanzspektroskopische Daten: Theorie (Beispiele).....	197
C-III	Experimentelle impedanzspektroskopische Daten.....	200
Literaturverzeichnis.....		209

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Werkstoffgruppe der Keramiken ist durch ein weites Spektrum an Eigenschaften gekennzeichnet und nimmt in der Technik einen wichtigen Platz ein. Die oxidischen Keramiken spielen dabei eine immer größere Rolle. Viele Keramiken besitzen einzigartige und nicht durch andere Materialien ersetzbare Eigenschaften, dies reicht von mechanischer Belastbarkeit bis zu elektrischen und magnetischen Eigenschaften.

Keramiken auf Basis von Siliziumverbindungen, wie z. B. Siliziumnitrid, Siliziumcarbid oder Siliziumoxid, besitzen aufgrund ihrer kovalenten Bindungen herausragende Eigenschaften bei hohen Temperaturen. β -Eukryptit (LiAlSiO_4), eine Einlagerungs- und Substitutionsvariante des Quarzes, hat als Hochleistungswerkstoff in der Wirtschaft in den letzten dreißig Jahren an Bedeutung gewonnen. Das breite Interesse ist auf seine thermischen und, dank einer guten Li^+ -Mobilität, auch elektrischen Eigenschaften zurückzuführen, die in der Kombination mit der chemischen Beständigkeit über einen großen Temperaturbereich und einen hohen Schmelzpunkt eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind parallel und senkrecht zu den Lithiumketten über einen großen Temperaturbereich fast konstant; parallel zu den Ketten ist der Ausdehnungskoeffizient negativ und doppelt so groß wie der positive Koeffizient senkrecht dazu, $\alpha_a = 7,8(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_c = -17,5(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [TSC72], [Sch74]. β -Eukryptit-Keramik und -Glas-Keramik zeichnen sich durch einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizient über einen Temperaturbereich von ca. 1000 °C und eine gute Thermoschockbeständigkeit aus [Bea94]. Dies begünstigt den Einsatz von Werkstoffen auf Basis von β - LiAlSiO_4 als thermostabile Bauteile in der Automobil- und Bauindustrie sowie als Material für Wärmeaustauscher in Gasturbinen oder als Ofenmaterial [PK93], [AA97]. Beispielsweise ist β -Eukryptit der Hauptbestandteil der CERAN-Kochplatten der Firma Schott (Deutschland).

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet für den β -Eukryptit als ein eindimensionaler guter Lithiumionenleiter sind Elektronik und Elektrotechnik. Die Li^+ -Leitfähigkeit ist entlang den Strukturkanälen um etwa drei Größenordnungen höher als senkrecht dazu und erreicht bei $T = 600 \text{ °C}$ ca. $0,1 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [JBK76], [AST77], [NB82]. Ein steiler Anstieg der spezifischen Ionenleitfähigkeit unter Temperaturerhöhung macht den Einsatz dieser chemisch- und hochtemperaturstabilen Verbindung als Feststoffelektrolyt mit dem Betrieb bei hohen Temperaturen möglich [AST77]. Das Spektrum der möglichen Anwendungen eines

keramischen Elektrolyten ist heute sehr breit und umfasst Brennstoffzellen, Hochleistungsbatterien, Elektrolysezellen und Sensoren. Da im β -Eukryptit keine elektronische Leitfähigkeit vorliegt, ergibt sich die Möglichkeit, ihn vor allem in einer Hochtemperaturbatterie [MJ74], insbesondere in einem Dünnschichtakkumulator, einzusetzen. Ein kleiner Ionenradius ist für eine möglichst geringere Volumenänderung der Elektrode beim Laden und Entladen entscheidend; dies ist ein sehr kritischer Parameter beim Batteriebau. Ein weiteres Kriterium bei Batterien, ihre Sicherheit, wird beim Einsatz vom ungiftigen oxidischen Festelektrolyt β -LiAlSiO₄ gewährleistet. Im Falle elektrochemischer Systeme mit flüssigen oder gasförmigen Elektroden übernehmen die keramischen Elektrolyte nicht nur den Ionentransport, sondern sind zugleich die Strukturteile in Form von Separatoren bzw. Membranen. Poröses β -LiAlSiO₄ ist auch gut zur Anwendung als Luftfeuchtigkeitssensor geeignet [Hob79], [NKY92].

Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern können durch Substitution einzelner Gitterbausteine gezielt modifiziert oder optimiert werden. Durch die Substitution im Kationenteilgitter konnten zum Beispiel neue schnelle Ionenleiter entwickelt werden. Mit dem Einbau der Fremdionen lassen sich ebenfalls die strukturellen Daten wie z.B. Polymorphie, Art der Phasenumwandlung oder Phasenstabilität beeinflussen. Im LiAlSiO₄ findet man eine Abhängigkeit der polymorphen Phasenumwandlungen und/oder des Kristallstrukturtyps vom substituierten Kation z. B. K⁺, Rb⁺, Cs und Tl⁺ anstatt Li⁺ [NF92] oder B³⁺, Ga³⁺ anstatt Al³⁺ [SNM83], [ML94]. Eine Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde bei P⁵⁺-Dotierung und einer entsprechenden Reduzierung des Li⁺-Gehalts im β -Eukryptit (Li_{1-x}AlSi_{1-x}P_xO₄) beobachtet [TP82]. Modifizierte oder neuartige Eigenschaften werden bei der Dotierung mit nieder-, höher- oder wechselvalenten Kationen erwartet. Das Anwendungspotential von β -Eukryptit kann zum Beispiel durch Erzeugung von einer elektronischen Leitfähigkeit neben der ionischen erweitert werden. Dies könnte durch die Dotierung von valenzwechselnden Metallionen (z. B. Übergangsmetallionen mit Wechselmöglichkeit zu hoher Valenz als III) gegen Al³⁺ ermöglicht werden. Da unter dem O₂-Partialdruck eine Gemischtvalenz bei einigen Metallionen (Dopanden) indiziert werden kann, ergibt sich die Möglichkeit zur elektronischen Teilleitfähigkeit („hopping“-Leitfähigkeit). Zum anderen entsteht dabei ein System, in dem der Li-Gehalt durch deren Ein- und Ausbau gesteuert werden könnte. Gemischt ionen- und elektronenleitende Festkörper besitzen vielfältige technische Anwendungsmöglichkeiten und sind daher von wachsender Bedeutung. Einsatzgebiete dieser Materialien liegen beispielweise im Bereich der Gassensorik und Elektrokatalyse.

Die oben geschilderten Anwendungen sind immer noch auf die Charakteristik des Bulk-Materials beschränkt. Nach einer konventionellen Herstellungsmethode wie z. B. die Pulverkompaktierung und Sinterung erhält man zwar kompakte Keramikkörper mit guten mechanischen Eigenschaften, aber auch langen Transportwegen für die Ionen, deren Leitung in vielen Fällen z. B. durch Verunreinigungen, unterbrochene Kontakte an den Korngrenzen gehemmt wird. Somit zeigen die Eigenschaften eines kristallinen Materials nicht nur eine starke Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sondern auch von der Mikrostruktur. So ändert sich beispielsweise die Ionenleitfähigkeit von nanostrukturierten oxidkeramischen Gassensoren erheblich, wenn die mittlere Kristallitgröße von einigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich variiert wird [Sac05]. Nanokristalline Materialien zeigen eine außergewöhnlich hohe Teilchenbeweglichkeit, was sich u. a. darin äußert, dass Ionenleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen höher als in entsprechenden grobkristallinen Substanzen ist. Ein weiteres Beispiel für eine solche Struktur-Eigenschaftsbeziehung zeigt sich in den Untersuchungen der Li^+ -Leitfähigkeit der $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ -Keramik und -Glas-Keramik. Die spezifische Ionenleitfähigkeit nimmt dabei mit steigendem Anteil an kristalliner Phase ab [JBK76].

Die keramischen Werkstoffe, deren spezifische Eigenschaften über das Syntheseverfahren anwendungsorientiert eingestellt werden können, sind von besonderem Interesse. Das Sol-Gel-Verfahren hat in den letzten Jahren im Bereich der Keramikforschung große Aufmerksamkeit erlangt. Neben einem breiten Spektrum an herstellbaren Materialien besteht der Vorteil dieses Prozesses gegenüber der festkörperchemischen Methode darin, dass bei relativ milden Reaktionsbedingungen (z. B. niedrige Temperaturen) homogene Produkte mit hoher Reinheit und kontrollierbarer Mikrostruktur produziert werden können. Zur Herstellung von Oxidkeramiken bieten sich weitaus mehr Möglichkeiten. Die klassischen Methoden sind dabei außer Sol-Gel-Synthesen die thermische Zersetzung gemischter Oxalat- oder Citratkomplexe, hydrothermale Methoden oder neuerdings die Combustion-Synthese. Bei diesen Verfahren besteht die Möglichkeit, erwünschte Materialcharakteristika, wie z. B. Kristallinitätsgrad, Poren- und Partikelgrößenverteilung und optische Transparenz, gezielt auf bestimmten Synthesestadien und auch durch die Wahl der Edukte und ihre vielfältige Kombination zu optimieren. Die Temperaturbehandlung bei der Keramikherstellung, vor allem im Fall der nanokristallinen Materialien, spielt eine große Rolle. Mit diesem Thema befassen sich die Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Temperaturprogramme, Gasatmosphäre und resultierender Wachstumsmechanismen.

Zur Darstellung des polykristallinen β -Eukryptits sind die Festkörperreaktion und die klassische Variante des Sol-Gel-Verfahrens - Alkoholat-Sol-Gel-Methode - in der Literatur weit verbreitet [STS91], [NKY92], [AA97], [AMS02]. Die meisten bisher auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten geben eine relativ gute Beschreibung des Ablaufs des nasschemischen Teilprozesses, das weitere Verhalten des Materials beim Kalzinierungsvorgang wird oft auf die Angabe der Phasenreinheit beschränkt. Im Allgemeinen sind die früheren Untersuchungen zur Abhängigkeit der Produktcharakteristik von verschiedenen Syntheseparametern sowie zum Temperverhalten des β -Eukryptits oberhalb 1000 °C wenig systematisch. Man findet kaum Information bezüglich des Einflusses der Heizmethoden bei der Kalzinierung. Es ist aber bekannt, dass der β -Eukryptit enge Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufweist. Ein Beispiel für solche Wechselwirkungen zeigt sich beim Übergang von einer geordneten Strukturvariante des β -Eukryptits zu einer ungeordneten Variante; der thermische Ausdehnungskoeffizient nimmt dabei zu. Die veröffentlichten strukturellen Daten des β -Eukryptits (metrische Parameter, struktureller Ordnungsgrad) sind nicht einheitlich.

Das Ziel dieser Arbeit war, durch die Variation und die Optimierung der Syntheseverfahren eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der hergestellten β -Eukryptit-Keramikprodukte zu erhalten. Im Hinblick auf die Herstellung waren die Untersuchungen auf Optimierung der bereits bekannten Wege zur β -Eukryptit-Synthese und auch auf Erprobung neuer Wege ausgerichtet. Dabei wurde die Fein-/Nanokristallinität der erhaltenen Keramik erzielt. Zur Prozessoptimierung sollten der Einfluss der einzelnen Prozessparameter wie z. B. die Wahl der Edukte, der thermischen Behandlungsbedingungen und deren Wirkungsgrad auf die verschiedenen Prozessstadien bestimmt werden. Die synthesebeeinflussten Materialcharakteristika und Eigenschaften der β -Eukryptit-Phase - hier waren insbesondere die Phasenreinheit, die mikroskopische Gefügestruktur bzw. die Realbau- und Strukturparameter von Interesse - sollten daher untersucht werden, wozu die synthetisierten Produkte vorwiegend röntgenographisch und elektronenmikroskopisch charakterisiert werden mussten. Eine große Aufmerksamkeit soll dabei auf das thermische Verhalten der oben genannten Größen gerichtet werden.

Neben der Verbesserung der Ionenleitfähigkeit von polykristallinem β -LiAlSiO₄ war die Modifizierung seiner elektrischen Eigenschaften, und zwar die Erzeugung einer elektronischen Teilleitfähigkeit, als weiteres Ziel der Arbeit gesetzt. Hierzu wurden die Versuche zur Dotierung vom Al-Teilgitter mit den Übergangsmetallen Cr, Mn, Fe durchgeführt. Auch hier waren die Untersuchungen der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von großer Bedeutung.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie soll die Information über die Leitfähigkeit von Lithiumionen und Transportmechanismen in den hergestellten Präparaten gewonnen werden. Im Falle von dotierten Varianten soll untersucht werden, ob durch die Dotierung eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften erzeugt werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zur Struktur des β -Eukryptits und zu seinem Existenzbereich

2.1.1 Struktur von β -LiAlSiO₄ bei Raumtemperatur

β -Eukryptit ist eine Verbindung des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ mit einer Zusammensetzung von $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (vgl. Abb.2.1.1). Sie kommt ausschließlich in synthetischer Form vor (erstmalig von Hautefeuille und Perrey 1890 synthetisiert) und zeigt im Habitus hexagonale Bipyramiden [SS77]. β -LiAlSiO₄ erweist sich als eine Einlagerungs- und Substitutionsvariante des Quarzes, die sich durch den Ersatz der Hälfte von Si^{4+} gegen $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ ableitet. Der Quarzabkömmling kristallisiert im aufgefüllten β -SiO₂-Strukturtyp, Raumgruppe P6₂22 bzw. P6₄22. Die räumliche Struktur bilden die eckenverknüpften SiO₄- und AlO₄-Tetraeder, die in abwechselnder Reihenfolge schraubenförmig um die *c*-Achse angeordnet sind (Doppelhelizes) und die Strukturkanäle bilden. Die beiden Helizes, die miteinander nicht verknüpft sind, haben gemeinsame Ecken mit den Tetraedern aus Helizes der Nachbarkanäle. In den Strukturkanälen werden nun die ladungsausgleichenden Li⁺-Ionen inkorporiert. Der Einschluss der Alkaliionen ermöglicht die Stabilisierung des β -SiO₂-Strukturtyps bei Raumtemperatur - weit unterhalb des Stabilitätsbereiches von reinem β -SiO₂ [Pet67], [Bea94].

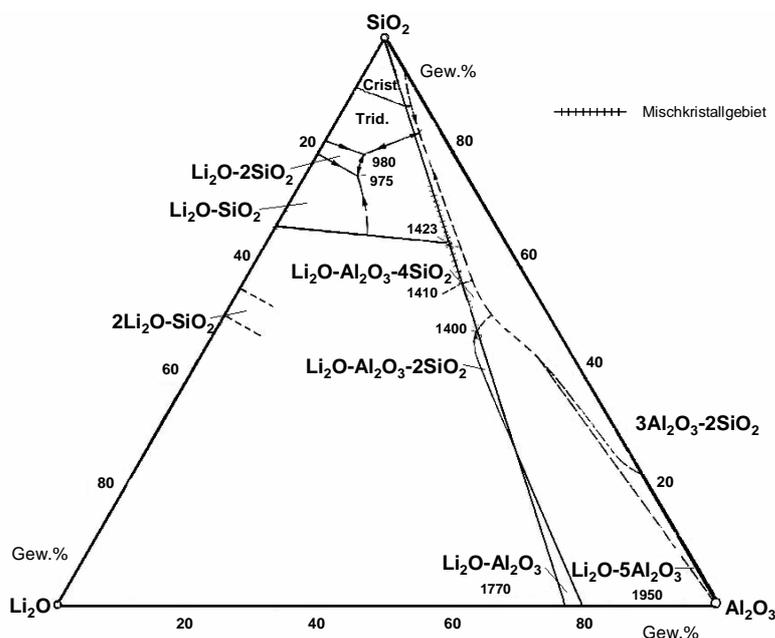


Abb. 2.1.1: System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [SS82].

Die geordnete Kristallstruktur von β -LiAlSiO₄ [TL70], [ST72], [Sch74] ist durch die streng alternierenden Al- und Si-Tetraederschichten senkrecht zur c -Achse gekennzeichnet, wobei jeder AlO₄-Tetraeder mit vier SiO₄-Tetraedern und umgekehrt verknüpft ist. Die tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordinierten Li-Atome besetzen ebenfalls in geordneter Weise die Struktur-Hohlräume, was zur Bildung von zwei verschiedenen Kanalarten führt (s. Abb. 2.1.2). Im Hauptkanal mit den Koordinaten $x = 0$ und $y = 0$ ist Li auf der Höhe der Al-Schichten lokalisiert, in den drei symmetrisch äquivalenten Nebenkanälen - auf der Höhe von Si ($(x,y) = (1/2,0); (0,1/2); (1/2,1/2)$). Man findet in den Schichten von SiO₄-Tetraedern dreimal so viele Li-Atome als in denen mit den größeren AlO₄-Tetraedern. Der differenzierte Li⁺-Einbau ist mit der unterschiedlichen Kationengröße von Si⁴⁺ und Al³⁺ zu begründen [XHY99] (0,26 bzw. 0,39 Å, [Sha76]). Daraus resultierend zeigt der geordnete β -Eukryptit im Vergleich zum β -Quarz eine Überstruktur in a - und c -Richtung (eine 8-fache Elementarzelle: $a \approx 2a_0$, $c \approx 2c_0$; a_0 , c_0 - Zellkonstanten von β -SiO₂). Die Kristallstrukturdaten sind der Tabelle B1/ Anh. B-I zu entnehmen. Das Beugungsbild lässt sich wie folgt beschreiben [ST72], [MS76]:

- Hauptreflexe der β -SiO₂-ähnlichen Subzelle $(h, k, l) = 2n$;
- a -Überstrukturreflexe: $(h, k) = 2n+1$ oder $(h+k) = 2n+1$; $l = 2n+1$ und c -Überstrukturreflexe: $(h, k) = 2n$; $l = 2n+1$.

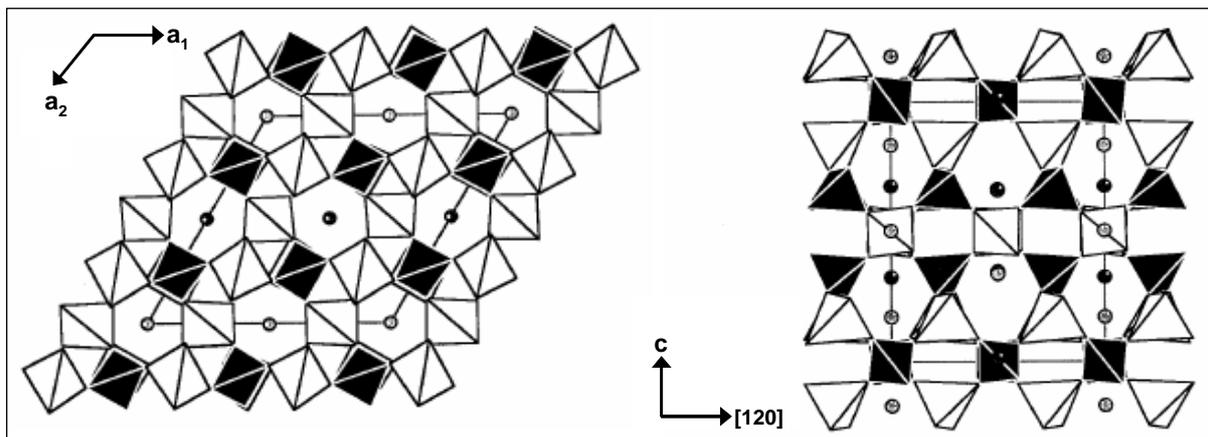


Abb. 2.1.2: Struktur von geordnetem β -Eukryptit: Projektion entlang der c -Achse (links) und der a -Achse (rechts).
SiO₄- und AlO₄-Tetraeder: in schwarz bzw. weiß, Li⁺: Kreise.

Die c -Überstrukturreflexe erfordern die Verdoppelung der c -Achse der β -SiO₂-Subzelle, a -Überstrukturreflexe - die Verdoppelung der anderen Achsen. Die Phase, die die erläuterte Kationenverteilung aufweist, ist nach der Nomenklatur von Behruzi und Hahn [BH77] dem Ordnungstyp III zu zuordnen. In der Literatur findet man auch andere Nomenklaturen. In

dieser Arbeit wird zur Definition des Ordnungsgrades von β -LiAlSiO₄ die Nomenklatur von Behruzi und Hahn verwendet.

Weitere Merkmale der β -Eukryptit-Struktur, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, sollen auch erläutert werden. In geordnetem β -LiAlSiO₄ sind die Si- und Al-Atome derart von Sauerstoffatomen umgeben, dass von jedem zwei kristallographisch verschiedene Tetraeder in der Elementarzelle vorliegen (s. Abb. 2.1.3-links). Die Gerüsttetraeder, die eine gemeinsame Kante mit LiO₄-Tetraedern haben, zeigen verringerte O-O-Abstände und sind demzufolge stärker verzerrt als die SiO₄-Tetraeder in reinem β -SiO₂. Dies wurde von Tscherry et al. [TSL72] auf die Kation-Kation-Abstoßung $\text{Li}^+ - \text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ zurückgeführt. Um eine Verknüpfung der Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome entlang der *a*-Achse zu erhalten, ist die Verkippung eines Tetraeders um eine seiner zweizähligen Achsen mit einer Verdrehung des gleichen Beitrages um eine zweizählige Achse des Nachbartetraeders gekoppelt. Daher entstehen gefaltete Tetraederschichten in der (001)-Ebene (s. Abb. 2.1.3-rechts).

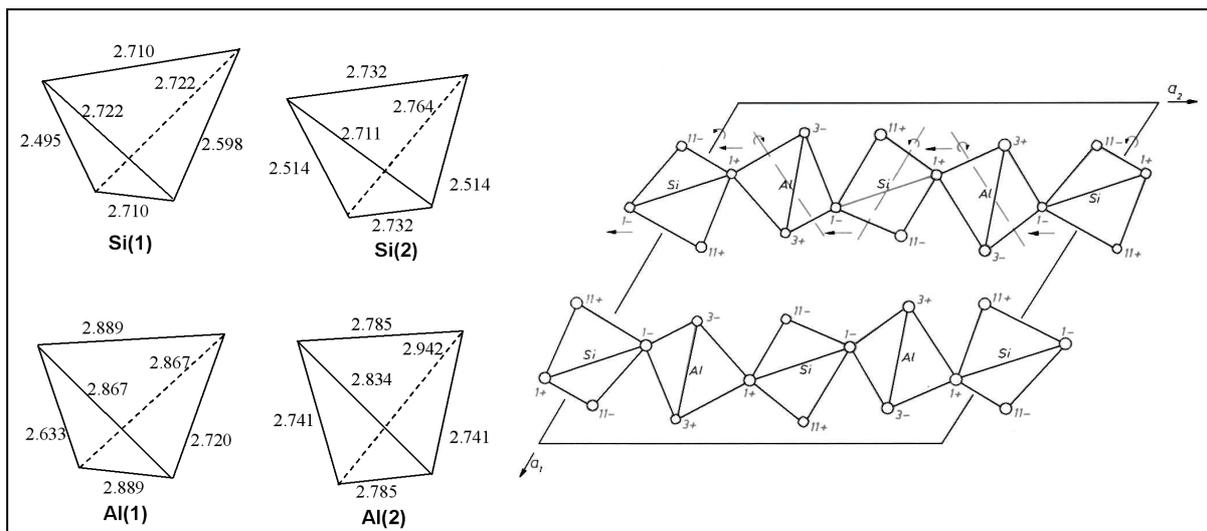


Abb. 2.1.3: Geordnetes β -LiAlSiO₄: vier symmetrisch verschiedene Si/Al-Tetraeder (links; Abstand O-O ist in Å angegeben) und Al-/Si-Tetraederketten (rechts; Pfeile geben die Kipprichtung an). Strukturdaten sind nach [XHY99] bzw. [RBH83].

Obwohl die AlO₄-Tetraeder in Alumosilikaten mit einem Verhältnis von Si:Al = 1:1 nach der Löwenstein-Regel nie direkt verknüpft sind [Mül96], ist auch eine andere, durch unterschiedliche (ungeordnete) Kationenverteilung bedingte, Strukturvariante von β -LiAlSiO₄ bekannt. Bisher sind die Untersuchungen hauptsächlich auf geordnetes β -LiAlSiO₄ fokussiert, seine ungeordnete Form ist dagegen weniger erforscht. Man findet uneinheitliche Literaturdaten bezüglich Umwandlungsbedingungen und -verhalten sowie struktureller

Interpretationen des Ordnung-Unordnungsüberganges. Allerdings wurde von mehreren Autoren die Änderung der Eigenschaften abhängig vom Ordnungsgrad bestätigt; und zwar nimmt der Ausdehnungskoeffizient mit der Abnahme der Strukturordnung von negativen bis zu leicht positiven Werten zu.

Der völlig ungeordnete β -Eukryptit weist eine regellose Verteilung von Si-, Al- sowie Li-Atomen in Kontrast zu ihrem geordneten Einbau auf und ist einem siliziumreichen Derivat der β -SiO₂-Struktur wie LiAlSi₂O₆ [Li70] isostrukturell. Die Kristallstrukturdaten sind der Tabelle B3/ Anh. B-I zu entnehmen. Silizium und Aluminium zeigen nun keine unterschiedlichen kristallographischen Positionen (AlO₄- und SiO₄-Schichten nicht mehr alternierend) und die Haupt- und Nebenkanäle sind in Hinsicht auf die Li-Besetzung (statistisch) identisch [XHB00]. Die Unordnung bedingt eine Achsentranslation mit $a/2$ und $c/2$ und den vollständigen Abbau der Überstrukturreflexe, zu dass eine mit dem Hochquarz vergleichbare Elementarzelle resultiert (a_d und c_d ; $a_d \approx a_0$, $c_d \approx c_0$). Darüber hinaus ist der Übergang zur ungeordneten Struktur nach Xu et al. [XHY99] mit einer Abflachung der gefaltet verknüpften Tetraederketten innerhalb der (001)-Schichtebenen verbunden, so dass eine "Ausdehnung" entlang der a -Achse und simultan eine "Kontraktion" der c -Achse hervorgerufen werden kann - $2a_d > a$, $2c_d < c$. Die Si-/Al-Koordinationstetraeder sind im Vergleich mit denen in der geordneten Struktur etwas kleiner und weniger verzerrt, d. h. näher zu Geometrie im Hochquarz. Die beschriebene Strukturvariante kann bei der Entglasung bzw. dem raschen Abkühlen einer Schmelze auftreten [BH67] [BH77], [XHY99]. Nach der Nomenklatur von Behruzi und Hahn ist sie dem Ordnungstyp I zu zuordnen.

Bei Raumtemperatur kann auch eine andere (meta)stabile Ordnungsvariante des β -Eukryptits vorliegen. Sie ist durch eine dem Hochquarz gegenüber verdoppelte c -Gitterkonstante und eine hochquarzähnliche a -Konstante charakterisiert (a' , c' mit $a' \approx a_d$ und $2c_d < c' < c$; die Angabe von Gitterkonstanten als a' , c' oder a_d , c_d bezieht sich nur auf diese Arbeit). Entsprechend der oben erläuterten Nomenklatur ist der teilgeordnete β -Eukryptit (geordnete Verteilung von Al- und Si-Atomen, statistische Verteilung von Li) als Typ II zu bezeichnen. Nach Behruzi und Hahn [BH77] wandelt sich das aus einem Glas auskristallisierte β -LiAlSiO₄ vom Typ I durch thermische Behandlung zwischen 600 und 1000 °C in den Typ II um (wobei der c -Parameter ansteigt). Schulz, Tscherry und Laves beschrieben [Sch74], [TL70], dass die strukturelle Ordnung vom Typ III unter einer stärkeren thermischen Belastung (mehrere Tage) irreversibel abgebaut werden kann. Neben der statistischen Li-Verteilung weisen die Autoren dabei auf eine mögliche Verminderung des Ordnungsgrades im Al/Si-Teilgitter.

2.1.2 Hochtemperaturform des β -Eukryptits

Mit steigender Temperatur wandelt sich der geordnete β -Eukryptit in eine Hochtemperaturphase reversibel um. In der Literatur werden stark abweichende Werte der Umwandlungstemperatur T_U zwischen 380 und ~ 500 °C angegeben [TL70], [PP73], [GH79].

Bis zu T_U verringern die a -Überstruktureflektive kontinuierlich ihre Intensität [ST72], die ab $T > T_U$ nicht mehr messbar sind. Dies deutet auf den Abbau der a -Achsenverdoppelung hin, was einer Fehlordnung der Li^+ -Ionen in den Strukturkanälen, wie oben berichtet wurde, zugeschrieben wird. Hierdurch werden die Haupt- und Nebenkanäle identisch. Die Ordnung im Si-/Al-Teilgitter bleibt dagegen erhalten. Strukturell gesehen ist der oben erläuterte Strukturtyp II der Hochtemperaturvariante des geordneten β -Eukryptits $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ verwandt, wobei für Typ II im Gegensatz zur Hochtemperaturform (s. Tab. B3/ Anh. B-I) keine verlässlichen Kristallstrukturdaten bekannt sind. Zum Verdeutlichen des Zusammenhangs zwischen den unterschiedlichen $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ -Ordnungsvarianten siehe die Abbildung 2.1.5, wo dies schematisch dargestellt ist.

Der qualitative Verlauf der temperaturbedingten Veränderungen der Metrik ist in einem Intervall von 298 \sim 1473 K wie folgt: eine starke Kontraktion entlang den Strukturkanälen (es gilt $2c_d < c' < c$) und eine schwache Zunahme senkrecht dazu (bis T_U : $a' > a$ und ab T_U : $a < 2a' \leq 2a_d$) [TSC72], [Sch74], [LJ00]. Dadurch ergibt sich, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient vom $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ -Einkristall parallel zu den Li-Ketten negativ ist und etwa im Beitrag doppelt so groß wie der positive Koeffizient senkrecht dazu (s. Absch. 2.2). Die unterschiedliche Ordnung der Li^+ -Ionen in der Hoch- und Tieftemperaturphase wurde von vielen Autoren als Ursache der Überstruktur bei RT sowie des negativen Ausdehnungskoeffizienten angegeben [GH79], [KS99]. Schulz nimmt an, dass die zunehmende Li-Besetzung der oktaedrisch koordinierten Zwischenpositionen in den Kanälen das anomale thermische Verhalten bei Temperatursteigerung verursachen kann ($^{\text{IV}}\text{Li-O}$ -Abstand ist kürzer als $^{\text{VI}}\text{Li-O}$, wonach 10 - 20 % des Li in VI-Koordination bei 1000 °C vorliegen soll) [Sch74]. Doch Tscherry und Laves [TL70] nahmen einen Umwandlungstypus an, der sowohl displazive Änderungen des Gerüsts einbezieht als auch Ordnungs-/Unordnungsphänomene von Li. Dies wurde durch die Untersuchungen von Xu et al. [XHY99] bestätigt. Allerdings behaupteten die Autoren gemeinsam die Teilbesetzungen der jeweils zweiten Tetraederlücke bereits in allen Kanälen der geordneten Struktur (auch bis zu T_U), was eine starke Gerüstverzerrung verursacht. Neutronenbeugungsdaten schlossen die Schulz'sche Annahme aus und wiesen auf eine beliebige Verteilung der Lithiumionen im

ungeordneten Zustand über alle tetraedrische Kanalpositionen in Kontrast zum geordneten Typ III hin [XHY99]. Der Autor stellt die Verkippung von einzelnen Tetraedern um die [100]-Richtung mit daraus folgender Abflachung der Tetraederschichten in den Mittelpunkt sämtlicher temperaturbedingten Metrikänderungen (s. oben). Dabei betrachtet er die durch Temperaturerhöhung erzeugte Li-Unordnung als eine Antriebskraft der Gerüstdeformation. Andererseits bewirkt eine beliebige Li-Verteilung in den Strukturkanälen eine Abnahme des Deformationsgrades der Si-, Al- Tetraeder. Allerdings ist der Beitrag zur Metrikveränderung durch die Verkettung von mehr oder weniger regulären Tetraedern im Gegensatz zur Tetraederverkippung geringer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Änderung der Struktur in Richtung größerer Unordnung grundsätzlich bei höheren Temperaturen zu beobachten ist. In dem Temperaturbereich der Umwandlung zwischen Tief- und Hochtemperaturphase wird in der Literatur eine zusätzliche Phase beschrieben, die durch das Auftreten paarweiser Satellitenreflexe um die a -Überstruktureflexe herum charakterisiert ist [GH79], [TS70]. Keiner der genannten Übergänge konnte mittels DTA beobachtet werden [GH79].

2.1.3 Polymorphie und Mischkristallphasen

Von LiAlSiO_4 existieren mehrere *polymorphe Modifikationen*. In der Natur kommt die dem Phenakit, $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$, isostrukturelle trigonale α -Form (Raumgruppe $R\bar{3}$; „Tiefeukryptit“) vor, wobei Li die Si-Plätze und Si und Al die Be-Plätze der Phenakit-Struktur besetzen [Win53], [Hes85]. Erhitzt man α - LiAlSiO_4 , so ist eine Phasenumwandlung in die hexagonale β -Form („Hocheukryptit“) oberhalb von 970 °C [RRO50] zu beobachten. Aus der Abbildung 2.1.4 wird deutlich, dass α - bei RT und β -Eukryptit bei hohen T stabil sind. Da die Umwandlung rekonstruktiv ist [Win53], kann die Rückumwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ nicht ohne weiteres stattfinden. Demzufolge tritt der Hocheukryptit auch bei RT auf. Eine monokline γ -Phase (Cristobalit-Typ, $P1a1$) findet man nach einer thermischer Belastung ab ca. 650 °C des unter Hydrothermalbedingungen synthetisierten Zeolithes Li-A(BW) [Nor90]. Die metastabile γ -Form wird bei ca. 1000 °C irreversibel in den β -Eukryptit umgewandelt. Zu erwähnen bleibt noch das Dehydratationsprodukt des Zeolithes Li-A(BW) (ca. 300 °C), das nach Norby und Fjellvag [NF92] ebenfalls als polymorphe δ -Eukryptit-Modifikation betrachtet werden kann. Möglicherweise kristallisiert δ - LiAlSiO_4 in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Außer den angegebenen Modifikationen wurde von Zhang et al. noch über eine neue Form berichtet, die unter hohem Druck entsteht [ZCP02]. Nach seinen

Angaben wird der β -Eukryptit bei einem Druck zwischen 0,83 und 1,12 GPa reversibel zur ε -Form transformiert, die ihrerseits zwischen 298 und 873 K stabil ist (bei $P = 2,2$ GPa und $T > 873$ K: $\varepsilon \rightarrow \alpha$ irreversibel).

Die Verwandtschaft der Struktur der Hochformen von $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ für $n = 2$ und $n = 4$ (β -Eukryptit bzw. -Spodumen) mit der des Quarzes [SS82] macht es verständlich, dass der SiO_2 -Gehalt variabel ist, d. h., dass im Phasendiagramm (s. Abb. 2.1.4) *Mischkristallgebiete* auftreten. Nach Nakagawa [NI72] geht der hexagonale Mischkristallbereich etwa bis zur molaren Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:10$ ($\text{Si}/\text{Al} = 5$). Die so genannten "Auffüllvarianten der β - SiO_2 -Struktur" [Bue54] besitzen allerdings verschiedene Regionen der thermodynamischen Stabilität und Metastabilität und lassen sich nicht unter gleich bleibenden Bedingungen (T , P) herstellen. In der Literatur wurde die Grenze des Stabilitätsbereiches vom β -Eukryptit-Mischkristall zu 1:1:3,2 bzw. 1:1:3,8 ($\text{Si}/\text{Al} = 1,6$ bzw. 1,9) angegeben [Ano64], [Saa61]. Die stabile Gleichgewichtsphase der danach folgenden Zusammensetzungen hat in ihrer Struktur eine andere Al-Si-Verteilung, man erhält tetragonale β -Spodumen-Mischkristalle. Außerdem besteht eine Tendenz, dass ein zunehmender SiO_2 -Gehalt in Analogie zur Änderung der Temperatur, wie oben erwähnt wurde, die Ordnung in den β -Eukryptit-Mischkristallen herabsetzt [Li68], [Li70], [Bea94], [XHB00].

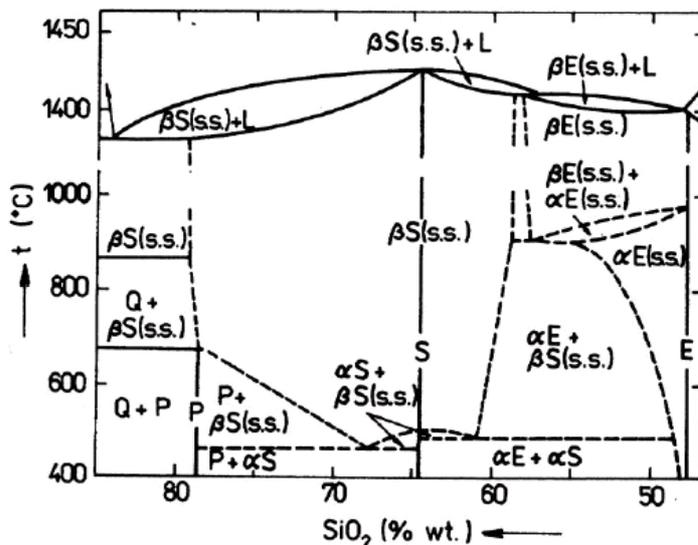


Abb. 2.1.4: Der Stabilitätsbereich des Eukryptits ([Bea94]).

Zum Abschluss des Abschnitts 2.1 ist der Zusammenhang zwischen den oben beschriebenen Phasen des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (u. a. Eukryptite je nach dem strukturellen Ordnungsgrad, Spodumen) zur Erläuterung ihrer Unterschiede in der Abbildung 2.1.5 schematisch dargestellt.

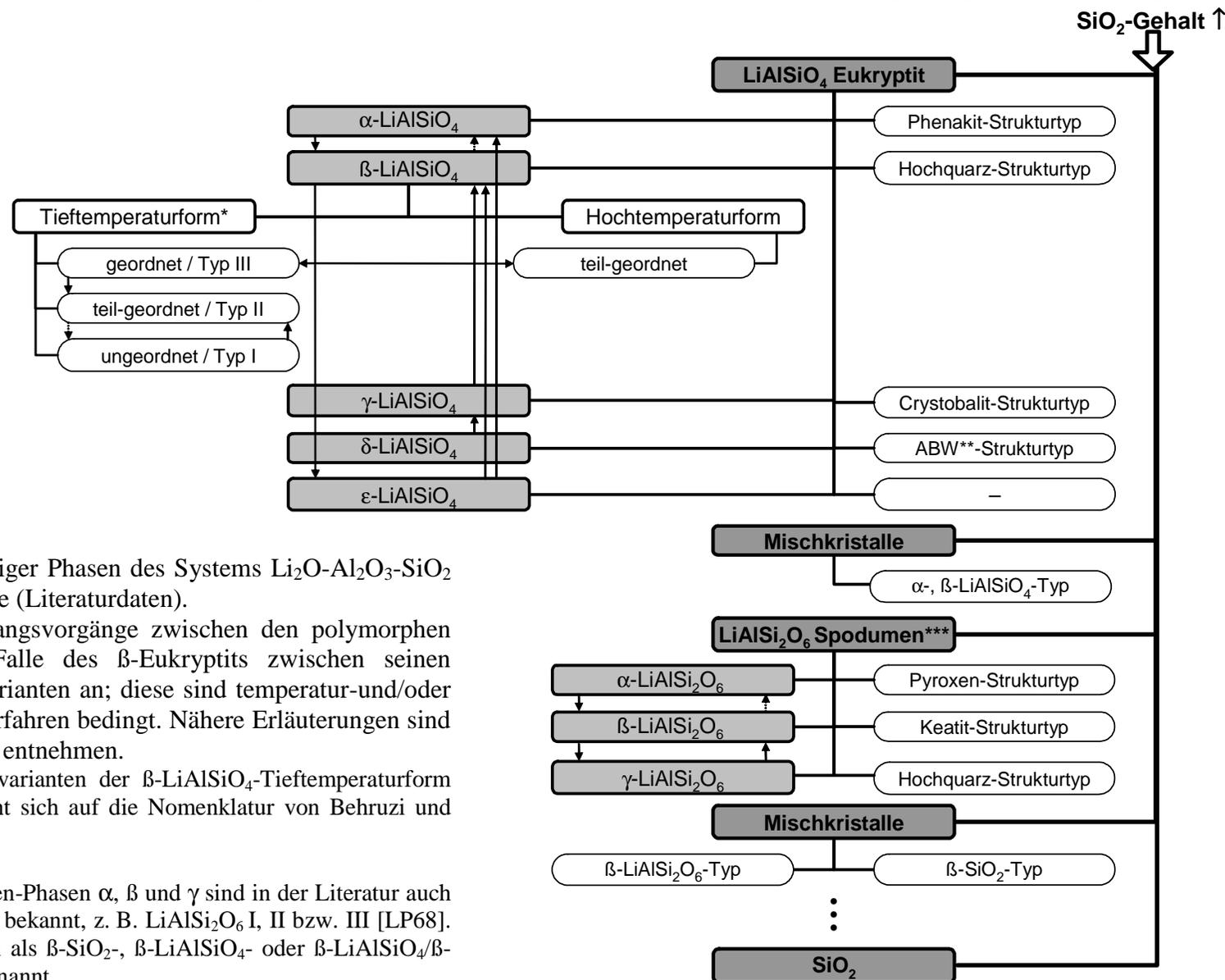


Abb. 2.1.5: Übersicht einiger Phasen des Systems Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ und ihrer Zusammenhänge (Literaturdaten).

Die Pfeile geben Übergangsvorgänge zwischen den polymorphen Phasen oder wie im Falle des β-Eukryptits zwischen seinen strukturellen Ordnungsvarianten an; diese sind temperatur-und/oder durch das Herstellungsverfahren bedingt. Nähere Erläuterungen sind dem Text (Absch. 2.1) zu entnehmen.

* Angabe der Strukturvarianten der β-LiAlSi₄-Tiefemperaturform als Typ I - III bezieht sich auf die Nomenklatur von Behruzi und Hahn [BH77];

** Zeolith;

*** Polymorphe Spodumen-Phasen α, β und γ sind in der Literatur auch unter anderen Namen bekannt, z. B. LiAlSi₂O₆ I, II bzw. III [LP68]. Der Letzte wird auch als β-SiO₂-, β-LiAlSiO₄- oder β-LiAlSiO₄/β-SiO₂-Mischkristall benannt.

2.2 Bekannte Syntheseverfahren des β -Eukryptits

Zur Darstellung des polykristallinen β -Eukryptits ist die Festkörpersynthese in der Literatur weit verbreitet [Sat90], [NKY92], [AA97]. Ein Hauptproblem herkömmlicher Festkörperreaktionen liegt darin, dass die Edukte (hauptsächlich in der Form der Hydroxide, Nitrate, Carbonate) meist Korngrößen im μm -Bereich besitzen und aufgrund der niedrigen Mobilität der einzelnen Spezies bei hohen Kalzinierungstemperaturen (1100 - 1300 °C) mehrere Stunden behandelt werden müssen, um ein phasenreines homogenes Produkt zu erhalten. Wegen der hohen Behandlungstemperaturen liegen die Keramiken danach nicht mehr nanokristallin vor. Daher wird bei der Darstellung der Hochleistungsoxidkeramik angestrebt, die Edukte mit einer auf atomarer bzw. molekularer Ebene möglichst homogenen Verteilung herzustellen, die dadurch höhere Sinteraktivitäten aufweisen und Energie- und Zeitaufwand absenken. Die bekanntesten Methoden auf diesem Gebiet im Falle des β -Eukryptits sind hydrothermale und Sol-Gel-Methoden. Großtechnisch findet letztgenanntes Verfahren insbesondere bei der Herstellung von aluminium- und/oder siliziumhaltigen Keramiken Anwendung.

Die Sol-Gel-Technik bietet gegenüber der festkörperchemischen Methode eine Reihe von Vorteilen. Außer niedrigeren Prozesstemperaturen kommen hinzu die erreichbare extreme Phasenreinheit der Produkte, deren Feinkristallinität und die Vielfalt an herstellbaren Stoffen und Strukturen. Generell wird beim Sol-Gel-Verfahren eine Vorläufersubstanz (Precursor) des jeweiligen Metalloxids in einem flüssigen Medium (Wasser oder organische Lösungsmittel) dispergiert. Dadurch entsteht ein so genanntes Lyosol (Dispersion fester Partikel in einem Größenbereich von 1 - 100 nm). Durch fortschreitende Hydrolyse und Kondensation bilden sich zunehmend die Polymerketten aus, deren Anzahl und Länge ansteigt, bis das Sol beim Erreichen des Stockpunkts zum so genannten Lyogel erstarrt. Wird dem Lyogel durch Evakuieren oder Erhitzen die Flüssigkeit entzogen, bildet sich das Xerogel aus, das sich insbesondere durch eine starke räumliche Vernetzung der einzelnen Strukturelemente auszeichnet. Mit diesem Vorgang ist eine weitere Verfestigung des Gels verbunden.

Große Beachtung in der Literatur betreffs der β -LiAlSiO₄-Synthese findet vor allem die Alkoholat-Sol-Gel-Methode. Bei einer Variante des Prozesses werden die Metallalkoholate als Edukte in einem organischen Lösungsmittel - in der Regel Alkohol - gelöst und erwärmt [AMS02], [STS91]. Im Anschluss daran erfolgt die Zugabe vorwiegend einer überstöchiometrischen Menge an Wasser. Die so erhaltene Mischung wird thermisch

und/oder im Vakuum gealtert, wodurch es zur Ausbildung eines Gels kommt. Der Reaktionsablauf ist in Abbildung 2.2.1 schematisch skizziert. Da die zugrunde liegenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen prinzipiell gleichzeitig ablaufen können, sind die einzelnen Reaktionspfade meist nicht unabhängig voneinander zu beschreiben. Allgemein wird angenommen, dass sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation nach einem Mechanismus der nukleophilen Substitution verlaufen. Im Fall der Hydrolyse kommt es zunächst zur partiellen Substitution einer OR- durch eine OH-Gruppe und damit unter der Abspaltung des korrespondierenden Alkohols ROH zur Bildung eines Monohydroxids $M(OR)_{n-1}(OH)$. Dieses Hydroxid kann nun weiter mit Wasser zum Di-, ... n-Hydroxid reagieren. Andererseits kann das Monohydroxid mit einer Alkohol- bzw. mit einer anderen bereits gebildeten Hydroxidgruppe Kondensationsreaktionen eingehen. Dabei kommt es zur Ausbildung von verbrückenden (M-O-M)-Bindungen und zur Eliminierung von Alkohol bzw. Wasser.

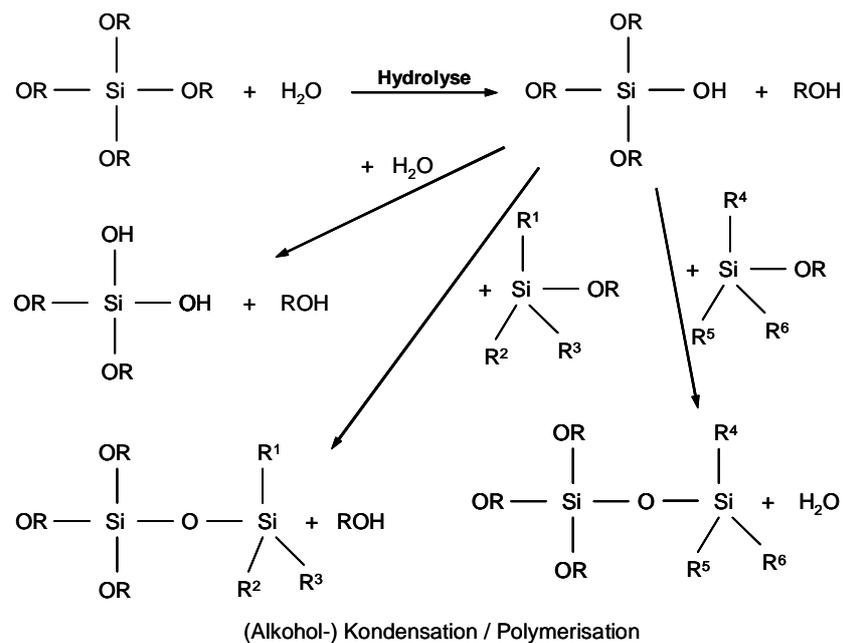


Abb. 2.2.1: Grundlegende Reaktionen beim Sol-Gel-Prozess (am Beispiel von einem Siliziumalkoxid). R: Alkylrest; $R^1 - R^6$: OH, OR

Die Nachteile, die eine industrielle Umsetzung dieses Herstellungswegs erschwert, sind dagegen hohe Kosten und die Luftempfindlichkeit der Metallalkoholate. Neben der reinen Alkoholat-Variante wird ebenso von einer Kombination der Metallalkoholate mit den anorganischen Salzen als Eduktmischung zur Synthese von β -LiAlSiO₄ ausgegangen [MLB93], [AMS02]. Man setzt dabei die Li^+ - und/oder Al^{3+} -Ionen meist in der Form von Nitraten, Carbonaten oder Chloriden ein (Si nur als organische Verbindung). Mehrere

Arbeiten bestätigen allerdings, dass nach dieser Vorgehensweise eine erfolgreiche Synthese (bezüglich der Phasenreinheit) nicht gewährleistet werden kann. Als Nebenprodukte fallen Silikate $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_2SiO_3 , Aluminate LiAlO_2 oder Oxide Al_2O_3 , SiO_2 an [VS89], [KIA90], [AMS02]. Ghosh et al. [GP97] publizierte eine neue Variante, nach der durch den Einsatz von wässrigen Li- und Al-Formiatlösungen zum einen die Bildung von zahlreichen Nebenphasen vermeiden werden könnte. Zum anderen ist der Kostenaufwand im Gegensatz zur Alkoholat-Synthese gering.

Die kommerziell erhältlichen und meist genutzten Si-haltigen Ausgangsstoffe sind Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS), die als Startverbindungen der Hydrolyse-/Kondensationsreaktionen dienen. Die Hydrolyse von TMOS ist gegenüber TEOS deutlich schneller. Die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses sowie die Struktur der Gel- und Xerogelprodukte lassen sich durch das Verhältnis von Wasser zu Metallalkoholat ebenso durch die Katalysatoren stark beeinflussen. Bei einem hohen Wassergehalt verläuft die Hydrolysebeschleunigung. Häufig wird eine Säure (z. B. HCl , H_2SO_4) im ersten Schritt zur bevorzugten Beschleunigung der Hydrolyse zugesetzt und dann im zweiten Reaktionsschritt eine Base (NaOH , KOH , NH_4OH), um die Ausbildung des Netzwerkes durch Kondensationsreaktionen zu katalysieren [Abd98]. Bei der säure-katalysierten Hydrolyse wird die Protonierung einer Alkoholatgruppe mit der anschließenden nukleophilen Substitution unter Anlagerung eines H_2O -Moleküls und Abspaltung eines Alkohol-Moleküls erfolgen [BS90] (s. Abb. 2.2.2). Man erhält durch einen Deprotonierungsschritt $(\text{RO})_3\text{SiOH}$ -Einheiten, die sofort zu Siloxanen $(\text{RO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OR})_3$ kondensieren. Die weitere Hydrolysegeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge und Vernetzung ab.

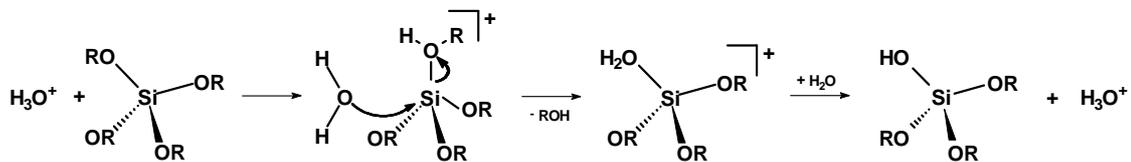


Abb. 2.2.2: Reaktionsschema der säure-katalysierten Hydrolyse

Die Hydrothermalsynthese, ausgehend von Zeolithen, ist eine alternative Herstellungsmethode für die Alumosilikate. Eine ganze Reihe der polymorphen Formen des LiAlSiO_4 können aus dem Zeolith Li-A(BW) durch thermische oder hydrothermale Umwandlung hergestellt werden [DD86], [Nor90], [NF92]. Je nach Syntheseablauf und -bedingungen bilden sich α - oder γ -Eukryptit (s. Absch. 2.1.3), die in die β -Modifikation wiederum hydrothermal bzw. nach einer thermischen Behandlung zwischen 800 und 1000 °C

überführt werden können. Die Verwendung des kristallinen Zeoliths als Edukt ermöglicht es, die β -Eukryptit-Produkte mit höherer Reinheit und besserer Kristallinität herzustellen. Da die Oberfläche des kristallinen Ausgangsmaterials klein im Vergleich zu amorphen Vorstufen ist, wird eine verminderte Keimbildung erhalten.

2.3 Zur thermischen Expansion im System $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Wird ein Kristall erwärmt, so erfährt er üblicherweise eine Längeänderung, die als Wärmedehnung oder thermische Dilatation bezeichnet wird. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α [HF84] ist definiert als:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \text{ und } \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2-1 \text{ bzw. } 2-2)$$

(l - Länge der Translationsperiode, V - Volumen), wobei $\alpha > 0$ einer Ausdehnung, $\alpha < 0$ einer Schrumpfung (negative Dilatation) entspricht. Bei einer linearen Abhängigkeit der Metrik von der Temperatur lässt sich ein so genannter mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient berechnen:

$$\alpha_{l(T_1, T_2)} = \frac{2}{l_1 + l_2} \cdot \frac{(l_2 - l_1)}{(T_2 - T_1)} \quad (2-3)$$

Struktureller Hintergrund der thermischen Expansion (in Bezug auf die Bindung) ist die anharmonische Form des interatomaren Potentials, und damit die Verlagerung des Schwerpunktes eines Atoms mit zunehmender Amplitude der thermischen Oszillation (das Potential ist in Abb. 2.3.1 gezeigt). Allgemein gilt, je steiler die Potentialkurve abläuft, d. h. je stärker die Bindung ist, desto geringer fällt die thermische Ausdehnung aus. Die Materialien mit kovalenter Bindung, die locker gepackt sind, lassen niedrigere Ausdehnungskoeffizienten als die ionisch gebundenen Substanzen erwarten. In den locker gepackten Verbindungen hingegen können sich auch Bindungswinkel mit zunehmender Temperatur ändern ohne dass die Bindungsabstände sich stark ändern.

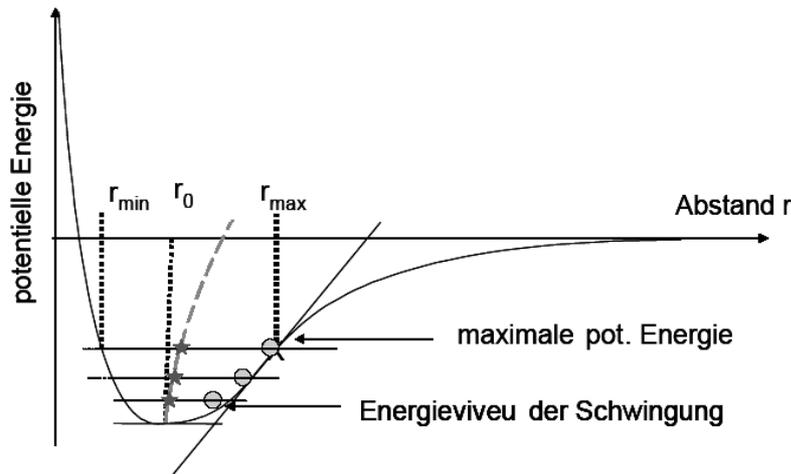


Abb. 2.3.1: Anharmonischer Potentialverlauf für ein Teilchen (im elektrostatischen Kraftfeld eines zweiten Teilchens) und seine mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei Erhöhung der Temperatur (als Sterne bezeichnet) [SS82].

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die thermische Ausdehnung eines Werkstoffes ferner durch Größen wie kristalliner Aufbau, Umwandlungsvorgänge oder magnetische Erscheinungen bestimmt wird. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder im unregelmäßigen Netzwerk des Kieselglases führen zwar Temperaturschwingungen durch, zwischen den Tetraedern kommt es aber nur zu geringer Wechselwirkung. Man beobachtet eine kleinere Volumenzunahme beim β -Cristobalit oder gar keine beim β -Quarz unter Temperaturerhöhung im Vergleich zu deren Tiefformen, wobei lediglich eine geringere Verschiebung der Atomlagen und Bindungswinkel beim $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang stattfindet (s. Abb. 2.3.2-links). Thermische Schwingung kann ebenso zur Ausprägung von negativen Ausdehnungskoeffizienten führen, vor allem wenn relative starre, kovalent gebundene Struktureinheiten miteinander verknüpft sind, so dass Schwingung ihre Verkippung erzeugt. Abbildung 2.3.2-rechts zeigt die mittleren Ausdehnungskoeffizienten von Verbindungen $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ mit konstantem Molverhältnis $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Im hexagonalen Mischkristallbereich (bis $n \approx 3,8$) findet man negative, im tetragonalen schon geringere positive Werte. In dem Zusammenhang ist interessant, dass manche Silikate sich als auxetische Materialien, d. h. Materialien mit negativer Querkontraktionszahl bei Einwirkung einer äußeren Kraft oder Spannung, auszeichnen. Kleine strukturellen Änderungen entscheiden über die Stoffeigenschaften: Tief-Cristobalit - auxetisch, β -Eukryptit - ein Material mit negativem Ausdehnungskoeffizient.

Die stark anisotrope und insgesamt negative thermische Ausdehnung des β -Eukryptits - $\alpha_a = 7,8(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_c = -17,5(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Sch74] - hat dank der technischen Einsatzmöglichkeiten reges Interesse in der Literatur gefunden. Die bevorzugte negative Dilatation in Richtung der c -Achse steht in Einklang mit den in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen strukturellen Wechselwirkungen. Es ergibt sich allerdings eine Abhängigkeit des thermischen

Verhaltens von strukturellem Zustand der β -LiAlSiO₄-Raumtemperaturphase: mit abnehmendem Grad der Si-/Al-Ordnung nimmt der Ausdehnungskoeffizient bis zu einem positiven Wert zu [Sch74], [XHY99]. Die Parallelität dieser Änderung zum oben erwähnten Effekt der Zunahme des SiO₂-Gehaltes zeigt an, dass beide Fälle eine ähnliche Wirkung auf das thermische Ausdehnungsverhalten haben und eine charakteristische Struktur-Eigenschaftsbeziehung aufweisen.

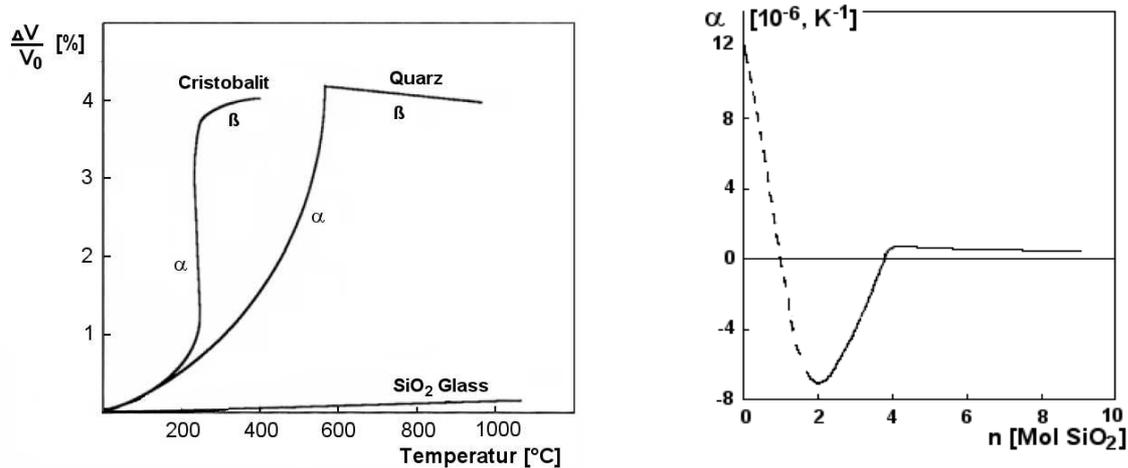


Abb. 2.3.2: Thermische Dehnung von SiO₂ (idealisiert): Glas, α -, β -Quarz und -Cristobalit (links) und lineare Ausdehnungskoeffizienten α_l (25/1200) von Li₂O·Al₂O₃·nSiO₂ (rechts); [SS82].

2.4 Ionenleitung in Festkörpern

Ein Körper zeigt dann eine elektrische Leitfähigkeit σ , wenn bewegliche Ladungsträger vorhanden sind. Keramische Stoffe enthalten normalerweise keine freien Elektronen, so dass ihre Leitfähigkeit um viele Größenordnungen niedriger ist als bei den Metallen. Für die restliche Leitfähigkeit sind diffundierende Ionen als Ladungsträger (z. B. O²⁻, F⁻, Li⁺, Ag⁺) verantwortlich. Im Prinzip sind alle Ionen, die das Gitter eines Festkörpers aufbauen, beweglich. Bei vielen Verbindungen vermögen sie aber nur bei höheren Temperaturen eine nennenswerte Strecke zurückzulegen. Beispielsweise ist die Diffusion von Zirkonium- und Eisenionen in einem keramischen Material trotz sehr hohen Temperaturen noch extrem langsam (σ ist dem Selbstdiffusionskoeffizient D proportional; darauf wird näher in Abschnitt 2.4.2 eingegangen). In Festkörperelektrolyten weist wenigstens eine Ionensorte hohe spezifische Leitfähigkeit bei der Arbeitstemperatur der Zelle gegenüber den praktisch „eingefrorenen“ Ionen auf, die das Untergitter für die schnelle Fortbewegung der mobilen Ionen aufspannen.

Als feste Ionenleiter bezeichnet man gewöhnlich Festkörper mit einer Leitfähigkeit von $10^{-10} \leq \sigma \leq 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ und als Superionenleiter solche mit $\sigma \geq 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (wie z. B. RbAg_4I_5 , $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ [KKY90]). Gute Ionenleiter genügen (mindestens teilweise) folgenden Bedingungen:

- es gibt Leerstellen oder große Zwischengitterplätze (grundsätzlich mindestens 50% der Ionenzahl N_{ion}) (s. unten);
- die Diffusionswege zeigen einen relativ flachen Potentialverlauf und sind möglichst stark verzweigt;
- Die Gegenionen (komplexe Anionen) können durch Bewegungen (Rotationen) die Diffusionswege öffnen;
- die Ionen sollen polarisierbar sein, damit die Ladungsverschiebungen verschmiert werden können.

Mit steigender Temperatur wächst die Ionenleitfähigkeit (Absch. 2.4.2). Dabei hat man beobachtet, dass sich neben ionischer Leitung eine elektronische Leitung (Ladungsträger: Elektronen, Defektelektronen) bemerkbar machen kann. Findet der Ionentransport unabhängig vom Transport der Elektronen statt, so lässt sich die Gesamtleitfähigkeit als die Summe der ionischen und elektronischen Anteile ausdrücken:

$$\sigma_{\text{gesamt}}(P, T) = \sigma_{\text{ion}}(P, T) + \sigma_e(P, T) = \sum_i \sigma_i(P, T) \quad (2-4)$$

Im Allgemeinen gibt es zusätzlich zwei Gründe für das Auftreten von elektronischer Leitung außer der Anregung durch hohe Temperaturen: Einbau von Fremdionen (oder Verunreinigungen) (z. B. $\text{N}^{5+} + \text{Al}^{3+}$ statt Si^{4+} in SiC) und Wertigkeitswechsel bei den nichtstöchiometrischen Verbindungen (oder Substitution mit heterovalenten Ionen) (z. B. $(\text{Fe}_{1-2x}^{3+} \text{Fe}_x^{2+} \text{Ti}_x^{4+})_2\text{O}_3$).

2.4.1 Fehlordnung in festen Elektrolyten und Wanderungsmechanismen

Die Möglichkeit der Ionenwanderung in festen Stoffen ergibt sich durch eine Fehlordnung, wobei folgende Fälle für die Leitfähigkeit von Interesse sind:

1. *Ionen auf Zwischengitterplätzen* befinden sich im idealen Gitter;
2. *Geladene Leerstellen* sind fehlende Ionen im idealen Gitter;
3. *Fremdionen* können auf Zwischengitterplätzen oder als Substituenten auftreten.
4. Einen wichtigen Sonderfall bilden Gitter, bei denen bei erhöhten Temperaturen die Anzahl der verfügbaren Gitterplätze größer ist als die Anzahl der vorhandenen beweglichen Ionen. Lediglich eine sehr geringere Fehlordnungsenergie reicht

dann aus, um den geordneten Zustand der beweglichen Ionen in eine *statistische Verteilung* über viele Gitterplätze umzuwandeln (z. B. in AgI [BG66]). Eine derartige Fehlordnung scheint in direkter Verbindung zu hohen Ionenleitfähigkeiten in Festkörpern zu stehen.

Neben diesen Fällen der Fehlordnung im Gitter können auch Übergangstypen auftreten, bei denen mehr als eine Art gleichzeitig vorliegt. Die Fehlordnung hängt oft eng zusammen mit *Abweichungen von der idealen Stöchiometrie* (Mischkristallbildung tritt in der Keramik häufig auf). Trotz der Tatsache, dass mögliche Stöchiometrieänderungen sich meistens in engen Grenzen halten, kann man feste Kristallverbindungen vom thermodynamischen Standpunkt als Mischphasen auffassen. Bei diesen Mischphasen können sich die chemischen Potentiale bzw. Gleichgewichtspartialdrücke der einzelnen Komponenten und damit wichtige Kristalleigenschaften wie z. B. die Ionenleitfähigkeit in weiten Grenzen ändern.

Die durch strukturelle Gitterfehlordnung bedingten Defekte (s. oben) sind nulldimensionale oder Punktfehler. Falls solche Defekte im thermischen Gleichgewicht sind, bezeichnet man sie auch als Eigenfehlordnung oder thermodynamische Fehlordnung. Die vier Grundtypen dieser Fehlordnung sind: Frenkel-Defekte (Kationenleerstelle und -zwischen-gitterplatz), Schottky-Defekte (Kationen- und Anionenleerstelle), Anti-Frenkel-Defekte (Anionenleerstelle und -zwischen-gitterplatz) und Anti-Schottky-Defekte (Kationen- oder Anionenzwischengitterplatz). Die Punktfehler sind abzugrenzen zu eindimensionalen Fehlern wie Stufen- oder Schraubenversetzungen, zweidimensionalen Fehlern wie Oberflächen- oder Korngrenzen und dreidimensionalen Fehlern wie Hohlräumen.

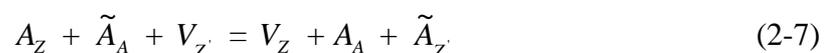
Auf drei elementare Sprungmechanismen soll bei der Betrachtung der Ionenwanderungen im Gitter eingegangen werden. Beim Leerstellen-Mechanismus hüpft ein reguläres Teilchen (A_A) in die Leerstelle und hinterlässt seinerseits einen freien Platz (V_A):



Im Fall der Wanderung von Zwischengitterteilchen sind zwei Mechanismen wesentlich: der Defekt springt direkt von einem Zwischengitterplatz in den nächsten nach der Reaktion:



oder er stößt ein benachbartes reguläres Teilchen \tilde{A} (kollinear oder nichtkollinear) in einen freien Zwischengitterplatz und rückt in dessen Position ein:



Es ist einleuchtend, dass bei großen Ionen in dichtgepackten Stoffen der zweite indirekte Zwischengitter-Mechanismus mit der geringeren Anregungsenergie verknüpft ist. Hier "führt"

sozusagen der Pfad über die günstigste reguläre Position, während im ersten Fall ein häufig sehr ungünstiger Weg zwischen benachbarten A-Teilchen beschritten werden muss.

2.4.2 Mikroskopische Betrachtung der Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ und der Selbstdiffusionskoeffizient D hängen über die Nernst-Einstein-Beziehung miteinander zusammen:

$$\sigma = \frac{Nz^2}{Vk_B T} \cdot D \quad (2-8)$$

Dabei ist V das Volumen des Systems, k_B die Boltzmann-Konstante und N die Zahl der beweglichen Ladungsträger (Ionen) mit der Ladung z . Somit ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit praktisch die des Diffusionskoeffizienten, der mit der steigenden Temperatur exponentiell ansteigt. Diffusion als Transporteigenschaft ist eine tensorielle Eigenschaft, nämlich ein Tensor 2. Stufe, der den Fluss von Atomen J mit den Konzentrationsgradienten $\partial C/\partial x$ verknüpft.

$$J_i = -D_{ij} \cdot (\partial C/\partial x)_j \quad (1. \text{ Fick'sches Gesetz}) \quad (2-9)$$

Fehlt ein Konzentrationsgradient im Material, beschreibt der Selbstdiffusionskoeffizient die Bewegung der Teilchen aufgrund von statischen Zufallsereignissen. Er lässt sich dabei mit den mikroskopischen Details der Teilchenbewegung über

$$D = \frac{X_0^2 \cdot \Gamma_0}{6} \quad (2-10)$$

bestimmen und ist proportional zur Ionenleitfähigkeit in der entsprechenden Richtung, wobei X_0 die mittlere Sprungdistanz und Γ_0 die Hüpftrate darstellen. Die letzte Größe ist ein Maß dafür, wie häufig ein Teilchen versucht seinen Platz zu verlassen. Im Anhang C-I sind weitere Details zur Betrachtung der Leitfähigkeit auf der mikroskopischen Ebene sowie die Ableitung der oben erwähnten Formeln dargestellt.

Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ (dazu s. auch Absch. 2.6 und Anh. C-I) kann dabei die Information über die Details solcher "Hüpfbewegungen" beim Ionentransport in kristallinen Festkörpern liefern. Bei Systemen mit unabhängigen Ionenbewegungen - zwischen den Richtungen aufeinander folgender Sprünge eines Ions besteht keine Korrelationen - ist die elektrische Leitfähigkeit reell und frequenzunabhängig („random-walk“-Systeme), solange die Frequenz klein ist gegenüber der inversen Flugdauer beim Sprung. In realen Ionenleitern findet man experimentell, dass die Leitfähigkeit mit der Frequenz ansteigt („dispersives Verhalten“). Eine Interpretationsmöglichkeit dieses Verhalten

stellt das von Funke entwickelte Sprungrelaxationsmodell [Fun93] dar. Dies besteht darin, dass ein einzelnes Ion auf seinem Gitterplatz ein effektives Potential spürt, das sich aus der Wechselwirkung mit dem aus den unbeweglichen Ionen aufgebauten Gitter und der Coulomb-Wechselwirkung mit anderen beweglichen Ionen („Käfigpotential“) zusammensetzt. Durch einen thermisch aktivierten Sprung zu der Zeit $t = 0$ kann ein Ion vom Platz A über die Potentialbarriere Δ zu einem benachbarten Platz B springen. Bei diesem Sprung entsteht ein Dipolmoment, das durch zwei konkurrierende Prozesse abgebaut werden kann: ein korrelierter Rücksprung von Platz B nach Platz A oder eine Umordnung von beweglichen Ionen in der Nachbarschaft des Zentralions, so dass Käfigpotential von Platz A nach Platz B nachrückt. Springt das Ion zurück, so wird der Hinsprung als erfolglos bezeichnet. Oder im Gegenteil wird der neue Platz B durch die veränderte Anordnung der Nachbarionen energetisch wieder sehr günstig für das Zentralion; der Hinsprung wird dann als erfolgreich bezeichnet. Die Frequenz kann als inverses Zeitfenster aufgefasst werden, in dem man die ionischen Hüpfprozesse abbildet. Je höher die Frequenz, desto kleiner ist das Zeitfenster, in dem man die mikroskopische Bewegung beobachtet (vgl. [Fun00]).

2.4.3 Kinetische Aspekte

Aus den Diffusionsvorgängen folgt daher, dass die schneller diffundierenden Kationen eine höhere elektrische Leitfähigkeit bewirken (positiv geladene Ionen sind i.a. klein, Anionen sind relativ groß). Dabei zeigen die mehrwertigen Ionen wie z. B. Mg^{2+} , Al^{3+} in Festkörpern bei Raumtemperatur meist deutlich geringere Ionenleitfähigkeit als einwertige Ionen. Dies ist eine Folge der höheren Aktivierungsenergien für die Ionenwanderung mehrwertiger Ionen im Festkörper. Der Grund hierfür liegt in den starken elektrostatischen Anziehungskräften, die zwischen den mehrwertigen Ionen mit ihrer hohen Ladungsdichte und dem Untergitter herrschen, in dem sie sich bewegen. Im Falle einwertiger beweglicher Ionen hingegen kann man einen deutlichen Zusammenhang zwischen der spezifischen ionischen Leitfähigkeit und dem Ionenradius beobachten.

Beide Fälle lassen sich exemplarisch an den Ionenleitfähigkeiten von dotiertem β - und β'' - Al_2O_3 zeigen. In Abbildung 2.4.1-links sind die spezifischen Ionenleitfähigkeiten als Funktion des Ionenradius R von M^+ und M^{n+} gegeben. Diese Abbildung verdeutlicht den Zusammenhang zwischen σ_{ion} und $R(M^+)$, der auch auf andere Leiter einwertiger Ionen übertragbar ist. Der steilere Anstieg der spezifischen Ionenleitfähigkeit mit der Temperatur (s. Abb. 2.4.1-rechts) aufgrund der höheren Aktivierungsenergie erlaubt den Einsatz von

Ionenleitern mit vergleichsweise schlechter σ_{ion} bei Raumtemperatur nur in Hochtemperaturbatterien. Hierbei ist ein wichtiger Parameter das chemische Stabilitätsfenster der festen Elektrolyten.

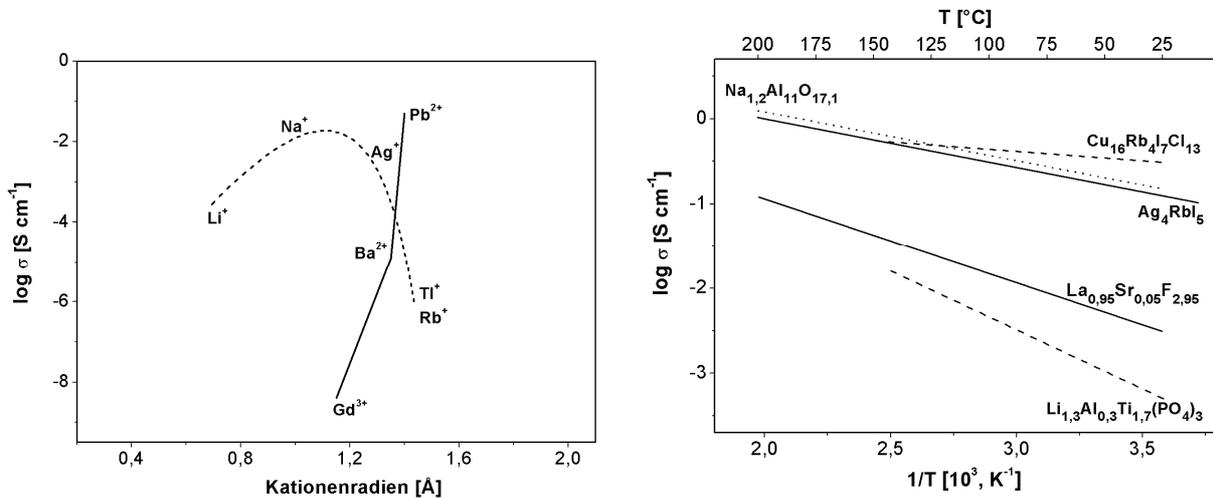


Abb. 2.4.1: Spezifische Ionenleitfähigkeit der β - und β'' -Al₂O₃-Einkristalle mit unterschiedlichen Dotierungen an M⁺ (Messung bei 25 °C) und Mⁿ⁺ (Messung bei 200 °C) (links) und Arrhenius-Abhängigkeit schneller Ionenleiter (rechts): Na⁺: Na_{1,2}Al₁₁O_{17,1}, Cu⁺: Cu₁₆Rb₄I₇Cl₁₃, Ag⁺: Ag₄RbI₅, F⁻: La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95} und Li⁺: Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃; [KKA90].

2.5 Aspekte der Röntgenpulverdiffraktometrie: Realbau- und Rietveld-Analyse

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) lassen sich zahlreiche Charakteristika kristalliner Substanzen gewinnen, von der Qualifizierung und Quantifizierung der in Festkörpern enthaltenen kristallinen Phasen, der Präzisionsbestimmung von deren Gitterkonstanten bis zur Strukturverfeinerung [Kri90]. Zusätzlich lassen sich Realbau- sowie Textureffekte charakterisieren. Die röntgenographische Analyse teilkristalliner Materialien erlaubt bei entsprechend aufbereiteten Proben die amorphen Anteile quantitativ zu bestimmen. Mittels XRPD-Aufnahmen von keramischen Werkstoffen können die während der Sinterung ablaufenden Prozesse wie z. B. die Bildung der Glasphase und Ausscheidung kristalliner Phasen erfolgreich verfolgt, und Schlussfolgerungen für die Prozessführung abgeleitet werden.

Eine Auswertung gemessener Röntgendiffraktogramme kann unter Einbeziehung vieler verschiedener Parameter und auch unterschiedlicher mathematischer Ansätze erfolgen. Es

sind unterschiedliche Auswertemethoden bekannt, deren Eignung durch die Proben und auch die Aussagewünsche des Anwenders bestimmt wird. *Whole powder pattern decomposition* (WPPD) ist eine Methode zur Datenauswertung, bei der eine Verfeinerung anhand des gesamten Röntgenpulverdiagramms zugrunde liegt. Ein Spezialfall der WPPD ist die *Rietveld-Methode* [Rie69], [You93]. Durch Anpassung der Gitterkonstanten und der Strukturparameter (Atomlagen, Temperaturfaktoren, Besetzung der Atompositionen), der Profilparameter von Reflexen (Halbwertsbreite, Asymmetrie, etc.) und anderer Parameter (Skalierungsfaktor, Texturkorrektur, etc.) werden die Intensitätswerte eines aus einem Ausgangsmodell berechneten Diffraktogramms in Übereinstimmung mit den gemessenen Daten gebracht:

$$I_c(2\theta_i) = I_b(2\theta_i) + \sum_k f_k(2\theta_i, B_k, \dots), \quad (2-11)$$

I_c - berechnete Intensität, I_b - Untergrundintensität und f_k - Intensitätsverteilung des k . Peaks. Der Vergleich aus berechneten und realen Daten kann einerseits zur Strukturverfeinerung, andererseits zur quantitativen Analyse genutzt werden. Gegenüber anderen Methoden besitzt die Rietveld-Methode den großen Vorteil, dass die Strukturen und die Mengenanteile mehrerer Phasen in einer Probe gleichzeitig, meist ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung über eine Referenzprobe, bestimmt werden können. Der Informationsgehalt jedes gemessenen Schritts des Diffraktogramms wird berücksichtigt. Eine Reflexzerlegung wie z. B. bei der Zweischrittmethode von Pawley [Paw81] ist nicht nötig, allerdings sind vernünftige Strukturmodelle für jede in der Probe vorhandene Phase unverzichtbar. Dabei werden normalerweise keine internen Standards verwendet, wie das bei den "klassischen" quantitativen XRD-Methoden [ZK95] der Fall ist. Problematisch können Textureffekte sein, die die Intensitätsverhältnisse von Röntgenreflexen verschieben können und dann oft Korrekturmodelle verwendet werden müssen.

Bei der Berechnung von Röntgendiffraktogrammen kommt die Schwierigkeit dazu, die deutlich mit 2θ variierenden Reflexprofile mit einer möglichst simplen Funktion zu beschreiben. Im Bereich kleiner Winkel wird die Profildfunktion besonders durch die instrumentellen Parameter des Diffraktometers kontrolliert. In diesem Bereich ist eine stark ausgeprägte Reflexasymmetrie vorhanden, die meist durch die axiale Divergenz verursacht wird. Im Bereich größerer 2θ -Werte wird das Profil stärker durch die spektrale Dispersion beeinflusst. Zur Beschreibung der Reflexprofile gibt es zwei wichtige Verfahren: die analytische Profilanpassung (klassische Methode) und die direkte Konvolution (Faltung). Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Verfahren liegt im Einsatz der apparativen Funktion (Gerätebeitrag) (vgl. [SSB05]).

Die Methode zur analytischen Profilanpassung vernachlässigt die instrumentellen Parameter des Diffraktometers und beschreibt den apparativen Effekt auf das Reflexprofil analytisch. Dem Verfahren liegt die mögliche kombinierte Anwendung von so genannten Profildfunktionen (Gauß-, Lorentz-, pseudo-Voigt-, Voigt-, Pearson VII-, oder modifizierte Lorentzfunktionen) und von speziellen asymmetrischen Funktionen (Rietveld, Howald, Finger-Cox-Jephcoat) zugrunde. Auch die Benutzung von gesplitteten Funktionen, die gleichzeitig die Asymmetrie beschreiben, ist möglich (z. B. split-Pearson VII). Man kann drei Typen von Parametern unterscheiden: Strukturparameter, Profilparameter und Untergrundbeschreibung. Die an einer beliebigen Position im Pulverdiffraktogramm berechnete Intensität $y_i(\text{calc})$ setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen:

$$y_i(\text{calc}) = y_i(\text{bgr}) + s \sum_k M_k \cdot P_k \cdot F_k^2 \cdot LP(2\theta_k) \cdot \Phi_k(2\theta_i - 2\theta_k), \quad (2-12)$$

$y_i(\text{bgr})$ - Wert des Untergrundes an der Stelle i ;

s - Skalierungsfaktor;

M_k - Flächenhäufigkeitsfaktor des k . Reflexes;

P_k - Korrekturfaktor zur Vorzugsorientierungsfunktion des k . Reflexes;

F_k^2 - Strukturfaktor des k . Reflexes;

$LP(2\theta_k)$ - Lorentz- und Polarisationskorrektur an der Position des k . Reflexes;

$\Phi_k(2\theta_i - 2\theta_k)$ - Profildfunktion des k . Reflexes an der Stelle i ;

k - Index über alle Reflexe, die zur Intensität an der Stelle i beitragen.

Zur Anpassung der berechneten an die beobachteten Intensitäten ($y(\text{calc})$ bzw. $y(\text{obs})$) ist die folgende Funktion nach der Methode der kleinsten Quadrate zu minimieren:

$$S = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \rightarrow \min, \quad (2-13)$$

w_i - Gewichtungsfaktor an der Stelle i (s. Anh. B-V).

Für die in dieser Arbeit mit der klassischen Pawley-Methode durchgeführten Verfeinerungen (Programm FormFit; s. Absch. 3.2.2.4) wurde als Profildfunktion eine split-pseudo-Voigt-Funktion (spV) angewendet. Daher wird diese etwas näher erläutert (dazu und bei der Definition der Realbauparameter vgl. [KHB00], [Hab01] und [WS03]). Die pseudo-Voigt-Funktion (pV) hat eine ähnliche Kurvenform wie die Voigt-Funktion, die ihrerseits eine Faltung einer Lorentz- und einer Gauß-Funktion ist:

$$I_{pV}(2\theta - 2\theta_0) = \eta \cdot I_L(2\theta - 2\theta_0) + (1 - \eta) \cdot I_G(2\theta - 2\theta_0), \quad (2-14)$$

$$I_L(2\theta - 2\theta_0) = I_0 \cdot \left[1 + 4 \cdot \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{B_{1/2}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{Lorentz-Funktion}) \quad \text{und} \quad (2-15)$$

$$I_G(2\theta - 2\theta_0) = I_0 \cdot \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{B_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (\text{Gau\ss-Funktion}), \quad (2-16)$$

mit η - Mischterm, $2\theta_0$ - Maximumslage, I_0 - Maximumsintensitat, $B_{1/2}$ - Halbwertsbreite. Mit der pseudo-Voigt-Funktion lässt sich ein Profil leicht beschreiben, dessen Form zwischen Lorentz- ($\eta=1$) und Gau\ss-Funktion ($\eta=0$) variiert. Die Winkelabhängigkeit der Profilform wird z. B. innerhalb eines Rontgenpulverdiffraktogramms wie folgt berechnet:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2(2\theta) + \eta_3(2\theta)^2 + \eta_4(2\theta)^3 \quad (2-17)$$

Der Einsatz der spV-Funktion erlaubt es, die Asymmetrie von Reflexprofilen zu beschreiben, weil diese für den rechten und linken Ast der Profildfunktion unterschiedliche Breite- und Formparameter verwendet:

$$I_{spV}(2\theta - 2\theta_0) = \eta_+ \cdot I_L(2\theta - 2\theta_0, B_+) + (1 - \eta_+) \cdot I_G(2\theta - 2\theta_0, B_+) \quad \text{für } (2\theta - 2\theta_0) \geq 0 \quad (2-18)$$

$$I_{spV}(2\theta - 2\theta_0) = \eta_- \cdot I_L(2\theta - 2\theta_0, B_-) + (1 - \eta_-) \cdot I_G(2\theta - 2\theta_0, B_-) \quad \text{für } (2\theta - 2\theta_0) < 0 \quad (2-19)$$

Die *direkte Konvolution* zur Beschreibung von Reflexprofilen beruht auf der Tatsache, dass die Intensitätsverteilung eines Diffraktogramms als eine mathematische Faltung aus dem Emissionsprofil (W), dem apparativen Beitrag (G) und einem probenspezifischen Beitrag (P) dargestellt werden kann:

$$y(\text{calc}) = (W \circ G) \circ P \quad (2-20)$$

Die Funktion $(W \circ G) = F$ ist gerätespezifisch [KA74]. Sie kann grundsätzlich mit Hilfe von zwei Verfahren ermittelt werden: empirisch und fundamental. Die empirische Methode bestimmt die Funktion F experimentell mit einem Standard. Anschließend wird sie mit probenspezifischen Funktionen P gefaltet, um die Probeneigenschaften wie Kristallitgro\ss e und Kristallgitterverzerrung zu berücksichtigen. Die Apparatfunktion wird nach der fundamentalen Methode aus physikalischen Parametern des Diffraktometers (Blendenbreiten, Wellenlangendivergenz, Winkel des primären und sekundären Sollerspalts, etc.) sowie u. a. linearen Absorptionskoeffizienten, Justierzustand von Probe und Diffraktometer berechnet und mit W gefaltet:

$$I(2\theta) = W \circ \underbrace{I_1(2\theta) \circ I_2(2\theta) \circ \dots \circ I_n(2\theta)}_G \quad (2-21)$$

Wie oben schon erläutert wurde, stellt jedes Beugungsdiagramm eine Überlagerung aus den apparativen Einflüssen des Gerätes und den physikalischen Einflüssen der Proben dar. Kristallitgro\ss e und Mikroverzerrungen - die in der Regel wichtigsten *Realbauparameter* einer kristallinen Probe - sind mit einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe verbunden und können daher ebenfalls mit Röntgenbeugung untersucht werden. Scherrer [Sch18] zeigte als erster, dass die volumengewichtete mittlere Säulenhöhe L_{vol} aus der Halbwertbreite über folgende

Gleichung bestimmt werden kann (unter Annahme, dass ein Kristall aus den auf Netzebenen senkrecht stehenden Säulen der Länge L aufgebaut ist):

$$\beta_S = \frac{k \cdot \lambda}{L_{\text{vol}} \cdot \cos \theta_0} \quad (2-22)$$

β_S ist dabei die größenabhängige Verbreiterung des Reflexes, θ_0 der Theta-Wert der Maximumintensität des Reflexes, k die Scherrerkonstante (für kubische Kristallite gleicher Größe, die in (h00) beugen, ist k 0,89). Für die in etwa sphärisch vorliegenden Kristallite wäre dann die relevante volumengewichtete mittlere Kugeldurchmesser D_{vol} als $4/3 \cdot L_{\text{vol}}$ berechenbar. Allerdings liegen die Kristallite fast nie in monomodaler Verteilung vor, dabei folgt die Größenverteilung $g(D)$ oft näherungsweise einer logarithmischen Normalverteilung:

$$g_{LN}(D) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \ln \sigma}} \cdot \frac{1}{D} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right)^2 \right], \quad (2-23)$$

D_0 - Median der log-Normalverteilung und σ - Maß für die Verteilungsbreite.

Die Mikroverzerrungen - lokale Verzerrungen des Gitters - zeigen dagegen eine andere Winkelabhängigkeit und sind bei sehr kleinen 2θ -Werten nicht so entscheidend. Die Ermittlung von ε_0 , ein Maß für die mittlere Mikroverzerrung, wurde von Stokes und Wilson (1944) gegeben zu:

$$\varepsilon_0 = \frac{\beta_V}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (2-24)$$

β_V ist die Halbwertsbreite der Verbreiterung durch die Mikroverzerrungen. Diese Mikroverzerrungen besitzen eine Verteilungsfunktion hinsichtlich der Stärke und der Reichweite ihrer Auswirkung. Die Verzerrungsverteilung ähnelt oft einer Gauß-Funktion, kann aber im Prinzip "beliebige" Formen annehmen. Wenn die Gleichungen (2-22) und (2-24) kombiniert werden und die apparative Breite b von der gemessenen Halbwertsbreite B eines Reflexes bei kleinen Winkeln linear abgezogen wird, ergibt sich folgende Gleichung für die gesamte physikalisch bedingte Linienverbreiterung als einfache Näherung:

$$(B - b) = \frac{\lambda}{L_{\text{vol}} \cdot \cos \theta} + 4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \tan \theta \quad (2-25)$$

2.6 Impedanzspektroskopie am Festkörper

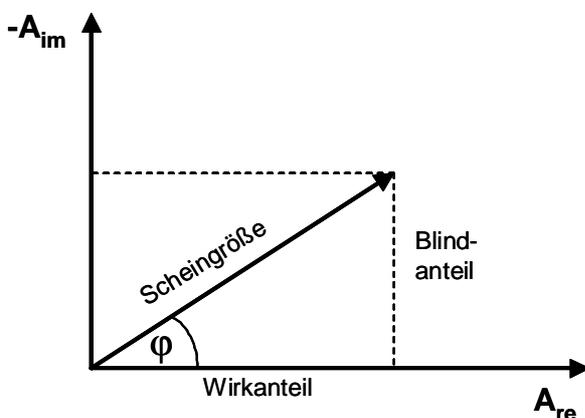
Die Impedanzspektroskopie (IS) ist in dieser Arbeit neben der Röntgenpulverdiffraktometrie ein zentraler Bestandteil der physikalischen Charakterisierung der synthetisierten Präparate. IS ist ein verbreitetes Verfahren aus der Grenzflächen- und Festkörperanalytik [Mai00]. Das Prinzip besteht darin, dass der komplexe elektrische Widerstand eines Elektroden-Leiter-Systems in einem weiten Bereich der Wechselspannungsfrequenzen (meist 1MHz - 1 mHz) gemessen und analysiert wird. Soll ein fester Leiter charakterisiert werden, so verwendet man meist zwei gleiche metallische Ableitungen. Im Folgenden wird besonders auf die IS von Festkörpern, v. a. Ionenleitern, eingegangen. Sämtliche impedanzspektroskopische Messungen sind vergleichsweise einfach durchzuführen und liefern detaillierte Ergebnisse über große Leitfähigkeitsbereiche. Aus den enthaltenen Größen können Rückschlüsse in Bezug auf die Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern und in Bezug auf die Transportmechanismen gezogen werden [Fun00].

Zunächst soll der Begriff *Impedanz* erläutert werden. Zur Darstellung, zur Berechnung und zum besseren Verständnis des Wechselstromkreises werden Wechselspannung, Wechselstrom und Widerstand als komplexe Größen in Form des Vektors in der Gauss'schen bzw. komplexen Zahlenebene dargestellt. Dies ist vorteilhaft, weil nach der Euler'schen Formel (2-27) die Exponentialfunktion mit den harmonischen Funktionen verknüpft ist.

$$A \cdot e^{i\varphi} = A \cdot (\cos\varphi + i \cdot \sin\varphi), \quad (2-27)$$

i ist die imaginäre Einheit, φ die Phase, $A \cdot \cos\varphi$ der Realteil (A_{re}) und $A \cdot \sin\varphi$ der Imaginärteil (A_{im}) von A . Für die Länge des Vektors $|A|$ und dessen Phase φ gegenüber der reellen Achse gilt:

$$|A|^2 = A_{re}^2 + A_{im}^2 \quad \text{und} \quad \tan\varphi = A_{re} / A_{im} \quad (2-28) \text{ bzw. } (2-29)$$



Da nur der Realteil eines Vektors physikalisch relevant ist, werden die elektrischen Größen wie Spannung, Strom, Widerstand und Leistung auch gemäß Abbildung 2.6.1 bezeichnet. Der Realteil ist der Wirkanteil, der Imaginärteil der Blindanteil einer Wechselstromgröße. Beide zusammen ergeben als komplexen Parameter die Scheingröße.

Abb. 2.6.1: Bezeichnung elektrischer Wechselstromgrößen in der komplexen Ebene.

Wird an eine elektrische Schaltung, die aus passiven linearen Bauelementen besteht, eine Wechselspannung

$$\underline{U} = U \cdot e^{i(\omega t + \varphi_u)} = U \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{i\varphi_u} \quad (2-30)$$

angelegt, fließt ein Wechselstrom

$$\underline{I} = I \cdot e^{i(\omega t + \varphi_j)} = I \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{i\varphi_j} \quad (2-31)$$

und tritt eine Phasenverschiebung zwischen der angelegten Spannung und dem resultierenden Stromfluss auf (ω ist die Kreisfrequenz $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, f die Frequenz, t die Zeit, $\varphi_u - \varphi_j$ ist die konstante Phasenverschiebung der Spannung und des Stroms). Durch Division der komplexen Spannung \underline{U} durch den komplexen Strom \underline{I} ergibt sich nach dem Ohm'schen Gesetz der komplexe Widerstand \underline{Z} zu:

$$\underline{Z} = \underline{Z}_R = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} = \left(\frac{U}{I} \right) \cdot e^{i(\varphi_u - \varphi_j)} = \left(\frac{U}{I} \right) \cdot e^{i(\varphi)}, \quad \varphi = \varphi_u - \varphi_j \quad (2-32)$$

Aus der Vektordarstellung von $\underline{Z} = Z_{re} + i \cdot Z_{im}$ (2-33)

ergeben sich Betrag $|Z|$, Phasenverschiebung φ (s. Gl. (2-28), (2-29)) sowie die Real- und Imaginärteile nach:

$$Z_{re} = |Z| \cdot \cos \varphi \quad \text{und} \quad Z_{im} = |Z| \cdot \sin \varphi \quad (2-34) \text{ bzw. } (2-35)$$

Die Impedanzen einer Spule Z_L mit der Induktivität L und eines Kondensators Z_C mit der Kapazität C mit rein imaginären Blindwiderständen sind eine Funktion der Kreisfrequenz ω

$$\frac{U_L}{I_L} = i \cdot \omega \cdot L = i \cdot \omega \cdot X_L = Z_L \quad \text{und} \quad (2-36)$$

$$\frac{U_C}{I_C} = - \frac{i}{\omega \cdot C} = - \frac{i}{\omega \cdot X_C} = Z_C \quad (2-37)$$

Die Impedanz eines Ohm'schen Widerstands ist frequenzunabhängig.

2.6.1 Auswertungsmethoden und Aussagekraft der Impedanzmessungen

2.6.1.1 Impedanzspektrum und Ersatzschaltbild

Zur Darstellung von \underline{Z} werden in der Regel zwei graphische Darstellungsarten verwendet, der sog. BODE-Plot, in dem $\log |Z|$ und φ gegen $\log \omega$ aufgetragen sind und Impedanz-Ortskurven, bei den der Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen wird (Nyquist-Plot, vgl. Abb. 2.6.2 - 2.6.4).

Das Gewicht und die Bedeutung der IS-Messungen liegen in der Interpretation der gemessenen Impedanzen des Festelektrolyten. Die Auswertung der Impedanzdaten kann

grundsätzlich über ein Ersatzschaltbild (ESB) erfolgen, das bei Anlegen einer Wechselspannung die gleiche Dispersion seiner Impedanz zeigt wie die Probe. Die Werte der ESB-Elemente können sowohl im Nyquist-Plot als auch im BODE-Plot bestimmt werden (beide enthalten die gleiche Information). Da die Datenbetrachtung in dieser Arbeit über die Ortskurven (Nyquist-Plot) erfolgte, wird im Weiteren lediglich auf den daraus ermittelten Auswertungsvorgang eingegangen. Die ESB-Methode setzt voraus, dass die elektrochemischen Teilprozesse durch ein Netzwerk passiver Schaltelemente, wie Ohm'sche Widerstände, Kondensatoren und Spulen, dargestellt werden können. Ziel der Auswertung der Impedanzdaten ist eine Übereinstimmung mit dem ESB, so dass die Kenngrößen ohne Anpassung aus den graphischen Darstellungen übernommen werden können. Es sei allerdings betont, dass unterschiedliche ESB nahezu identische Impedanzdaten liefern können. Wird kein ESB-Modell gefunden, das die vollständige Ortskurve glaubwürdig beschreibt, so lassen sich doch Aussagen über den Widerstand am "niederfrequenten Schnittpunkt" (s. unten) oder über Kapazitäten treffen (Tab. 2.6.1).

Kapazität [F]	Mögliche Interpretation
10^{-12}	Volumen der Hauptphase
$10^{-12} - 10^{-8}$	Korngrenze (Absch. 2.6.2)
$10^{-9} - 10^{-7}$	Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht
$10^{-7} - 10^{-5}$	Grenzschicht Elektrode/Probe
10^{-4}	Elektrochemische Reaktion

Tab. 2.6.1: Überblick über die Kapazitätswerte und deren Interpretation.

Ein Idealfall ist eine elektrisch leitende Probe, die sich zwischen zwei nicht blockierenden Elektroden¹⁾ befindet. Dies lässt sich durch die Parallelschaltung eines Ohm'schen Widerstandes (Probenwiderstand, R_b) und einer Kapazität (geometrische Kapazität²⁾, C_b) beschreiben (s. Abb. 2.6.2).

¹⁾ nicht blockierende Elektroden, d. h. der Durchtritt der Ladungsträger in die Elektrode sei ohne Widerstand möglich, so dass sich keine Elektrodenpolarisation aufbauen kann.

²⁾ $C_b = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot (A/d)$ (2-38), wobei ϵ_r - relative Dielektrizitätskonstante der Probe, ϵ_0 - Dielektrizitätskonstante des Vakuums, d - Dicke der Probe, A - Querschnittsfläche.

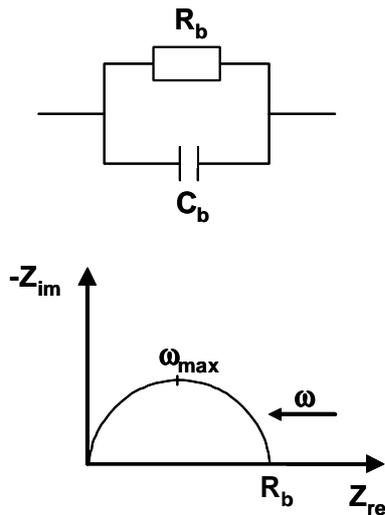


Abb. 2.6.2: ESB eines idealen festen Ionenleiters. Im Anhang C-II sind Beispiele von elementaren Impedanz-Ortskurven (Nyquist-Plot) für die verschiedenen Systemfunktionen und Elektrodenarten (blockierende und nicht blockierende) sowie zugehörige Schaltkreise detailliert dargestellt.

In einem Nyquist-Plot nimmt die Frequenz von rechts nach links zu.

In der Praxis sind solche Idealfälle jedoch selten realisiert. Vielmehr haben Grenzflächen- (Elektrode/Probe) oder Elektrodenvorgänge (z. B. bei selektiv ionisch/elektronisch blockierenden Elektroden) einen entscheidenden Einfluss auf die Frequenzabhängigkeit der Impedanz beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes. Dies lässt sich unter Verwendung geläufiger Bauteile R, C, L schwierig nachbilden. Man behilft sich häufig dabei mit zwei empirischen Bauteilen im ESB, das konstante Phasenelement CPE (constant phase element) und die so genannte Warburg-Impedanz W (distributed element). Boukamp [Bou88] führte CPE als ein sehr allgemein auf die Diffusion bezogenes Element ein. Man stößt häufig auf es bei der Festkörperelektrochemie, obwohl ihm noch keine generelle physikalische Interpretation gegeben wird. Das Verhalten dieses Elementes wurde der Inhomogenität der Grenzflächen zugeschrieben. In [Mac87] wurde CPE auch z. B. auf Ecken, Kanten und Stufen an Grenzflächen zwischen Probe und Kontakt, zurückgeführt. Analytisch lässt sich das CPE-Element beschreiben als:

$$\underline{Z}_{CPE}: Q = V_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n} = V_0 \cdot \omega^{-n} \cdot [\cos(n\pi/2) + i \cdot \sin(n\pi/2)], \quad (2-39)$$

wobei die Parameter V_0 und n frequenzunabhängige Konstanten sind. Der von der Frequenz unabhängige Phasenwinkel φ beträgt:

$$\varphi = \frac{V_0 \cdot \omega^{-n} \cdot \sin(n\pi/2)}{V_0 \cdot \omega^{-n} \cdot \cos(n\pi/2)} = \frac{n\pi}{2} \quad (2-40)$$

Das CPE geht:

- für $n = 1$ und $V_0 = 1/C$ in eine ideale Kapazität,
- für $n = 0$ und $V_0 = R$ in einen idealen Ohm'schen Widerstand,
- für $n = -1$ und $V_0 = L$ in eine ideale Induktivität über.
- für $n = 0,5$ erhält man die Warburg-Impedanz:

$$\underline{Z}_W = V_0 \cdot \left(\sqrt{\frac{\omega}{2}} + i \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2}} \right) \quad (2-41)$$

($\omega \sim \tau_w^{-1} = (R_W \cdot C_W)^{-1}$, τ ist die Relaxationszeit). Dabei sind Imaginär- und Realteile bis auf das Vorzeichen gleich groß. Dies resultiert in den charakteristischen 45°-Neigungswinkel in der Ortsauftragung. In Abbildung 2.6.3 ist ein vereinfachtes Modell schematisiert. Tritt der Stofftransport (Diffusion) in die Arbeitselektrode auf, äußert sich die Diffusionsimpedanz (\underline{Z}_W ; kann durch eine Serienschaltung eines Diffusionswiderstand und einer Diffusionskapazität wiedergegeben werden) für sehr kleine Frequenzen in einem Halbkreis in der \underline{Z} -Ebene. Allerdings ist in der Regel nur der rechte Teil des Halbkreises zu beobachten. Im Frequenzbereich des linken Teils ergibt sich eine Gerade mit der Steigerung 1.

Im Anhang C-II sind weitere möglich auftretende Störeffekte, die Impedanz-Ortskurven und dementsprechend Ersatzschaltbilder beeinflussenden können, beschrieben.

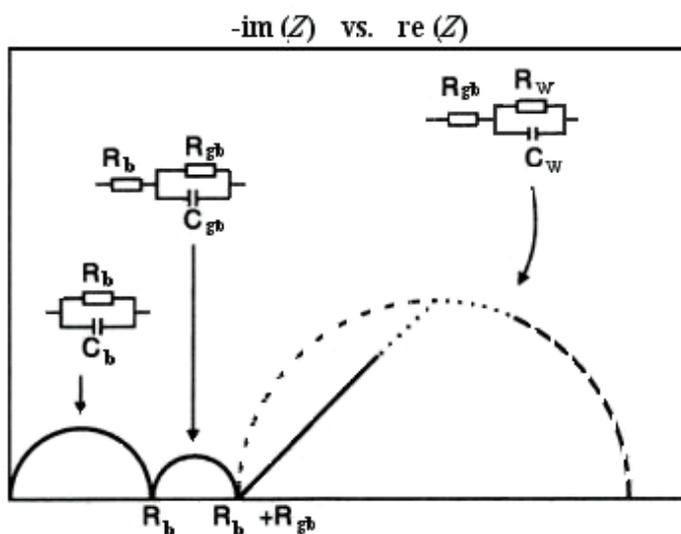


Abb. 2.6.3: Impedanzspektrum und genähertes Ersatzschaltbild einer Messzelle mit blockierenden Elektroden. Die Vereinfachungen gelten für die entsprechenden Frequenzbereiche [Mai84].

Der $R_{gb}C_{gb}$ -Schaltkreis wird in Abschnitt 2.6.2 erläutert.

2.6.1.2 Aktivierungsenergie

Nach Abschnitt 2.4.2 kann die Beziehung zwischen der ionischen Leitfähigkeit und der absoluten Temperatur T entweder über die Diffusion D oder die Beweglichkeit u hergeleitet werden. Geht man davon aus, dass die Temperaturabhängigkeit dieser Größen dem Arrheniusgesetz folgt, so erhält man

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2-42)$$

$$u = u_0 \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{kT}\right) \quad (2-43)$$

D und u sind verknüpft durch

$$D = \left(\frac{kT}{zq} \right) \cdot u, \quad (2-44)$$

z ist die Ladungszahl und q die Elementarladung. Da die ionische Leitfähigkeit zum Produkt aus Konzentration c und Beweglichkeit u proportional ist ($\sigma \sim c \cdot u$) und man als Folge der Beziehung (2-44) ein zusätzliches T erhält, ergeben sich daher nach Arrhenius die folgenden zwei Beziehungen für den thermisch aktivierten Prozess der Ionenleitfähigkeit:

$$\sigma_{ion} \cdot T = (\sigma T)_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2-45)$$

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2-46)$$

mit den Vorfaktoren $(\sigma T)_0$ und σ_0 .

Aufgrund der Einfachheit findet man häufiger σ_{ion} über $1/T$ Darstellungen als $\sigma_{ion} \cdot T$ über $1/T$ Darstellungen. Die Differenz zwischen beiden Darstellungen ist jedoch vernachlässigbar, wenn die Aktivierungsenergie E_a in der Größenordnung von 1 eV und T in der Größenordnung von einigen 100 K liegen. Differenziert man nämlich den Logarithmus von Gl. (2-45), so erhält man

$$\frac{d \ln(\sigma_{ion} \cdot T)}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln \sigma_{ion}}{d \frac{1}{T}} - T = \frac{E_a}{k} \quad (2-47)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit des Widerstands (ermittelt aus dem "niederfrequenten Schnittpunkt" der Impedanz-Ortkurven mit der Abszisse³⁾ oder aus einem Ersatzschaltbild) lässt sich anhand der Arrhenius-Austragung von $\ln(\sigma_{ion})$ gegen $1/T$ die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit berechnen (aus der Steigung der Gerade) [Wed82].

³⁾ Die Beziehung zwischen σ_{ion} und R genügt der Gleichung $\sigma_{ion} = (1/R) \cdot (d/A)$ (2-48) (d und A stehen für Dicke bzw. Querschnittsfläche der Probe). Einen Näherungswert für R erhält man, indem R an der Stelle aus der Impedanz-Ortskurve abgelesen wird, wo der Imaginärteil der Impedanz (nahe) gleich Null ist.

2.6.2 Besonderheiten der Impedanzanalyse an polykristallinen Materialien

Bei polykristallinen Festkörperelektrolyten können mehrere hintereinander liegende Halbkreise auftreten, die sich üblicherweise durch in Reihe geschaltete RC-Glieder beschreiben lassen. Nach [Mac87] können bis zu 5 Kreise je nach den ablaufenden elektrochemischen Prozessen beobachtet werden. Am häufigsten sind zwei oder drei Halbkreise in der Impedanz-Ortskurve vorhanden (Abb. 2.6.4), die (mit abnehmender Frequenz - nach rechts) dem Widerstand im Korninneren (R_b), an Korngrenzen (R_{gb}) und an der Grenzfläche Elektrode-Probe zugeschrieben werden können [BSH88].

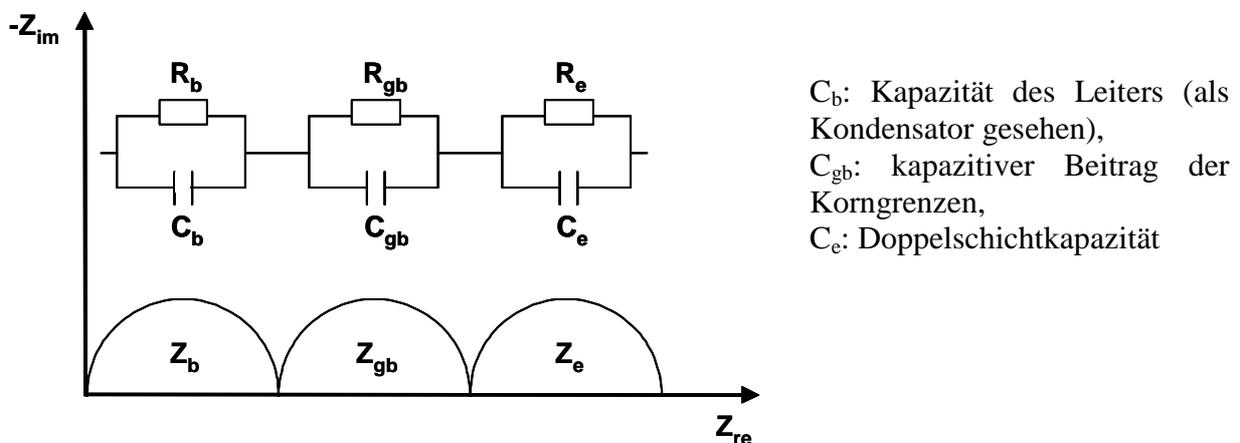


Abb. 2.6.4: Nyquist-Plot (unten) und zugehöriges ESB (oben) eines polykristallinen Festelektrolyten (idealisiert).

In realen Nyquist-Plots sind die einzelnen RC-Halbkreise des ESB einer Probe häufig teilweise überlagert oder sogar nicht getrennt. Im Falle des simplen RC-Parallelkreises, der das Volumenverhalten beschreibt (vgl. Abb. 2.6.2), nach Gl. (2-32), (2-33), (2-37) resultiert:

$$\begin{aligned} \underline{Z} &= \frac{\underline{Z}_R \cdot \underline{Z}_C}{\underline{Z}_R + \underline{Z}_C} = \left(\frac{1}{R} + i \cdot \omega \cdot C \right)^{-1} = \\ &= \frac{R}{1 + (\omega^2 \cdot \tau^2)} + i \cdot \left(-\frac{R \cdot \omega \cdot \tau}{1 + (\omega^2 \cdot \tau^2)} \right) = re(Z) + i \cdot im(Z) \end{aligned} \quad (2-49)$$

Sind Korngrenzen-Effekte vorhanden, erhält man nur bei genügender Unterschiedlichkeit in den Relaxationszeiten τ [Wed82] und damit in den ω_{\max} -Werten zwei hintereinander gefügte Halbkreise: für sehr hohe Frequenzen ist $\underline{Z}(\omega \sim \tau_b^{-1} \gg \tau_{gb}^{-1}) = \underline{Z}_b$ (C_{gb} völlig durchlässig), für kleine Frequenzen gilt $\underline{Z}(\omega \sim \tau_{gb}^{-1} \ll \tau_b^{-1}) = R_b + \underline{Z}_{gb}$ (der Volumenkapazität blockiert).

Darüber hinaus zeigen die polykristallinen Proben eine anomale Dispersion, die nicht mit herkömmlichen Elementen wie Ohm'schen Widerständen und Kapazitäten simuliert werden kann. Abweichungen von den idealisierten Betrachtungen führen generell zu Deformationen der idealen Halbkreise, welche man in vielen Fällen durch Verlegen des Halbkreismitelpunktes unter die Realteilachse annähern kann (Abb. 2.6.5) [Mac87]. Die Ursache für solches Verhalten ist in der räumlichen Ausdehnung von "Defekten" in Materialien zu suchen:

- Innerhalb der einzelnen Kristallite treten Konzentrationsunterschiede auf. Da sich bestimmte Elemente und Fehlstellen an der Oberfläche anreichern (Segregation), unterscheidet sich die Leitfähigkeit im Phaseninneren und an der Grenzfläche;
- An den Korngrenzen können sich Sekundärphasen abscheiden (Gläser, kristalline Fremdphasen) oder es treten Hohlräume (Poren) auf;
- Bei nicht isotropen Ionenleitern ist der Ionenübergang zwischen nicht gleich orientierten Kristalliten gehemmt;
- Bei Existenz verschieden beweglicher Ionen treten Fehlstellen auf, die in ihrer Umgebung unterschiedliche Coulomb-Felder bewirken.

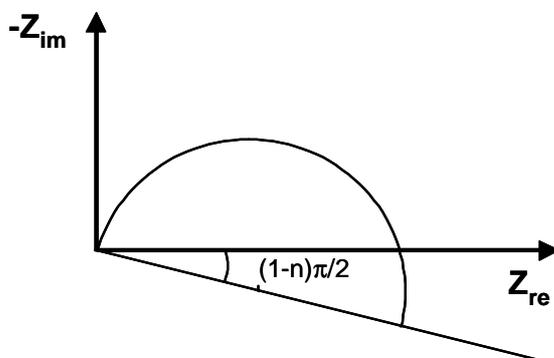


Abb. 2.6.5: Impedanz-Ortskurve mit Mittelpunkt unterhalb der Abszisse.

Natürlich nehmen die Impedanzspektren auch ein abgeflachtes Verhalten an, wenn sich einzelne Halbkreise überlagern, wie dies insbesondere bei inhomogenen und heterogenen Proben der Fall sein kann (Verteilung von Relaxationszeiten; s. oben) [Mai00]. Zur Beschreibung der Absenkung des Halbkreises wird das "künstliche" CP-Element (Verlustkapazität) am häufigsten eingeführt [Mac87], [HM86], das die räumliche Ausdehnung des Systems bzw. die kontinuierlich sich ändernde Leitfähigkeit und Kapazität zwischen Phaseninneren und Kristallitoberfläche simuliert (Absch. 2.6.1.1). Im Gegensatz dazu ist ein elektrisches Bauteil wie R, L oder C lediglich auf einen Punkt konzentriert.

Unter Anwendung "künstlicher" Elemente lassen sich die anomalen Ortskurven mit einer geringeren Anzahl der ESB-Parameter recht einfach nachbilden, was als ein großer Vorteil gegenüber geläufigen elektrischen Bauteilen anzusehen ist. Wird eine hohe Parameteranzahl (>10) angenommen, maskiert sie andere Fehlerquellen und kann demzufolge zu einer nicht signifikanten ESB-Simulation führen. In der Literatur sind weitere empirische Bauteile beschrieben [Mac87], [Fun93], [Mai00], die man äußerst selten verwendet und folglich im Rahmen der Arbeit nicht betrachtet werden.

3 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel werden experimentelle Aspekte der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Hierbei werden die Produktdarstellung und angewandte Analysemethoden sowie entsprechende Messtechniken erläutert. Mit deren Hilfe wurden verschiedene Probenreihen charakterisiert, die sich in ihrem Herstellungsverfahren und ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden.

3.1 Herstellungsmethoden

3.1.1 Nasschemische Synthese

Nachfolgend werden die in der Arbeit durchgeführten nasschemischen Synthesen, die im Allgemeinen einer Sol-Gel-Synthesetechnik (s. Absch. 2.2) zuzuordnen sind, beschrieben. Hierbei ist zunächst ein Lyogel als Vorstufe zu synthetisieren, das schließlich durch Pyrolyse in ein Xerogel und danach in den gewünschten polykristallinen β -Eukryptit überführt werden kann. Anzustreben ist eine hohe Homogenität des Lyogels (auf atomarer bzw. molekularer Ebene), was eine schnellere Ausbildung des phasenreinen Zielproduktes beim Pyrolysevorgang fördern kann.

Die ersten zwei Methoden - Sol-Gel-Methoden Variante 1 und 2 genannt - sind schon in der Literatur bekannt (Absch. 2.2). Jedoch wurden die einzelnen Syntheseschritte und/oder -parameter in der Arbeit variiert und deren Auswirkung untersucht. Die in den Abschnitten 3.1.1.2 und 3.1.1.3 vorgestellten Acetat- und Citrat-Methoden wurden in der Literatur betreffs der Herstellung des β -Eukryptits noch nicht beschrieben. Sie werden größtenteils für die Herstellung von Perowskiten verwendet [UKY98], [Mül03]. Hier wurden die Verfahren gezielt auf die β -Eukryptit-Darstellung optimiert und eingesetzt.

In der Tabelle A1/ Anh. A findet man eine Übersicht der im Rahmen der Arbeit verwendeten Synthesevarianten zur Herstellung von dotierten und undotierten Präparaten.

3.1.1.1 Sol-Gel-Methoden

Die durchgeführten Sol-Gel-Synthesen zur Darstellung von keramischem β -Eukryptit lassen sich in zwei unterschiedlichen Varianten einteilen.

- Ein polymerisiertes Gel wurde aus einer Mischung von organischen Verbindungen, und zwar wässrige Li-, Al-Formiatlösungen und Si-Alkoholat (Tetraethylorthosilikat (TEOS)), durch Hydrolyse mit einem großen Wasserüberschuss und nachfolgender Polykondensationsreaktion erhalten. Im Weiteren wird dies als SGV1 (Sol-Gel-Methode Variante 1) bezeichnet. Die Methode ist vergleichbar mit dem Verfahren nach Ghosh et al. (s. Abschn. 2.2; [GP97], [GP01]). Aufgrund der Unvollständigkeit der Ergebnisse (von den Autoren wurden die Untersuchungsdaten nur zu einem engen Kalzinierungsbereich sowie keine Angaben zur endgültigen Ausbeute vom β -Eukryptit berichtet) wurden eigene Versuche für dieses „wässrige“ Sol-Gel-Verfahren durchgeführt. Um die in Abschnitt 2.2 geschilderte Problematik zu lösen, wurde hier jedoch eine weit überstöchiometrische Menge an Wasser eingesetzt ($n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS}) \approx 300:1$), um zunächst die Monomerbausteine vollständig zu hydrolysieren. Die Kondensation der hydrolysierten Spezies erfolgt in einem weiteren Schritt. Darüber hinaus wurde eine höhere Synthesetemperatur eingesetzt, was eine langsame Hydrolyse von TEOS bewirken bzw. das Gelieren der Reaktionslösung beschleunigen soll.
- Mit der Alkoholat-Sol-Gel-Methode wurde eine Steuerung der Hydrolyse über eine kontrollierte Wasserzugabe zu einer Metallalkoholat-Lösung erreicht, in der entsprechende Metallalkoholate (Lithiummethylat (LM), Aluminium-*sek*-butylat (ASB) und Tetramethylorthosilikat (TMOS)) in einem organischen Lösungsmittel gelöst wurden. Die Polymerisationsreaktion der hydrolysierten Metallalkoholate führt nun zur dreidimensionalen Vernetzung des gesamten Systems (Sol-Gel-Methode Variante 2, SGV2). Nach Literaturangaben werden häufig diejenigen Lösungsmittel bei einer Alkoholat-Synthese verwendet, die den Organikrest der Metallalkoholate darstellen [YSY91], [AMS02]. Dadurch soll eine gute Löslichkeit der Ausgangsstoffe erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dagegen eine (LM, ASB, TMOS)/Methanol-Mischung eingesetzt, um eine bessere Homogenität der gesamten Reaktionslösung zu erreichen. Da die zur Synthese gewählten Me-Alkoholate schnell hydrolysierbar sind, könnte eine weit überstöchiometrische Wasserzugabe von Nachteil sein. Deshalb wurde eine im Vergleich mit SGV1 nur leicht überstöchiometrische H_2O -Menge angewendet (s. unten). Somit wird untersucht, inwieweit sich die Parameter wie das eingesetzte

Lösungsmittel und der Wassergehalt auf verschiedenen Stadien dieser Synthese auswirken.

Sol-Gel-Methode Variante 1

Lithiumcarbonat ($\geq 99\%$, Assay) wurde in 50%-iger Ameisensäure gelöst und durch Zugabe von destilliertem Wasser zu 10%-iger Lithiumformiat-Lösung verdünnt. Frisch ausgefälltes Aluminiumhydroxid wurde aus wässriger Lösung von $\text{Al}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Merck) bei tropfenweiser Zugabe von natriumkarbonatfreiem Ammoniak erhalten. Nach Abdekantieren wurde das amorphe gelartige Hydroxid mit entionisiertem Wasser gewaschen, restliches Wasser abgesaugt und das erhaltene Fällungsprodukt bei Raumtemperatur getrocknet. Der genaue Gehalt an Al^{3+} im Letzteren wurde mittels Gravimetrie kontrolliert (Absch. 3.2.1.2). Anschließend wurde 10%-ige $\text{Al}(\text{CHO}_2)_3$ -Lösung nach Lösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Ameisensäure und Wasserzugabe erhalten.

Im weiteren Verlauf wurden je 0,04 mol Metall-Formiat als Lösung (s.o.) in einem Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt, mit 200 ml entionisiertem Wasser zusätzlich verdünnt und 10 ml (0,04 mol) TEOS (98%, Merck) zugetropft. Die zunächst inhomogene Mischung wurde ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine homogene Lösung entstand. Der Gelbildungsprozess begann nach einer mehrstündigen Behandlung der Reagenzlösung bei 80 °C unter langsamem Rühren. Das erhaltene Gel wurde danach bei 100°C mehrere Stunden in einem Sandbad getrocknet.

Sol-Gel-Methode Variante 2 (Alkoholat-Methode)

Für ca. 2,5 g Produkt wurden 0,02 mol ASB (98%, Alfa Aesar) und eine auf ASB bezogene 10-fache molare Menge an absolutem Methanol (Merck) in einem Rundkolben vorgelegt, unter starkem Rühren auf 60 °C erwärmt, bis eine klare Lösung entstand, und schließlich abgekühlt. Nach der Zugabe von LM-Lösung (10%-ige Lösung in Methanol, Assay) und TMOS (98%, Lancaster) in stöchiometrischen Verhältnissen, sowie weitere 0,2 mol Methanol wurde dieses Gemisch von Metallalkoholaten ungefähr eine Stunde erneut bei 60 °C gerührt. Die oben beschriebenen Syntheseschritte wurden mit Rückflusskühler und unter Schutzatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt, um die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Die Hydrolyse erfolgte nach Abkühlung der kolloidalen Lösung bis auf Raumtemperatur über das langsame Zutropfen von entionisiertem Wasser (unter Rühren), dessen Anteil in der Reaktionsmischung zwischen einer stöchiometrischen (alle Alkoholat-Gruppen am Metall durch Hydroxyl-Gruppen ersetzen) und einer ca. 3-fach überschüssigen

Menge variiert wurde (Synthsevorschriften E1 - E4). Nach der Ausbildung eines Gels wurde dies bei Raumtemperatur in einem dicht geschlossenen Gefäß zwei Stunden stehen gelassen und anschließend bei 60 °C an der Luft einige Stunden getrocknet. In der Tabelle 3.1.1 sind die Ansatzgrößen je nach dem Synthesevorgang zusammengefasst.

Das durch die beiden durchgeführten Sol-Gel-Varianten erhaltene Xerogel wurde in einem Achatmörser gemahlen und bei 500 °C 2h in einem Porzellan-Tiegel kalziniert. Danach wurde das Präparat erneut homogenisiert und thermisch behandelt. Die genaueren Angaben zur mechanischen und thermischen Behandlung des Xerogels sind dem Abschnitt 3.1.4 zu entnehmen.

Synthese	n(M-Alk.) [mol]	n(CH ₃ OH), [mol]	n(H ₂ O), [mol]	n(H ₂ O) / n(LiAlSiO ₄)
E1	0,02	0,60	0,16	8
E2	0,02	0,60	0,30	15
E3	0,02	0,60	0,40	20
E4	0,02	0,60	0,50	25

Tab. 3.1.1: Ansatzgrößen zu den unterschiedlichen Synthesevorgängen.

Theoretisch ist für die vollständige Hydrolyse der an Li, Al und Si gebundenen Alkoholatgruppen eine molare Menge an Wasser von $n = 0,16$ erforderlich.

M-Alk.: Metallalkoholat.

3.1.1.2 Citrat-Methode

Im folgenden Abschnitt wird eine Herstellungsmethode beschreiben, in der man Zitronensäure als Komplexbildner und anorganische Salze, hauptsächlich Nitrate, als Edukte verwendet. Die dreibasige Zitronensäure hat hierbei eine vernetzende Funktion.

Zur Synthese wurden 0,02 mol LiNO₃ (≥ 98%, Assay) und 0,02 mol Al(NO₃)₃·9H₂O (≥ 99%, Merck; H₂O-Gehalt wurde anhand der Karl-Fischer-Titration kontrolliert) für 2,5 g Endprodukt in Ethylenglykol (99,5%, Assay) im molaren Verhältnis 1:90 aufgelöst. Zur bis auf 50 °C erwärmten Lösung wurde eine 15-fache molare Menge an Zitronensäure sowie 0,02 mol TEOS zugesetzt und dies unter kräftigem Rühren und mit dem Rückflusskühler etwa eine Stunde bei der oben gegebenen Temperatur homogenisiert. Danach folgte eine Temperaturerhöhung bis 80 °C, die mehrere Stunden lang unter oben erwähnten Bedingungen beibehalten wurde. Im Weiteren wurde die entstehende viskose hellgelbe Masse über mehrere Stunden im Sandbad bei 200 °C erhitzt, um das Lösungsmittel zu entfernen, und dann zusätzlich eine Stunde bei 360 °C im Porzellan-Tiegel bis zur Bildung eines schwarzen Xerogels an Luft pyrolysiert. Der Nachteil der Verwendung vom Ethylenglykol als Lösemittel

liegt allerdings darin, dass bei der Pyrolyse ein Anteil an sorbierten organischen Komponenten zur Verkokung neigen kann (Absch 4.1.2.1). Als letzter Schritt wurde das Rohprodukt fein gepulvert und schließlich bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Angaben zu thermischer und mechanischer Bearbeitung sind in Abschnitt 3.1.4 dargestellt.

3.1.1.3 Acetat-Methode

Eine weitere angewandte Route ist ein Analogon zur beschriebenen Citrat-Methode. Hierbei wurden die Edukte in Acetat-Form mit Essigsäure als Komplexbildner eingesetzt.

Je 0,04 mol der Metall-Acetate $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ (> 98,5%, Fluka) und $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Research Chemicals) wurden in einem Rundkolben zusammengegeben und mit 200 ml 50%-iger Essigsäure bei leichter Erwärmung auf 50 °C vollständig aufgelöst. Nach der Zugabe von TMOS in stöchiometrischer Menge wurde das Reagenzgemisch langsam unter Rühren und Rückfluss auf 90 °C erhitzt und etwa 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wobei eine weiße gelartige Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde bei etwa 90°C während einiger Stunden in einem Sandbad verdampft, so dass ein pulveriges Produkt (Xerogel) entstand. Danach folgte eine zweistündige thermische Behandlung des so erhaltenen Xerogels bei 500 °C, um die Organikreste zu entfernen. Weiterhin wurde das Zwischenprodukt nach einer Homogenisierung bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. In Abschnitt 3.1.4 werden die dazu gehörigen Parameter erläutert. Diese Synthese wird im Weiteren als Acetat-Route A1 bezeichnet.

Für die Acetat-Methode wurde auch eine zweite Herstellungsvariante (A2) vorgenommen. Der Unterschied zu dem oben beschriebenen Synthesevorgehen bestand lediglich in der Konzentration des Komplexbilders. Nach der A2-Vorschrift wurden die gelösten Edukte mit 200 ml 80%-iger Essigsäure versetzt.

3.1.2 Festkörperchemische Synthese

Mittels herkömmlicher Festkörperreaktion (SSR) wurden die $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Phasen (LAS) mit $0 \leq x \leq 0,20$ im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Als Edukte kamen Lithiumcarbonat, Aluminiumhydroxid im Form des Hydrargillites ($\geq 99\%$, Riedel-de-Haën) und amorphes Siliziumdioxid (99,8%, Alfa Aesar) zum Einsatz. Die auf 0,04 mol des Endproduktes bezogenen stöchiometrischen Eduktansätze wurden in einem Achatmörser unter Zugabe von Diethylether homogenisiert und nach vollständigem Verdunsten des Ethers in einen Platintiegel überführt. Nach vierstündiger thermischer Behandlung im einen

Kammerofen bei 700 °C stand das Zwischenprodukt für die nachfolgende mechanische und thermische Behandlung, die im Abschnitt 3.1.4 beschrieben wird, zur Verfügung.

3.1.3 Darstellung des dotierten β -Eukryptits

Die Grundlage des Dotierungsmechanismus ist eine Substitution des Al-Atomes in LiAlSiO_4 durch ein anderes Atom M ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$).

Dotierter β -Eukryptit wurde sowohl auf einem nasschemischen Wege (Sol-Gel- und Citrat-Methoden) als auch nach einer Festkörperreaktion hergestellt. Die Darstellung wurde analog zur Synthesevorschrift von undotiertem LiAlSiO_4 durchgeführt (s. Absch. 3.1.1.1 - 3.1.1.2, 3.1.2). Die Übergangsmetallionen wurden in der Nitrat- oder Carbonatform als Precursor eingesetzt. In Tabelle 3.1.2 ist eine nähere Übersicht der dargestellten Keramiken und der verwendeten Edukte gegeben.

Methoden	Zusammensetzung	y*	x*	Edukte**
SGV2	$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ $M = \text{Cr}, \text{Mn}$	0,05 - 0,30	0	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Citrat	$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ $M = \text{Cr}$	0,05	0	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
SSR	$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$	0,05; 0,10	0-0,20	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Tab. 3.1.2: Übersicht der verwendeten Synthesewege zur β - $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Darstellung.

* y, x sind als stöchiometrischer Index angegeben;

** Reinheit der Edukte: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 99% (Merck), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $\geq 98,5\%$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: $\geq 99\%$ (Merck).

3.1.4 Thermische und mechanische Nachbehandlung

Als letzter Vorgang der in dieser Arbeit durchgeführten Herstellungsvarianten von undotiertem und dotiertem β -Eukryptit diente eine weitere Wärmebehandlung. Allerdings wurden sämtliche Zwischenprodukte vorher in einer Planeten-Mikromühle (Fa. Fritsch) gemahlen und zu einer Tablette gepresst. Hierzu wurden die fein pulverisierten Proben mittels einer Presse (Model PW 30 Fa. Weber) unter Druck (maximal 40 kN) zu Tabletten mit einer Dicke von 2 - 4 mm überführt. Die noch weichen Grünkörper wurden bei höheren

Temperaturen zu harten Tabletten gesintert. In Tabelle 3.1.3 sind die Angaben zur thermischen sowie mechanischen Behandlung von undotierten Präparaten je nach der Herstellungsart zusammengefasst. Bei der Auswahl der Temperaturprogramme wurden die Ergebnisse der TG/DTA-Analyse berücksichtigt (Absch. 4.1.2.1). Die dotierten Proben wurden einer analogen Wärme- und mechanischen Behandlung unterzogen. Die Temperdauer variierte von zwei Stunden bis zu einigen Tagen. Das mehrstündige Tempern (von 14 bis zu 100 Stunden) bei den Herstellungstemperaturen wurde hauptsächlich zur Untersuchungen der thermischen Stabilität des reinen β -Eukryptits sowie zur Herstellung von möglichst reinphasigem dotiertem β -Eukryptit vorgenommen. Alle Präparate wurden in einer Platinschale in Form einer Tablette kalziniert. Die gesamte thermische Behandlung erfolgte an Luft in einem Kammerofen.

Methoden	Temperaturprogramm / mechanische Nachbehandlung
SGV1	a: 2h 500°C (5°C/min) / M/P / 2h 600-1300°C (5°C/min)
	b: 2h 500°C (5°C/min) / M/P / 2h, 16h 1000-1200°C (3°C/min)
SGV2	2h 500°C (5°C/min) / M/P / 2h 650-1100°C (5°C/min)
Citrat	1h 360°C (5°C/min), 1h 550°C / M/P / 2h 650-1100°C(5°C/min)
A1-, A2-Acetat	a: 2h 500°C (5°C/min) / M/P / 2h 650-1300°C (5°C/min)
	b: 2h 500°C (5°C/min) / M/P / 16h 1000-1200°C (3°C/min)
SSR	4h 700°C (2,5°C/min) / M/P / 4h 800-1300 °C (2°C/min)

Tab3.1.3: Die thermische und mechanische Behandlung der undotierten Präparate.

a, b angewendete Temperaturregime;

M Mahlvorgang, Mahlstufe 8;

P Pressvorgang.

3.2 Charakterisierungsmethoden und Messverfahren

3.2.1 Quantitative Elementanalyse

3.2.1.1 Atomemissions- und absorptionsspektroskopische Methoden

Zur quantitativen Metallanalyse im Zielprodukt wurden atomemissions- und absorptionsspektroskopische Methoden in dieser Arbeit verwendet. Der Vorteil der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) besteht in der Möglichkeit zahlreiche Elemente gleichzeitig, meist sogar in derselben Probelösung, zu bestimmen. Der stöchiometrische Metallgehalt in synthetisierten Proben wurde mittels ICP-OES überprüft. Obwohl die leichten Elemente wie z. B. Li sich mit der ICP-OES-Methode nachweisen lassen, wurde zusätzlich die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) als leistungsfähige Methode zur Bestimmung von niedrigen Metallkonzentrationen in den dotierten Präparaten und auch zur Li-Bestimmung durchgeführt.

Für die Messungen stand ein ICP-OES-Spektrometer vom Typ Plasma 2000DV (Hersteller Fa. Perkin Elmer) und ein FAAS-Gerät vom Typ 969 (Hersteller Fa. Unicam) zur Verfügung. Die Analysen erfolgten nach dem so genannten Standardkalibrationsverfahren.

Zur analytischen Quantifizierung der im β -Eukryptit erhaltenen Komponenten musste dieser durch einen geeigneten Aufschluss in eine lösliche Form überführt werden. Von großer Bedeutung ist die Wahl des Aufschlussverfahrens. Bei den meisten Aufschlüssen von Silikaten werden Si-Ionen entweder durch Entstehung von flüchtigem SiF_4 (Säureaufschluss mit HF) oder unter der Fällung von SiO_2 (Schmelzaufschluss) aus dem Reagenzgemisch entfernt, wobei mit Elementverlusten zu rechnen ist [HH90]. Basierend auf den Untersuchungen von Langmyhr und Paus [LP70] beschreibt Ayranci [Ayr77] einen weniger problematischen Flußsäure-Aufschluss in Kombination mit Borsäure zur Bestimmung mehrerer Komponenten einschließlich Silizium in Gesteinen mittels AAS und ICP-OES. Dieses Aufschlussverfahren wurde in der vorliegenden Arbeit übernommen.

Alle Präparate wurden vor dem Aufschluss in einem Achatmörser fein gemahlen, bei 100 °C getrocknet und in der Menge von 22 - 28 mg in einen 25 ml Kolben (Polypropylen PP, Schraubverschluss) überführt. Die Einwaage entspricht je nach der Probenzusammensetzung den folgenden Konzentrationen der Komponenten in den Analysenlösungen: Li: 2,42 - 3,08 mg/l, Al: 9,42 - 11,99 mg/l, Si: 9,81 - 12,48 mg/l. Im Fall der dotierten Proben liegt die Konzentration des Dotierungselementes je nach seiner Ansatzgröße bei der Probenherstellung im Bereich von 0,5 - 2,5 mg/l. Nach der Einwaage wurden die trockenen Proben mit 2 ml

entionisiertem Wasser, 2,5 ml HCl (37%, p.a.) und gleichen Volumina von HNO₃ (65%, p.a.) versetzt. Die offenen Messkolben (PP) wurden bis auf 70 °C in einem Wasserbad erhitzt und 30 min bei der Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen folgte die Zugabe von 1 ml HF (40%, p.a.). Die geschlossenen Kolben kamen erneut ins auf 70 °C erwärmte Wasserbad für 2,5 Stunden. Danach wurden 8 ml 25%-ige Borsäure zu den schnell abgekühlten Lösungen (zur Bindung der Flußsäure als Fluoroborsäure) zu gemischt und weiterhin eine Stunde lang bei 70 °C gehalten. Die aufgeschlossenen Proben wurden mit entionisiertem Wasser in 100 ml Kolben (PP) überführt. Anschließend wurden die klaren Aufschlusslösungen für die ICP-OES- und AAS-Messungen verdünnt.

Zur Ermittlung des beim Aufschluss auftretenden Fehlers wurden mehrere Proben jeweils viermal aufgeschlossen. Es ergab sich ein relativer Standardfehler von 3%. Bei jeder Versuchsreihe wurden Blindproben hergestellt. Um eine höhere Messempfindlichkeit zu erzeugen, erhielten die Kalibrierlösungen das an die Analysenlösungen angepasste Säure/Wasser-Gemisch sowie eine Elementmatrix (Standardlösungen, Merck), d. h. die Kalibrierlösungen wurden in der Elementkonzentration der Proben angesetzt.

In Tabelle A2/ Anh. A sind die Messbefunde der AAS- und ICP-OES-Analyse zur Stöchiometrie von auf verschiedenen Wegen synthetisierten dotiertem und undotiertem β -LiAlSiO₄ dargestellt.

3.2.1.2 Gravimetrie

Die quantitative Bestimmung des Al-Gehaltes im mit Ammoniak gefällten und bei Raumtemperatur getrockneten Aluminiumhydroxid, das für die Durchführung der SGV1-Synthese benötigt wurde, erfolgte mittels Gravimetrie in Form von Al₂O₃. Zu diesem Zweck wurde 1g des Pulvers in einem Platintiegel auf 1200 °C in einem Kammerofen erhitzt, eine halbe Stunde bei der Temperatur geglüht und ohne Abkühlphase direkt herausgenommen. Anschließend wurde der bedeckte Tiegel in einem mit konz. Schwefelsäure gefüllten Exsikkator abgekühlt und als Al₂O₃ gewogen. Hieraus lässt sich nun der Al-Gehalt berechnen (stöchiometrischer Faktor: $2Al/Al_2O_3 = 0,52923$). Die dreimalige Versuchswiederholung ergab eine relative Standardabweichung von 0,4%.

3.2.2 Beugungsmethoden

3.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur

Die Experimente zur Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an einem Diffraktometer vom Typ D5000 (Hersteller Fa. Siemens) mit Bragg-Brentano-Geometrie für Planproben in Reflexionsstellung durchgeführt. Das Diffraktometer verfügt über eine Cu-Feinfokusröntgenröhre, einen Röntgengenerator KH710 (Hersteller Fa. Bruker AXS) und einen fokussierenden Quarz-Kristallmonochromator vom Typ Johannson (Hersteller Fa. Huber). Die vorhandene Messapparatur ist mit einem linear ortsauflösenden Detektor vom Typ OED50M (Hersteller Fa. Braun) ausgestattet, dessen genutzte Länge auf 10mm zur Verbesserung der 2θ -Auflösung begrenzt wurde. Der Röntgengenerator wurde unter einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 25 mA betrieben.

Die fein gemahlene Pulverproben wurden auf einem Glasprobenträger mit einer Vertiefung von $4 \times 6 \text{ mm}^2$ bis $10 \times 30 \text{ mm}^2$ (je nach Probenmenge) präpariert und bei Raumtemperatur meist im Winkelbereich von $6^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ mit einer Schrittweite von etwa $0,01^\circ$ gemessen. Wurde ein Glasprobenträger mit schmaler Vertiefung verwendet, ist ein sehr breites Signal im Röntgendiffraktogramm bei etwa 25° zu beobachten. Dies beruht auf amorpher Streuung am Glasprobenträger, da für kleine 2θ -Werte die bestrahlte Fläche breiter ist als die Probe (solche XRD-Aufnahme wurden nur für die qualitative Phasenanalyse verwendet). Die Messungen erfolgten in einer Standardmesszeit von 2h, teilweise mit 12h oder 14h Messzeit (bei der Intensitätsbestimmung von Überstruktureffekten; Abschn. 4.1.3.2, 4.2.2, 4.3.2).

3.2.2.2 „In-situ“ Tief- und Hochtemperaturröntgendiffraktometrie

Für „in-situ“ Röntgenpulveraufnahmen bei hohen und tiefen Temperaturen kamen ein Pulverdiffraktometer des Typs MZ4 (Hersteller Fa. Seifert) und ein Guinier-Diffraktometer 645 (Hersteller Fa. Huber) zum Einsatz.

Bei den Messungen am Diffraktometer MZ4 wurde mit einer Feinfokusröntgenröhre mit Molybdänanode ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung) und einem fokussierenden primärseitigen Quarz-Kristallmonochromator (Typ Johannson, Hersteller Fa. Huber) gearbeitet. Als Detektor wurde ein OED50M (Hersteller Fa. Braun) verwendet, jedoch mit ca. 40 mm genutzter Länge und programmierbarer Lagekorrektur. Gemessen wurde standardmäßig mit einer Spannung $U = 45 \text{ kV}$ und einer Stromstärke $I = 30 \text{ mA}$. Die Messung der Probe erfolgte in der Form von Kapillarpräparaten in nicht fokussierender Debye-Scherrer-Geometrie. Mit Hilfe einer

Heizgabel (Hersteller Fa. Huber) wurde ein Messtemperaturbereich von 298 - 1023 K ermöglicht. Als Probenträger diente eine Quarz-Kapillare mit 0,2 mm Außendurchmesser, in die die fein pulverisierte Probe gefüllt und 8 - 12 h lang gemessen wurde. Die Temperaturkalibrierung erfolgte über Referenzmessungen an NaCl.

Am Guinier-Diffraktometer 645 mit Seemann-Bohlin-Geometrie wurde unter $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$) gemessen. Das Diffraktometer ist mit einem fokussierenden Quarz-Kristallmonochromator vom Typ Johansson (Hersteller Fa. Huber), einem Röntngenerator ID3000 (Hersteller Fa. Seifert) und einem Tiefkühlzusatz des Typs 22C (Hersteller Fa. CTI-Kryogenics) mit geschlossenem Helium-Kreislauf ausgestattet. Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 25 mA betrieben. Jede untersuchte Probe wurde mit einem vakuumfesten Fett und einem internem Standard (Silizium, $a = 5,4287 \text{ \AA}$; Gewichtsverhältnis Probe:Si = 3:1) gemischt. Dies wurde zwischen zwei Kunststofffolien in einem Messingrahmen befestigt und in der Probenkammer platziert, die mit einer Pumpe evakuiert wurde. Als Detektor diente ein Szintillationszähler. Die Messungen wurden im Streuwinkelbereich 2θ von 10° bis 95° mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ in einem Temperaturbereich von 20 - 298 K durchgeführt und dauerten jeweils 48h.

3.2.2.3 Synchrotron-und Neutronenbeugung

Die Röntgenpulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung wurde am Forschungszentrum Karlsruhe ANKA, DIFF-Beamline, mit einem 4-Kreis-Kappa-Diffraktometer (fokussierender Si(111)-Doppelkristallmonochromator) durchgeführt. Die Wellenlänge wurden empirisch an einem LaB_6 Präparat (Aldrich, $a = 4,1569 \text{ \AA}$) ermittelt, das unter gleichen Bedingungen wie die untersuchten Probe gemessen wurde. Die Messungen erfolgten im 2θ -Bereich von 10° bis 90° mit einer Schrittgröße von $0,0025^\circ$. Nähere Details zur Messanordnung und -bedingungen sind bei [MES95] zu entnehmen.

Am Instrument D1A (fokussierender Ge(115)-Kristallmonochromator) am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich, erfolgten die Neutronenbeugungsexperimente von pulverförmigen Proben. Gemessen wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 1,911 \text{ \AA}$ im Winkelbereich $6^\circ < 2\theta < 158^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$. Die Wellenlänge wurde empirisch anhand eines Si-Standards ermittelt. Die Neutronendiffraktogramme wurden bei zwei Temperaturen, 300 K und 10 K, aufgenommen.

3.2.2.4 Auswertung der Messdaten

Zur graphischen Darstellung aller Beugungsdaten und der Durchführung einzelner Bestimmungen (wie z. B. Bestimmung der Reflexhalbwertsbreite, Reflexintensität) sowie der qualitativen Phasenanalyse stand das Programm *ERLRAY Graf2D* [EG04] zur Verfügung. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit den Softwareprogrammen *Topas*, V. 2.1 [Top03] und *FormFit* [FF04]. Zur Identifizierung der kristallinen Substanzen wurden die Datenbanken PDF-2 [PDF01] und ICSD [ICS90] verwendet.

Ein Beugungsdiagramm stellt eine Überlagerung aus apparativen Einflüssen des Gerätes und den physikalischen Einflüssen der Probe dar (Absch. 2.5). Als Referenzsubstanz zur empirischen Bestimmung der apparativen Reflexverbreitung und Linienform wurde meist LaB_6 (Aldrich) eingesetzt, das nur geringere Einflüsse durch Kristallitgröße und Verzerrung bedingt. Die ermittelten apparativen Parameter wurden für die Verfeinerungen in die Programme *Topas* und *FormFit* übernommen. Eine Abschätzung der Qualität der Verfeinerung geben beide Programme in R-Werten an (nähere Betrachtung ist in Anh. B-V).

Die mathematischen Aspekte beider Programme sind in Abschnitt 2.5 sowie bei Rietveld [Rie69], Wiles und Young [WY81], Krill et al. [KHB00] und Haberkorn [Hab01] erläutert, die ebenfalls eine ausführliche Methodebeschreibung geben. Die Realbauparameter wurden mit Hilfe von dem speziell für die Realbauanalyse entwickelten Programm *FormFit* bestimmt. Dies arbeitet nach dem Prinzip der WPPD-Methode. Das Reflexprofil zur Apparatefunktion, zur Kristallitgröße und zur Mikroverzerrung wird hier jeweils als split-pseudo-Voigt-Funktion parametrisiert. Als Auswertungsergebnis kann u. a. der mittlere volumengewichtete Kristallitdurchmesser D_{vol} , der im Programm unter Annahme sphärischer Kristallite aus der mittlerer Säulenhöhe berechnet wird, die Durchmesser-Verteilung, die „mittlere“ Mikroverzerrung, sowie die Anisotropie dieser Effekte ermittelt werden. Die Verteilungsbreite σ der angenommenen log-Normalverteilung (s. Gl. (2-23)) der Kristallitdurchmesser berechnet *FormFit* aus dem Mischungsterm η . Für die kugelförmigen Kristallite mit verschiedenen Größenverteilungsbreiten wurden Reflexe simuliert, deren Mischungsterm bestimmt und ein empirischer Zusammenhang in Form eines Polynoms gefunden. Dieses Polynom liefert für η -Werte zwischen 0,25 und 1,2, also für $1 < \sigma < 2$, eine gute Näherung. Die Pulverdiffraktogramme der im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben enthalten entweder eine linienreiche Phase (β -Eukryptit), oder zahlreiche Phasenkombinationen, was Probleme bei deren Verfeinerung liefern kann. *FormFit* ist für linienarme Phasen besser geeignet. Bei dem Programm *Topas* lassen sich solche Probleme durch Verwendung einer Rietveld-Analyse umgehen, allerdings mit weniger detaillierter

Information zum Realbau. Die Anzahl der simultan bearbeitbaren Beugungsdiagramme, die Anzahl der vorliegenden Datenpunkte oder die Anzahl der Phasen ist für *Topas* nur durch den Arbeitsspeicher begrenzt. Neben der WPPD-Methode unterstützt dieses Programm eben auch die Rietveld-Methode.

In der Arbeit wurden mit Hilfe von *Topas* eine Quantifizierung der in den Produkten vorliegenden Phasen sowie eine Verfeinerung der Metrik- und Strukturparameter (hauptsächlich von β -LiAlSiO₄) durchgeführt. Als Strukturmodelle für die Rietveld-Verfeinerung wurden Daten von der Datenbank ICSD verwendet. Im Falle des β -Eukryptits sind das je nach der Strukturvariante (s. Absch. 2.1): Datensatz # 32595 (Typ III), Datensatz # 22014 (Typ II). Im Falle vom Typ I wurde das Strukturmodell von Xu et al. [XHY99] übernommen (die Strukturdaten sind in Tab. B1-B4/ Anh. B-I zusammengefasst). Die Temperaturfaktoren wurden in der Regel für alle Atome als ein allgemeiner isotroper Debye-Waller-Faktor verfeinert. Falls ein mehrkomponentiges Modell für den β -Eukryptit angewendet wurde (Verfeinerung mit 2 oder mehr β -LiAlSiO₄-Phasen; Absch. 4.1.2.2, 4.1.3.2, 4.2, 4.3), wurden die Atomkoordinaten gekoppelt (jedoch mit unabhängiger Metrik) oder unabhängig verfeinert. Die eingeschränkte Freigabe der Gitterkonstanten und der Atomkoordinaten erfolgte abwechselnd, um die Stabilität der Verfeinerungsprozedur zu gewährleisten.

3.2.3 Impedanzanalytische Untersuchungen

3.2.3.1 Messaufbau und Durchführung der Messungen

Die Abbildungen 3.2.1 und 3.2.2 stellen die Anordnung bzw. den Aufbau der verwendeten Messzelle bei den Impedanzmessungen dar. Zur Aufnahme von Impedanzdaten stand ein HP-Impedanzanalysator 4192A LF (Fa. Hewlett-Packard) zur Verfügung. Das Impedanzspektrum erstreckt sich über den Bereich von 5 Hz bis 13 MHz und die Amplituden der Wechselspannungen können zwischen 5 mV und 110 V vorgegeben werden. Die Messungen beim HP 4192A erfolgen durch eine selbstausgleichende Messbrücke und sind durch den Rechner HP 300 gesteuert. Die im Hause angefertigte Messzelle besteht aus einem keramischen Rohr und den zwei an dem Rohr seitlich angeordneten Messingteilen, die einen Anschluss zum Gasaustausch sowie eine Führung für ein (NiCr/Ni)-Thermoelement enthalten. Die abgeschirmten Leitungen werden im Inneren der Messzelle über Platindrähte zu den Pt-Bleichen geführt, die als Elektroden fungieren (Durchmesser 16 mm). Der Pulverpressling befindet sich zwischen den beiden runden Keramikstempeln, deren

Oberflächen mit Pt-Blech überzogen sind und über zwei Kieselglasröhrchen in einem gleich bleibenden Abstand im Keramikrohr gehalten werden. Der Pressling wird mit Hilfe einer Schraube und Federdruck fixiert und kontaktiert. Die Messzelle ist beheizbar und bietet die Möglichkeit in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 800 °C die Impedanzmessungen durchzuführen (die Messzellentemperatur wird in der Nähe der Probenoberfläche gemessen).

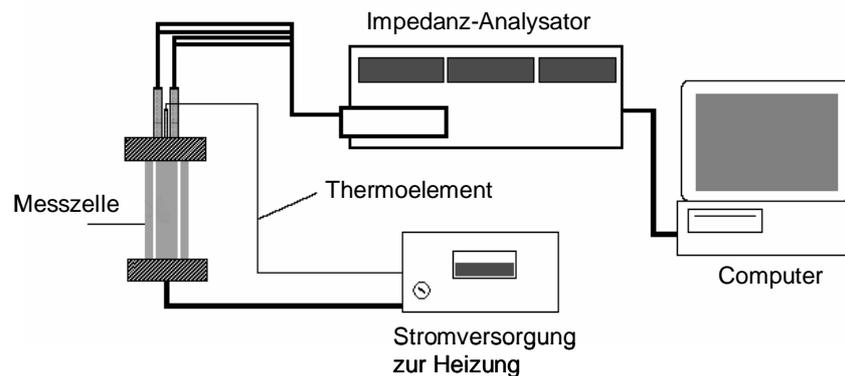


Abb. 3.2.1: Verwendeter Impedanz-Messaufbau.

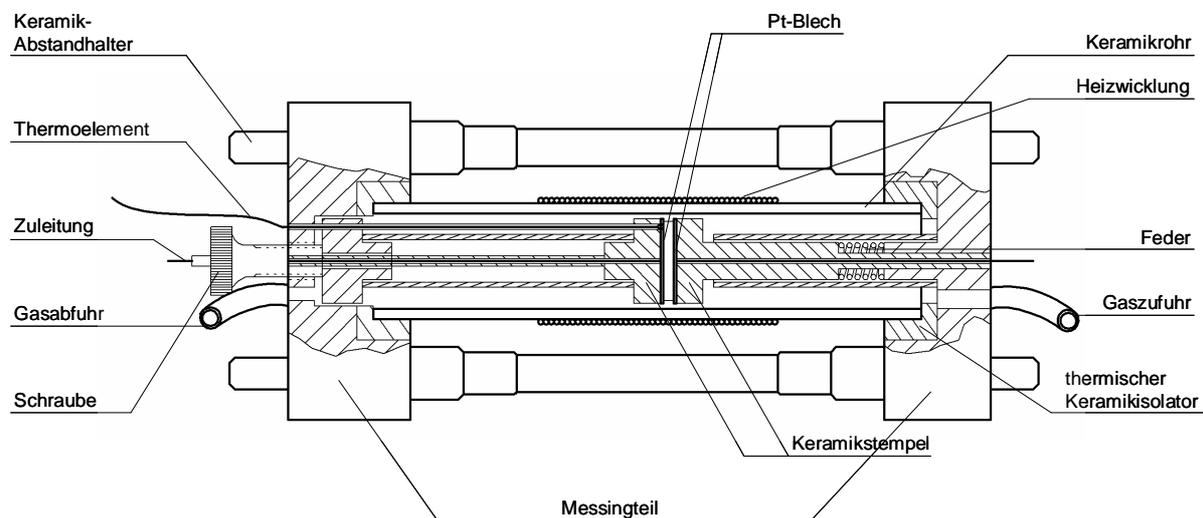


Abb. 3.2.2: Aufbau der Impedanz-Messzelle.

Bei einer Messreihe wurden relevante Messparameter systematisch variiert. Die Messungen wurden zwischen 100 und 750 °C Proben­temperatur (in Schritten von 25 °C, teilweise 50 °C, 100 °C) in trockener Luft durchgeführt. Dabei wurde eine relativ langsame Aufheizrate von 70 °C/h verwendet, dies sollte ein thermisches Probengleichgewicht gewährleisten. Die Messdatenerfassung erfolgte erst dann, wenn die Probe zeitlich konstante

Impedanzen bei einer Messtemperatur aufgewiesen hat. Die Geräteeinstellungen des Impedanzanalysators während der Messungen zeigt die Tabelle 3.2.1.

Frequenzbereich	5 Hz - 13 MHz
Frequenzauflösung	0,001 Hz - 1 Hz (abhängig vom Frequenzbereich)
Schritte pro Frequenzdekade	10 (logarithmisch)
Spannungsamplitude	200 mV

Tab. 3.2.1: Geräteeinstellungen des HP 4192A LF.

Um ausschließlich die Eigenschaften des Probenmaterials zu messen, müssen die Störeffekte wie die Impedanz und die Induktivität der Leitungen sowie Streukapazitäten unterdrückt werden. Dazu wurden abgeschirmte Koaxialkabel verwendet und alle Zuleitungen möglichst kurz gehalten. Die Abschirmungen der beiden Messleitungen müssen kurz vor der Probe miteinander verbunden werden (außerhalb der Messzelle). Dadurch soll der Einfluss der Zuleitungen reduziert werden. Für sämtliche Messungen wird ein 1m langes Messkabel verwendet, dessen Impedanz bei der Messung automatisch von den Messwerten abgezogen wird.

3.2.3.2 Präparation der Proben

Die Qualität der zu untersuchenden Proben, insbesondere deren Oberfläche, ist von entscheidender Bedeutung für die Aussagekraft der Impedanzspektroskopie. Problematisch bei allen elektrischen Untersuchungen ist die Kontaktierung des Probenmaterials, d. h. die Bildung der elektrischen Verbindung zwischen Probe und Messapparatur. Proben für sämtliche IS-Untersuchungen wurden gemäß Tabelle 3.1.3 thermisch und mechanisch behandelt. Hierzu wurde eine Tablette aus ca. 200 - 800 mg Zwischenprodukt (erster Schritt der thermischen Behandlung, s. Tab. 3.1.3) mit einer Presse (Model PW 30 Fa. Weber) verdichtet (Druck: 40 kN - für nasschemisch erhaltene Zwischenprodukte und 10 - 15 kN - für SSR-Zwischenprodukte) und bis zur Ausbildung des Zielproduktes thermisch behandelt. Der Durchmesser der endgültigen Pulverpresslinge betrug 14,5 - 16 mm und die Dicke variierte zwischen ca. 1 und 2 mm. Um eine Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden, wurden die hergestellten Pulverpresslinge in einem Exsikkator aufbewahrt.

3.2.3.3 Auswertungsstrategie und -programme

Die Vorgabe der Steuersignale für, die Messdatenerfassung und -aufzeichnung erfolgten mittels des Programms *MESSF3DW* [MES93].

Beim Messen einer unbekanntenen Impedanz ergeben sich im Allgemeinen relativ komplexe Darstellungen (Absch. 2.6). Meist sind einige wichtige bestimmende Elemente eines Ersatzschaltbildes zwar erkennbar, doch ist für eine quantitative Berechnung eine nähere Untersuchung unerlässlich. Diesem Zweck dienen verschiedene Fitprogramme, die die Werte idealer Bauteile eines meist extern vorgegebenden ESB an die Messkurven anpassen. Ein besonders geeignetes und auch hier benutztes Programm ist *Equivalent Circuit* von B. A. Boukamp [EQI04]. Grundsätzlich ist auch bei einer hohen Komplexität des experimentellen Impedanzspektrums das formale Anpassen an entsprechend komplexe ESB immer möglich. Das Ziel ist dabei jedoch, möglichst einfache ESB aufzustellen, deren Komponenten einer physikalischen Bedeutung zugeordnet werden können. Wichtig ist deshalb die Kenntnis von möglichen physikalischen Effekten in der Probe, die sich in einer bestimmten Komponente des elektrischen Ersatzschaltbildes äußern. Nur wenn es möglichst ist, im Impedanzspektrum diese eindeutig korrelierten Komponenten zu finden, ist eine einfache Analyse sinnvoll. Beim formalen Anpassen eines bestimmten vorgewählten ESB an ein reales Spektrums empfiehlt sich eine komplexe Fitmethode in der alle Parameter der Bauteile im ESB gleichzeitig verändert werden, z. B. ein *Non Linear Least Squares Fit* (NLLS). Im Rahmen des Programms *Equivalent Circuit* wurde diese Technik kombiniert mit einem Programmteil, der ein einfaches Finden von Startwerten erlaubt. Es ist weiterhin möglich, ein Ersatzschaltbild für ein gemessenes Spektrum schrittweise aufzubauen. Es werden hierbei erst offensichtliche Teile eines Ersatzschaltbildes gefittet, um dann die eventuell verborgenen Teile über genauere Anpassungen zu erkennen (vgl. und weitere Details [Sac05]).

Für eine Beurteilung der Qualität der NLLS-Verfeinerung lassen sich zwei Größen heranziehen: die Standardabweichungen der Parameter der Fitfunktion und der Gütefaktor der Verfeinerung χ^2 [Bou88], [HG90]. Der Gütefaktor χ^2 ist die Summe der Differenzenquadrate von Messwert und Funktionswert am Ende der Verfeinerung S_{\min} bezogen auf die Anzahl der Freiheitsgrade der Verfeinerung ν . ν wird erhalten aus der Anzahl der Messpunkte n und der Zahl m der Parameter der Fitfunktion.

$$\chi^2 = \frac{S_{\min}}{\nu}, \quad \nu = n - m - 1 \quad (3-1)$$

χ^2 nimmt bei den signifikanten Verfeinerungen der Messdaten von polykristallinen Materialien die Werte im Intervall $10^{-3} - 10^{-5}$ an. Die Standardabweichungen der Parameter

σ_m („innere“ Standardabweichungen der Verfeinerung) berechnet man aus den Diagonalelementen α_{mm} der Fehlermatrix:

$$\sigma_m = \frac{\sqrt{\chi^2 \cdot \alpha_{mm}}}{P_m} \cdot 100 \quad (3-2)$$

mit P_m - Wert des Parameters m . Oft ist eine graphische Auftragung des "relativen Fehlers" F der einzelnen Funktionswerte für Real- und Imaginärteil gegen den Logarithmus der Frequenz hilfreich (auch in dieser Arbeit benutzt):

$$F_{re} = \frac{re(Z_o) - re(Z_{ber})}{|Z_o|} \cdot 100 \quad \text{und} \quad F_{im} = \frac{im(Z_o) - im(Z_{ber})}{|Z_o|} \cdot 100 \quad (3-3) \text{ bzw. } (3-4)$$

Sie zeigt, in welchem Frequenzbereich die Abweichungen zwischen berechneten Z_{ber} und gemessenen Z_o Werten am größten sind und lässt systematische Abweichungen, die oft in Form von "Schwingungen" um die Abszisse auftreten, leicht erkennen. Diese zeigen die Unzulänglichkeiten des verwendeten Modells an.

Vor Beginn der Probenmessung wurde die Messanordnung durch den Kurzschluss und anschließende Isolation der Messelektroden kalibriert. Die Impedanzen der kurzgeschlossenen Apparatur wurden stets von den Rohdaten der Impedanzmessungen subtrahiert.

Die Zuordnung verschiedener Halbbögen im erhaltenen Impedanzspektrum zu den physikalisch-chemischen Prozessen erfolgte über die Bestimmung der Kapazität aus der Frequenz im Maximum des Halbkreises ω_{max} .

$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau}, \quad \tau = R \cdot C \quad (3-5)$$

Ergibt die NLLS-Anpassung ein RQ-Glied, so gilt

$$C = Q^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1} \quad (3-6)$$

Der Ohm'sche Gesamtwiderstand des Ionenleiters $R_{ges} = R_b + R_{gb}$ wurde dem Impedanzspektrum im Schnittpunkt jedes Halbkreises mit der realen Achse (gegebenenfalls nach Extrapolation auf die Z_{re} -Achse) entnommen und die Gesamtleitfähigkeit nach Gl. (2-48) berechnet.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a des Ionenleitungsprozesses, ermittelt man die ionische Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen (s. Absch. 2.6.1.2). Sie wurde in linearem Bereich mittels einer Arrhenius-Auftragung nach Gl. (2-47) berechnet.

3.2.4 Thermoanalytische Methoden

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von nach unterschiedlichen Wegen nasschemisch hergestellten Xerogelen wurden in dieser Arbeit die Thermogravimetrie (TG) und die Differenzthermoanalyse (DTA) verwendet. Bei der DTA wird die Differenz der Temperaturen der zu untersuchenden Probe und eines inerten Referenzmaterials aufgenommen, wobei sich beide innerhalb des Ofens der DTA-Apparatur befinden, der mit einer konstanten Rate aufgeheizt und abgekühlt wird. In der TG werden die temperaturabhängigen Massenänderungen einer Probe charakterisiert, die anhand einer Thermowaage registriert werden können.

Sämtliche DTA- und TG-Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Netzsch/Selb mit der Typenbezeichnung STA 409, das eine TG-Messung gleichzeitig in Kombination mit der DTA ermöglicht. Die Temperaturkammer lässt sich von Raumtemperatur bis zu einer Maximaltemperatur von 1600 °C über ein konfigurierbares Temperaturprogramm aufheizen, wobei die Temperatur über ein Thermoelemente-Paar aus PtRh10%-Pt für Probe und Referenz geregelt wird. Die jeweilige Apparatur kann unter Verwendung verschiedener Gasatmosphären (inert oder reaktiv) betrieben werden.

Die DTA/TG-Messungen wurden mit folgenden Versuchsparametern vorgenommen: Probenmasse: 40 - 70 mg, Aufheiz/Abkühlrate: 5 °C/min, Temperaturbereich: 23 - 1000 °C (für dotierte Proben bis 1200°C), Atmosphäre: Luft, Referenzsubstanz: leere Quarzampule.

3.2.5 Dichtebestimmung

Die makroskopische Dichte der Proben (Materialdichte) ρ_m wurde mit einem Helium-Pyknometer (Hersteller Fa. Micromeritics, Typ Accu Pyc 1330) gemessen. Dabei werden die offenen Poren in der Probe mit Helium gefüllt und die Dichte wird über die Volumenbestimmung mittels Differenz-Druckmessungen ermittelt. Es werden so viele Messzyklen durchgeführt, bis bei fünf aufeinander folgenden Einzelmessungen die Abweichung untereinander unterhalb einer geräteintern festgelegten Grenze liegt. Die tablettenförmigen Proben wurden bei 100 °C im Trockenschrank vorgetrocknet und bei Raumtemperatur in einem Exsikkator aufbewahrt.

Aus den Röntgendaten wurde die röntgenographische Dichte ρ_{XRD} der Proben mit Hilfe des Programms *Topas* (Absch. 3.2.2.4) berechnet:

$$\rho_{XRD} = (M \cdot Z) / (N_A \cdot Z_V) \quad (3-7)$$

In der Regel gilt: $\rho_{XRD} > \rho_m$.

3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Oberfläche mit einem stark gebündelten Elektronenstrahl zeilenförmig abgerastert. Über die Beschleunigungsspannung der Elektronen lässt sich die Wellenlänge dieser Materiewelle einstellen. Bei diesem Vorgang werden auch Elektronen aus dem Objekt herausgeschlagen. Die Intensität dieser Sekundärelektronen wird elektronisch ausgewertet und ergibt auf einem Monitor ein vergrößertes Abbild der untersuchten Oberfläche. Zum Abführen der Elektronen muss die Oberfläche elektrisch leitend sein.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgte an einem mit einer Wolfram-Haarnadel-Kathode ausgestatteten Rasterelektronenmikroskop der Fa. Joel vom Typ 840A. Die Bildaufnahme wurde mit einer Vergrößerung von 1000 bis 25000 angefertigt. Die fein pulverisierte Probe wurde auf einen mit einer Kohlenstoffolie belegten Aluminiumträger gebracht. Ein elektrisch leitender Überzug der Probenoberfläche wurde durch Vakuumbedampfung mit Gold erzeugt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung von β -Eukryptit auf nasschemischem Wege

Im vorliegenden Kapitel sollen Syntheseprodukte und die Parameter, die die verschiedenen Herstellungsstadien der nasschemischen Verfahren beeinflussen, charakterisiert werden. Zunächst werden die Lyogele, die Xerogele und die Kalzinierungspräparate betrachtet. Schließlich wird näher auf die kristallinen dotierten und undotierten Zielprodukte eingegangen.

Die Mikrostruktur der Lyogele bzw. der Xerogele wird durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Hier sind u. a. das Wasser/Metallalkoholat-Verhältnis, der pH-Wert der Reaktionsmischung, die Art des Katalysators sowie die Temperatur während der Gelbildung und der Trocknung zu nennen. Zur Untersuchung des Pyrolyseverhaltens der Xerogele kamen TG und DTA zum Einsatz. Eine genaue Kenntnis der am Materialaufbau beteiligten Phasen während der thermischen Bearbeitung spielt eine zentrale Rolle, was besonders in der erfolgreichen Optimierung neuer Eigenschaftsprofile entscheidend ist. Zudem stellt sich die Frage inwiefern die Synthesedurchführung und Wahl der Kalzinierungsregime die Reinheit der Zielprodukte beeinflussen können. Die dargestellten Resultate beruhen auf qualitativer und quantitativer röntgenographischer Phasenanalyse. Zusätzlich werden die Ergebnisse von Rasterelektronenmikroskopie und Pyknometrie berücksichtigt (Absch. 4.1.2). Im Abschnitt 4.1.3 werden die Charakteristika der Zielphase - Ordnungsgrad, metrische und Realbauparameter, die anhand der Röntgendiffraktometrie gewonnen wurden - und ihre Abhängigkeit von der angewandten Temperaturbearbeitung je nach der Synthesevariante näher untersucht. Anschließend erfolgt in Abschnitt 4.1.4 eine Betrachtung des Einflusses der Dotierungen auf die Produktausbildung in bestimmten Stadien je nach Synthesevariante.

Im Anhang A/ Tab. A1 und A2 ist die tabellarische Übersicht der angewendeten Synthesevarianten bzw. der Präparate, auf die näher eingegangen wird (sie sind im Text mit einem Kürzel angegeben), dargestellt. Zur ausführlichen Beschreibung der Synthesevorschriften siehe die Abschnitte 3.1.1 und 3.1.3.

4.1.1 Einfluss von Herstellungsbedingungen auf die Gelbildung

Als Versuchsbedingungen wurden in dieser Arbeit der pH-Wert, die Gelbildungszeit und die Temperatur während der Gelbildung unterschiedlich gewählt.

Nach den Synthesevorschriften E1-E4 der SGV2-Methode (Absch. 3.1.1.1) kam es unter Variierung des H₂O-Gehaltes n zwischen der stöchiometrischen ($n = 0,16$ mol) und einer ca. 3-fach überschüssigen Menge schon bei Raumtemperatur ausnahmslos zur Ausbildung von einem "Gel-Monolithen". Das Gelieren des Sols ließ sich durch einen kontinuierlichen Anstieg der Viskosität erkennen. Die beobachteten Stockzeiten⁴⁾, wie aus Abbildung 4.1.1 ersichtlich ist, nehmen mit steigendem n -Wert stark ab, so dass es bei $n = 0,5$ bereits nach etwa zehn Minuten zum Stocken der Reaktionsmischung kommt. Der pH-Wert⁵⁾ betrug 12 - 13. Infolge der Zugabe einer stöchiometrischen oder leicht überstöchiometrischen Wassermenge kann neben der Hydrolyse der Alkoholatgruppen in erhöhtem Maß die Kondensation von Hydroxid- und auch Alkoholatgruppen ablaufen (s. Absch. 2.2), dadurch werden vermutlich nicht alle Alkoholatgruppen hydrolysiert bzw. kondensiert. Die Entfernung der restlichen Alkoholatgruppen kann danach erst bei der späteren Pyrolyse erfolgen (dies wird später in Absch. 4.1.2.1 diskutiert).

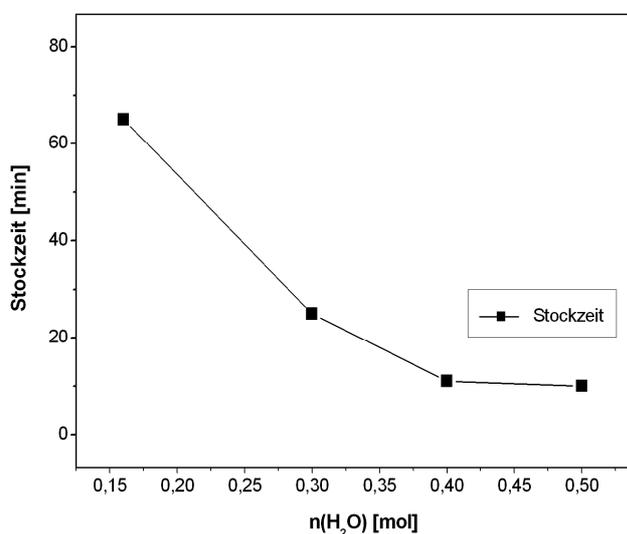


Abb.4.1.1: Stockzeit des Gels in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt. SGV2-Methode.

- ⁴⁾ In dieser Arbeit wurde als Gelbildungszeit eine Stockzeit bestimmt. Es wurde angenommen, dass der Stockpunkt erreicht wird, wenn die Gel-Masse verfestigt ist und der Rührstab keine Rotationen mehr ausführen kann.
- ⁵⁾ Alle pH-Messungen wurden bei RT durchgeführt.

Wurde im Falle SGV1 eine weit überstöchiometrische Menge an Wasser eingesetzt ($n = 11,11$ mol; $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{TEOS}) \approx 300:1$; Absch. 3.1.1.1), um eine vollständige Hydrolyse von langsam hydrolysierbarem TEOS zu gewährleisten, fand die Bildung einer gelartigen Suspension unter der Temperaturbehandlung bei 80 °C nach etwa 240 min statt. Der pH-Wert betrug 3,1. Durch den starken H_2O -Überschuß wird offensichtlich das Kondensieren bzw. das Gelieren der Reaktionslösung gehemmt. Durch die Behandlung bei der erwähnten Temperatur ist es gelungen trotz des größeren Wassergehaltes im Vergleich zu den Arbeiten [GP97], [GP01] die Gelierungszeit zu reduzieren.

Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert lässt sich ebenso am Beispiel der Acetat-Synthese (Absch. 3.1.1.3) verfolgen. Ein längerer zeitlicher Ablauf der Gelbildung, und zwar ca. 220 min, wurde nach der A1-Route bei einem pH-Wert der Reaktionsmischung von 2,8 registriert. Nach einer gleichen Temperaturbehandlung wie die A1-Route (90 °C) erfolgte die Bildung einer gelartigen Suspension im Falle der A2-Route etwa 30 min früher; der pH-Wert lag bei 2,0. Bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} \leq 2$) werden die Silanolgruppen protoniert (s. Absch. 2.2), wodurch sie gute Abgangsgruppen bilden und es zur Beschleunigung der Kondensation kommen kann [BS90].

Unter Verwendung der Citrat-Synthese (Absch. 3.1.1.2) wurde eine einheitliche viskose Gel-Masse erst nach einer etwa 5-6-stündigen Behandlung bei 80 °C erhalten. Der pH-Wert betrug 1,6.

Im Allgemeinen lässt sich für alle Synthesen behaupten, dass die Veränderung des pH-Wertes und/oder des Wassergehaltes während des Sol-Gel-Prozesses einen Einfluss auf die relative Hydrolyse- bzw. Kondensationsrate hat, was zu sehr unterschiedlichen Strukturen der Gelprodukte führen kann. Nach Brinker und Scherer [BS90], die den Einfluss dieser Parameter auf die Struktur und die Morphologie der Gele erforschten, können sich in den alkalischen oder leicht sauren Medien (hohe Kondensationsrate) verzweigte Gele bilden. Bei einem geringeren Wassergehalt liegen unreaktive Alkoxyliganden vor, was eher zu Kettenstruktur führt, während bei hohem H_2O -Gehalt die Verzweigung zunimmt. Dies könnte im Fall von SGV2 vorliegen. Wird der pH-Wert in Richtung des isoelektrischen Punktes verschoben ($\text{pH} = 1 - 3$), an dem die elektrische Ladung des Kolloids gerade kompensiert wird und die Mobilität gering ist, entstehen linear oder zufällig verzweigte Gelstrukturen, was bei SGV1, Acetat- und Citrat-Synthesen der Fall sein kann.

4.1.2 Einfluss der Synthesewege auf die β -Eukryptit-Bildung

4.1.2.1 Thermogravimetrische und Differenzthermoanalytische Untersuchungen

Zur thermoanalytischen Untersuchungen (Absch. 3.2.4) wurden die entsprechenden Lyogele durch ein schonendes Trocknen in die Xerogele, wie in den Abschnitten 3.1.1.1 - 3.1.1.3 beschrieben ist, überführt.

Sol-Gel-Methode Variante 1

Die durch DTA und TG erhaltenen Thermogramme eines bei 100 °C getrockneten Xerogels sind in Abbildung 4.1.2 aufgezeichnet. Die TG-Analyse verdeutlicht, dass die Pyrolyse in zwei Stufen erfolgt. Die erste Stufe findet zwischen 50 und 200 °C statt und die auf die Anfangsmasse bezogene Massendifferenz beträgt 15,9%. Das zwischen 100 und 140 °C erscheinende endotherme Signal der DTA-Kurve weist auf den Verlust des absorbierten Wassers hin. Die zweite Gewichtsabnahme liegt im Intervall von 200 bis 700 °C, in dem sich die relative Masse noch um 29,1% verringert. Dies geht einher mit endothermen Signalen (DTA-Kurve) in einem Bereich von 300 - 400 °C, die vermutlich mit der Desorption der organischen Materie aus Mikroporen des Xerogels erklärt werden können. Wie aus der Literatur bekannt ist, verläuft der Zersetzung von Li- und Al-Formiaten unter Energieabgabe [GP97], was das schwache exotherme Signal bei 380 °C erklären könnte. Ein weiterer exothermer Effekt bei 630 °C entspricht in Bezug auf die XRD-Untersuchungen (s. Absch. 4.1.2.2) offensichtlich der Kristallisation des β -Eukryptits. Die TG- und DTA-Kurven von diesem Präparat sowie allen folgend diskutierten Präparaten nach anderen Herstellungsvarianten zeigen keine thermischen Effekte beim Abkühlen. Beispielweise ist in der Abbildung 4.1.2 entsprechende DTA-Abkühlkurve dargestellt, im Weiteren wird auf die graphische Darstellung der Abkühlkurven verzichtet.

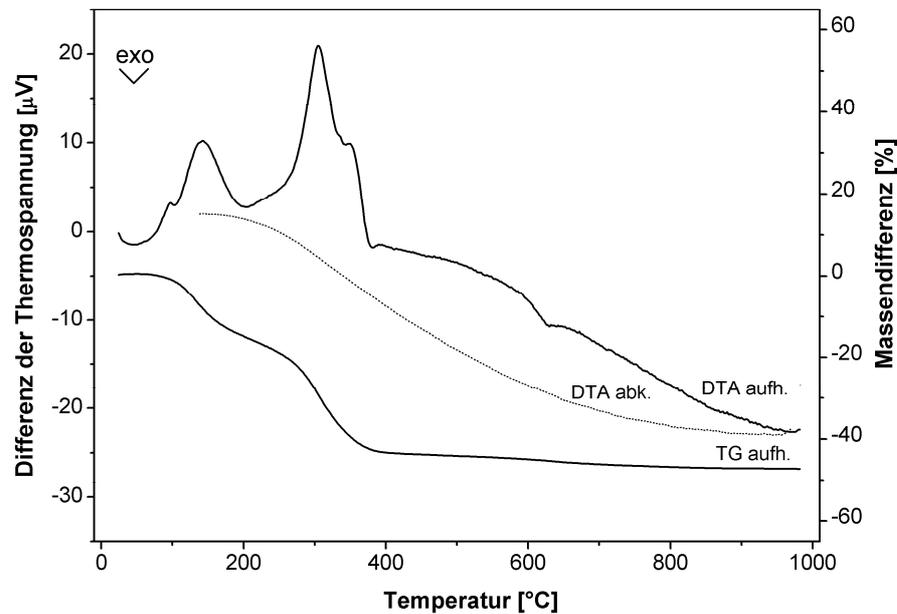


Abb.4.1.2: Thermogramm (Aufheizkurven) und DTA-Kurve (Aufheiz- und Abkühlkurven) des Xerogels nach SGV1-Methode.

Sol-Gel-Methode Variante 2

Die bei 60 °C getrockneten Xerogele zeigen bei den E1-E4-Synthesvorschriften ein analoges Pyrolyseverhalten (s. Abb. 4.1.3). Im Vergleich zum thermischen Verhalten des Xerogels, bei dem eine Synthese im wässrigen Medium vorlag (SGV1), zeigen diese aus Metall-Alkoxid-Precursoren synthetisierten Xerogele relativ kleinere Massenverluste (24-32 % für E1-E4 bzw.), welche als ein einstufiger Vorgang zwischen 40 und 600 °C ablaufen. Der erste endotherme Peak der DTA-Kurven bei etwa 135 °C steht vermutlich im Zusammenhang mit der H₂O-Verdampfung wie auch der Abgabe der adsorbierten Lösungsmittelteilchen von porösem Material. Ein weiteres Signal (ca. 300 °C) lässt die Zersetzung von nicht hydrolysierten Alkoholatgruppen vermuten. Eine Abnahme der Peaksintensität in Reihe E1→E4 könnte somit eine reduzierte Anzahl der nicht hydrolysierten Alkoholatgruppen mit der Erhöhung des Wassergehaltes in den entsprechenden Gelen wiedergeben. Oberhalb 500 °C wird das Pyrolyseverhalten der Xerogele kaum durch das H₂O/Alkoholat-Verhältnis beeinflusst. In diesem Temperaturintervall zeichnen sich die festkörperchemischen Vorgänge mit zwei exothermen Signalen ab, deren Spitzen bei etwa 670 °C und 750 °C liegen. Im Vorgriff auf die XRPD-Untersuchungen können hier solche Effekte wie Kristallisation von γ - und β -Eukryptit (Absch.2.1.3) und strukturelle Ordnung-Unordnungsphänomene (Absch.2.1.1) diskutiert werden. Die Zuordnung dieser Signale zur Kristallisation von

verschieden geordneten β -LiAlSiO₄-Phasen (ungeordnete bzw. geordnete Kristalle) soll eher als unwahrscheinlich gesehen werden. Nach der röntgenographischen Analyse läuft der Vorgang - Unordnung \rightarrow Ordnung der β -LiAlSiO₄-Struktur relativ langsam in einem breiteren Temperaturintervall $600 < T \text{ } ^\circ\text{C} \leq 1100$ ab (s. Absch. 4.1.2.2, 4.1.3.2). Dadurch sind keine deutlich definierten thermischen Effekte bei der DTA-Kurve zu erwarten.

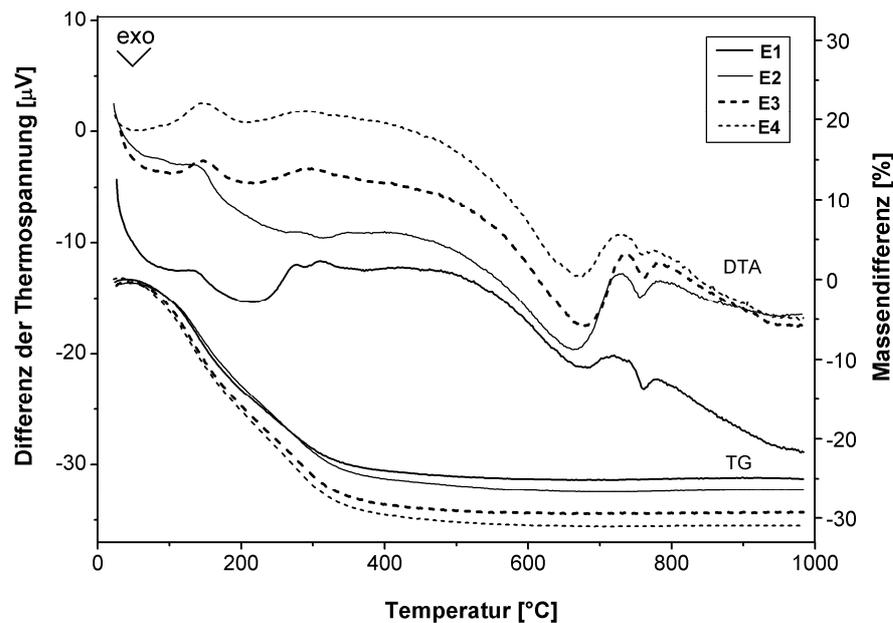


Abb.4.1.3: TG- und DTA-Kurven von nach der SGV2-Methode synthetisierten Xerogelen. E1-E4: unterschiedliche Synthesevorgänge (E1: stöchiometrischer Wassergehalt, E4: ca. dreifacher Überschuss an H₂O; s. Absch. 3.1.1.1). Zum Verdeutlichen des thermischen Verhaltens der Proben vergleiche dazu die DTA-Leermessung (beispielsweise in Abb. 4.1.4 dargestellt), die unter analogen Messbedingungen aufgenommen wurde.

Um zusätzliche Information zu den Effekten zwischen 600 und 800 °C zu gewinnen, wurden weitere DTA-Messungen von bei 400 °C 2h vorbehandeltem Xerogel durchgeführt. Als Resultat der thermischen Vorbehandlung ergibt sich nur noch ein exothermes (gut abgezeichnetes) Signal, und zwar bei 755 °C (hier ohne Abbildung, vgl. Abb. 4.1.20). Im Röntgenbeugungsbild der analog vorbehandelten und bei 650 °C zwei Stunden lang kalzinierten Probe sind die β -LiAlSiO₄-Reflexe mit geringerer Intensität identifizierbar; mit weiterer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur T_{Kalz} kristallisiert zusätzlich γ -LiAlSiO₄ aus amorphem Xerogel (s. Abb. 4.1.6) und bis 1000 °C wandelt es sich wiederum in die β -Form um. Aufgrund der unterscheidbaren Temperaturbearbeitung zeichnet sich der Kristallisationsvorgang mit der Bildung von β -LiAlSiO₄ aus der XRPD-Analyse in der Probe etwas früher ab als aus der DTA. Keinem der Signale der DTA-Kurven kann die polymorphe

Phasenumwandlung zugeordnet werden. Norby [Nor90] bestimmte dies mit einem endothermen Anstieg der DTA-Kurve.

Im Zusammenhang dieser Daten mit den thermoanalytischen Daten der dotierten Präparate (s. Absch. 4.1.4.1) könnten die exothermen Signale zwischen 600 und 800 °C im Falle der undotierten, bei 60 °C getrockneten Xerogele der Kristallisation zunächst des γ -Eukryptits (670 °C) und dann des β -Eukryptits (750 °C) zugeordnet werden. Eventuell wird die Kristallisationstemperatur der metastabilen γ -Modifikation durch die thermische (Vor)Behandlung (bzw. Trocknungsvorgang des Lyogels) stark beeinflusst.

In der Literatur wird meist der über eine Hydrothermalsynthese erhaltene γ -Eukryptit beschrieben (Absch. 2.2). Je nach den Synthesebedingungen tritt γ -LiAlSiO₄ zusammen mit der β -Form oder als Einzelphase auf und bleibt zwischen 600 °C und 900 °C stabil [DD86], [Nor90], [NF92]. Der in dieser Arbeit bestimmte Existenzbereich dieser Phase anhand der DTA- und XRPD-Untersuchungen stimmt mit den Literaturangaben überein.

Citrat-Methode

Das thermische Verhalten dieses Xerogels (s. Abb. 4.1.4) ist mit dem schon beschriebenen Verhalten gut vergleichbar. Aufgrund der thermischen Vorbehandlung bei 360 °C (s. Absch. 3.1.1.2) zeigt dieses Präparat im Gegensatz zu anderen eine höhere Stabilität bis etwa 300 °C, so dass die erste Gewichtsabnahme gering ausgeprägt ist (ca. 4%). Ein kleines endothermes Signal der DTA-Kurve bei 110 °C könnte mit einem Entweichen von während der Aufbewahrung des Präparates erneut aufgenommenem Wasser erklärt werden. Bei der weiteren Pyrolyse verlaufen nun die mit einer Energieabgabe verbundenen Prozesse. Ein breites exothermes Signal tritt zwischen 320 und 450 °C auf und könnte vermutlich als Oxidation organischer Bestandteile gedeutet werden. Diesem folgt ein zweites ebenso verbreitertes Signal nach (Maximum erscheint bei ca. 745 °C). Als mögliche Ursache dieser Peakverbreiterung könnte eine Überlagerung mehrerer Signale angenommen werden, die z. B. unter Bildung der kristallinen β - oder γ -LiAlSiO₄-Phase, und Kristallisation der Nebenphasen, wie Li₂SiO₃ und LiAl₅O₈ (vgl. Abb. 4.1.7-unten) zustande kommen. Allerdings soll zugleich das Entweichen von Pyrolysekohlenstoff, was unter einer Gewichtsabnahme verläuft, nicht ausgeschlossen werden. Bei der Verwendung von Ethylenglykol als Lösemittel kann es bei der Pyrolyse zur Verkokung von einem gewissen Anteil an sorbierten organischen Komponenten kommen (das Xerogel hatte eine schwarze Färbung). Diese Koksverunreinigungen lassen sich erst durch Tempern bei höheren Temperaturen entfernen.

Die Gewichtsveränderung des Xerogels, die sich mit einem gesamten Massenverlust von 52 Gew.% äußert, erreicht erst bei ca. 850 °C ihren Abschluss.

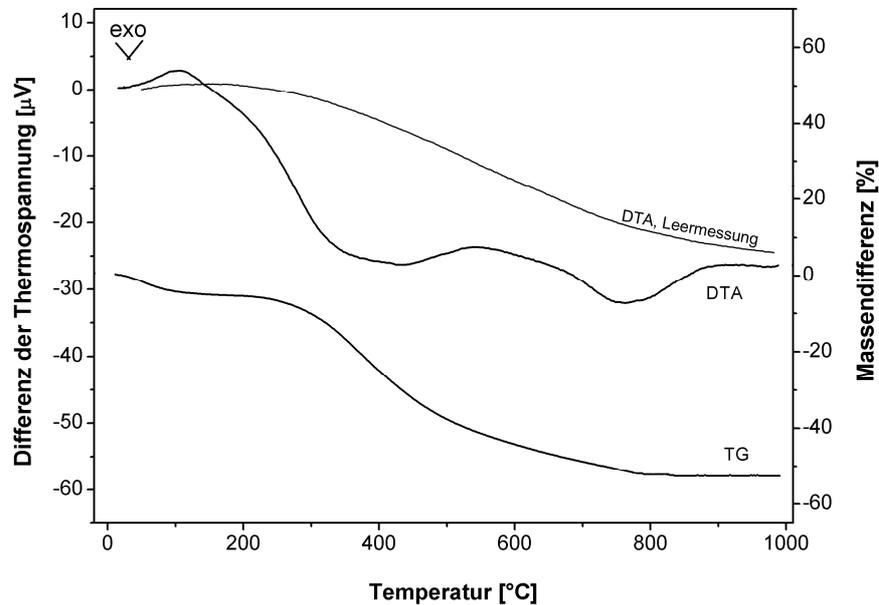


Abb.4.1.4: TG-, DTA-Kurven vom via Citrat-Methode synthetisierten Xerogel. Zum Verdeutlichen des thermischen Verhaltens der Probe vergleiche die DTA-Leermessung.

Acetat-Methode

Das bei 90 °C getrocknete Xerogel zeigt für beide Synthesevarianten, A1 und A2 (Absch. 3.1.1.3) ein sehr ähnliches thermisches Verhalten (s. Abb. 4.1.5). Die zahlreichen Signale der DTA-Kurven in einem Intervall von 20 - 500 °C zeigen ein komplexes thermisches Verhalten an, das dennoch einen grundsätzlich ähnlichen Ablauf wie bei anderen Präparaten erkennen lässt. Der Zersetzungsvorgang findet in zwei Schritten zwischen 40 und 660 °C statt, wobei die gesamte Masseabnahme ca. 53% für die A1- sowie für die A2-Route beträgt. Der Anfangsschritt spiegelt offensichtlich die Verdampfung von restlichem Lösungsmittel (CH_3COOH) mit einer endothermen Spitze in den DTA-Kurven wider. Die Konzentrationsunterschiede von Essigsäure laut den A1- und A2-Synthesevorschriften sind in einer leichten Verschiebung des Signals von 107 °C (50%-ige Lösung, A1) bis zum 115 °C (80%-ige Lösung, A2) zu erkennen. Ab etwa 150 °C zeichnet sich der weitere Verlauf der thermoanalytischen Kurven für beide Route grundsätzlich durch den Abbau der Organik (Acetatgruppen) aus. Bei der Temperatur von 300 °C ist ein starker, vom endothermen Effekt verursachter Anstieg der DTA-Kurve zu beobachten. Dies lässt ein Entweichen oder eine Bildung von flüchtigen organischen Komponenten vermuten. Anschließend wird die

endgültige Verbrennung durch die exothermen Peaks angezeigt. In ganzem Hochtemperaturbereich (600 - 1100 °C) sieht man hingegen keine signifikanten DTA-Sprünge im Falle der A2-Variante. Ebenso wurden keine signifikanten DTA-Signale im Bereich der Pyrolyse des A1-Xerogels bei 600 - 800 °C erzeugt, die auf den Übergang von amorphem zu kristallinem Zustand hindeuten könnten. Erste kristalline Phasen, LiAl_5O_8 und $\beta\text{-SiO}_2$ -Mischkristall, wurden allerdings schon nach einer thermischen Behandlung bei 650 °C röntgenographisch nachgewiesen (s. Absch. 4.1.2.2). Eine Festkörperreaktion, wie z. B. die Bildung der $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ - oder Li_2SiO_3 -Phase, die aus XRPD-Daten nachgewiesen wurden (vgl. Abb. 4.1.7-oben), könnte dem exothermen Signal bei ca. 850 °C zugeordnet werden.

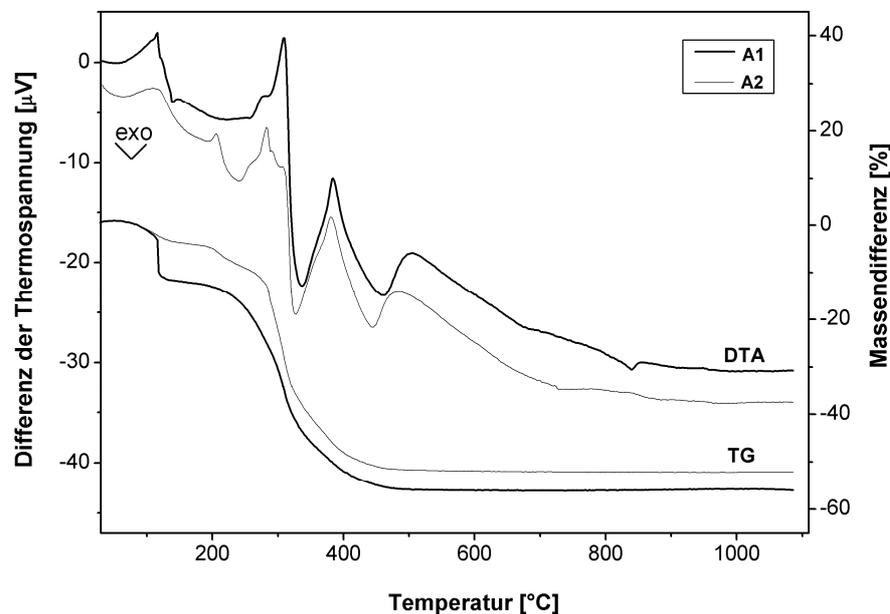


Abb.4.1.5: TG- und DTA-Diagramme von durch die Acetat-Methode hergestellten Xerogel. A1, A2: unterschiedliche Synthesevariante.

Es soll an der Stelle erwähnt werden, dass die Ausbildung des röntgenographisch nachgewiesenen γ -Eukryptits im Falle der SGV1-, Citrat- und A1-Synthesen (s. Absch. 4.1.2.2) oder die polymorphe Phasenumwandlung von γ - nach β -Eukryptit allerdings keinem der Signale der DTA-Kurven zugeordnet werden konnte. Da das röntgenographisch ermittelte Phasenprofil nicht komplett auf die DTA-Daten aufgrund der verschiedenartigen Temperaturbehandlung übertragbar ist, wäre es günstig eine „insitu“-XRD durchzuführen. Dies könnte erlauben die Stabilitätsbereiche von $\gamma\text{-LiAlSiO}_4$ und die Phasenumwandlungsphänomene je nach den Synthesebedingungen vollständiger zu erklären.

4.1.2.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen: qualitative und quantitative

Phasenanalyse

In diesem Abschnitt wird die röntgenographische Phasenidentifizierung und -quantifizierung im Hinblick auf Synthesevariante und Art der thermischen Behandlung der Proben dargestellt und diskutiert. Es stellt sich bei der Phasenanalyse heraus, dass beide Aspekte sich stark auf die Phasenzusammensetzung der Präparate auswirken. Im Folgenden werden zwei Temperaturbereiche betrachtet: tiefe Temperaturen (600 - 800 °C) und hohe Temperaturen (800 - 1300 °C) (zu den verwendeten Temperaturregimen s. Tab. 3.1.3). Eine wesentliche Rolle wird in den nachfolgenden Erörterungen die Unterscheidung bzw. werden die Übergänge zwischen diversen β -, γ -LiAlSiO₄-Phasen und Mischkristallphasen mit dem β -LiAlSiO₄- oder β -SiO₂-Strukturtyp spielen (zur Hilfestellung s. schematische Übersicht dieser Phasen in Abb. 2.1.5). An dieser Stelle soll der Begriff "β-Eukryptit-Fraktionierung" erläutert werden, der beginnend von diesem Abschnitt in der Arbeit verwendet wird. "β-Eukryptit-Fraktionen" sind dabei die β -LiAlSiO₄-Phasen und β -LiAlSiO₄-Mischkristallphasen ($1 < \text{Si/Al} < \text{ca. } 1,5$), die sich während der Kalzinierung bilden und sich in ihrem Strukturordnungsgrad oder auch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Zur Unterscheidung werden diese Eukryptit-Fraktionen als β -, β' -, β'' -...-Fraktionen bezeichnet (nähere Details werden bei der Phasenquantifizierung gegeben). Diese Nomenklatur wird in den folgenden Abschnitten, auch bei der Betrachtung der dotierten Präparate, beibehalten.

Die Beschreibung der Messapparatur und die eingehaltenen Apparate- und Messparameter sind dem Abschnitt 3.2.2.1 zu entnehmen, zur Auswertung der Messdaten siehe Abschnitt 3.2.2.4.

Phasenidentifizierung

In den Abbildungen 4.1.6 - 4.1.7 sind die XRPD-Aufnahmen von thermisch behandelten Xerogelen bei 600 - 800 °C je nach Syntheseweg dargestellt. Wie man sieht, dominiert trotz unterschiedlicher Herstellungswege der amorphe Zustand in allen Proben bis zu einer Kalzinierungstemperatur T_{Kalz} von etwa 600 (650) °C. Geht man zu höheren Temperaturen, findet ein Übergang zu einem thermodynamisch stabileren kristallinen Zustand statt. Nach den DTA-Untersuchungen (Absch. 4.1.2.1) zeichnen sich die Kristallisationsprozesse ab ca. 500 °C ab. Hier ist zu beachten, dass das röntgenographisch ermittelte Phasenprofil nicht komplett auf die DTA-Daten aufgrund der verschiedenartigen Temperaturbehandlung übertragbar ist.

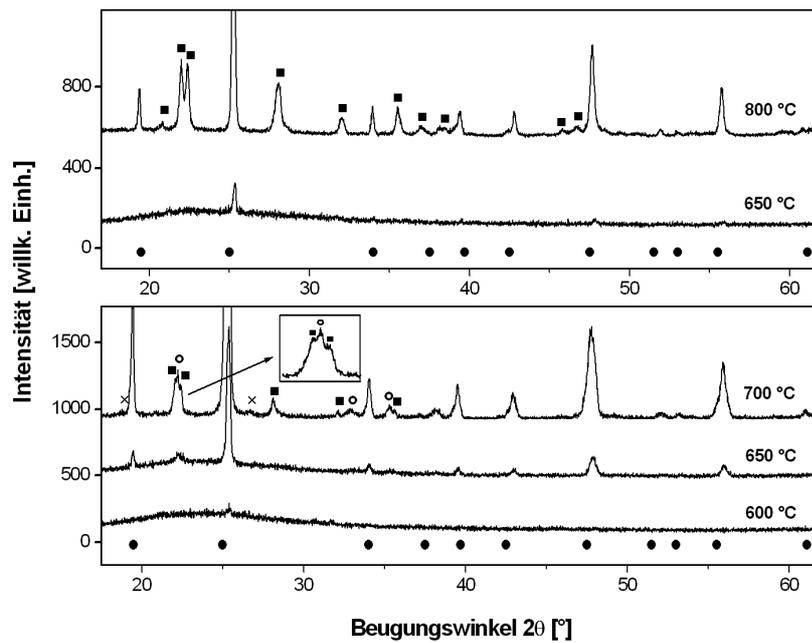


Abb.4.1.6: XRPD-Aufnahmen der bei 600-800 °C behandelten Probe. Sol-Gel-Verfahren. oben: SGV2 (E3-Synthesevorschrift); unten: SGV1 (die Überlagerung der zwei Hauptreflexe (111), (002) vom γ -Eukryptit mit dem (011)-Reflex vom LiAlO₂ liefert einen breiten Reflex mit Schulter bei etwa 22,5° 2 θ).

(●): β -LiAlSiO₄ [ICS90, #32595], (■): γ -LiAlSiO₄ [ICS90, #66137], (x): Li₂SiO₃ [ICS90, #28192], (○): γ -LiAlO₂ [ICS90, #23815].

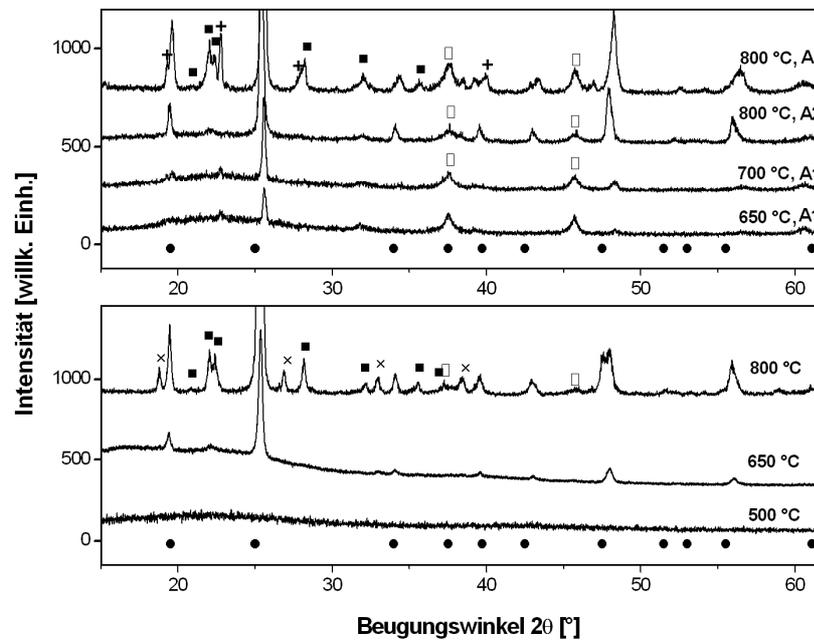


Abb.4.1.7: XRPD-Aufnahmen der bei 600 - 800 °C behandelten Proben. oben: Acetat-Synthese; unten: Citrat-Synthese.

(●): β -LiAlSiO₄, (■): γ -LiAlSiO₄, (x): Li₂SiO₃, (□): LiAl₅O₈ [ICS90, #83016], (+): β -LiAlSi₂O₆ [ICS90, #14235].

Die infolge des Kristallisationsprozesses zuerst gebildete kristalline Phase ist beim SGV1-, SGV2- und Citrat-Verfahren dem β -Eukryptit zuzuordnen (auf den Abbildungen s. $T_{\text{Kalz}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit steigender Temperatur wird jedoch ein unterschiedliches syntheseabhängiges Phasemuster erhalten. Alle auftretenden Nebenreflexe sind im Falle der SGV2-Methode, E2-E4-Synthesevorschriften, (Abb. 4.1.6-oben) eindeutig als metastabiler γ -Eukryptit zu identifizieren. Laut der Literatur ist dagegen der α -Eukryptit die häufige Nebenphase nach den Sol-Gel-Synthesewegen [GP01], [AMS02], [MLB93]. Unter Verwendung des E1-Synthesevorschriftes können als Nebenphasen γ -LiAlSiO₄ und LiAl₅O₈ nachgewiesen werden (ohne Abbildung). D. h., dass eine homogene Verteilung der Elemente auf atomarer Ebene unter den E2-E4-Bedingungen erreicht wird und die Sinterergebnisse damit verbessert sind. Im Falle der SGV1-Methode liegen zusätzlich zum γ -Eukryptit γ -LiAlO₂ und Li₂SiO₃ (geringere Reflexintensität) bei $T_{\text{Kalz}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ vor (Abb. 4.1.6-unten). In Analogie bilden sich das LiAl₅O₈ und Li₂SiO₃ neben β - und γ -Eukryptit bei den Citrat-Proben auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 4.1.7-unten).

Anders als bei diesen drei Herstellungsverfahren wird offensichtlich LiAl₅O₈ nach den beiden Acetat-Routen aus einer amorphen Phase zuerst kristallisieren (Abb. 4.1.7-oben). Zudem, im Vorgriff auf die Ergebnisse der Rietveld-Analyse (s. unten), kristallisiert ein β -SiO₂-Mischkristall anstatt LiAlSiO₄, was sich in der XRPD-Aufnahme nach Kalzinierung bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ neben LiAl₅O₈ erkennen lässt⁶⁾. Darüber hinaus zeigen sich die Unterschiede der Phasenzusammensetzung zwischen A1- und A2-Acetat-Proben bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Falle der A1-Route treten β -LiAlSi₂O₆ (β -Spodumen), γ -LiAlSiO₄ und LiAl₅O₈ zusätzlich auf, während für A2 lediglich die LiAl₅O₈-Reflexe bei niedrigen Temperaturen nachzuweisen sind.

Im Folgenden werden die bei hohen Temperaturen kalzinierten Xerogele je nach der Herstellungsverfahren betrachtet. In den Abbildungen 4.1.8 - 4.1.12 sind die XRPD-Aufnahmen nach der Behandlung in einem Bereich von 800 bis $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt.

Wie die Abbildung 4.1.8 zeigt, bringt eine weitere Temperatursteigerung bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ keine qualitativen Änderungen ins Phasenbestandsprofil der Probe, wenn sie über die E2- und E4-Synthesevorschriften der SGV2-Methode hergestellt wurde. Die $\gamma \rightarrow \beta$ -Phasenumwandlung ist bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig, und es liegt der reinphasige β -Eukryptit vor. Wird die Temperatur bis auf $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ weiterhin erhöht, so bleibt das erhaltene Zielprodukt stabil, und es treten keine anderen Fremdphasen auf. Im Falle den E1-Synthesebedingungen sind die Reflexe von LiAl₅O₈ mit geringerer Intensität bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ in den XRPD-Aufnahmen noch identifizierbar (ohne Abbildung).

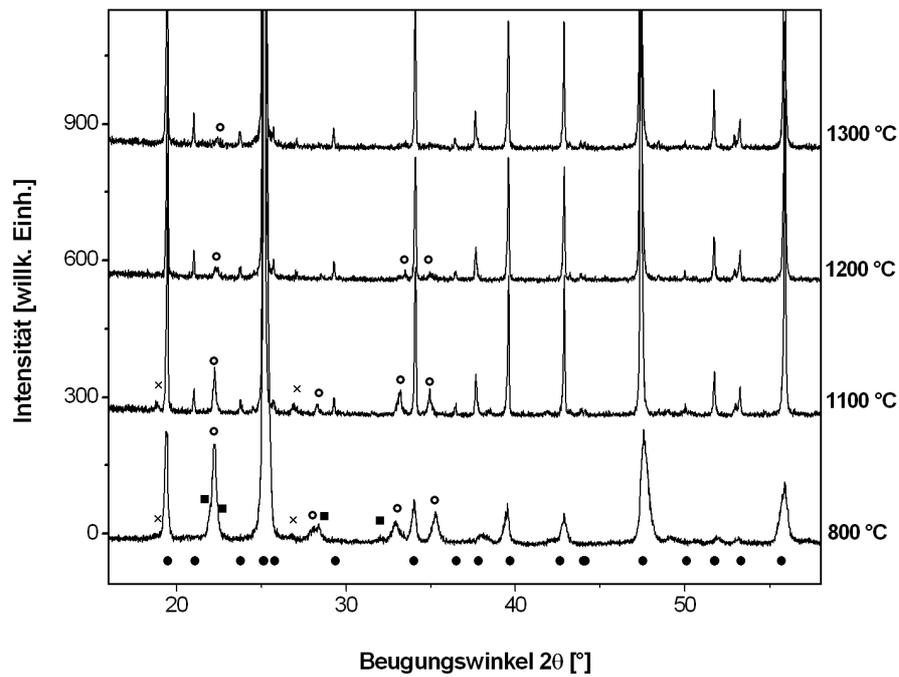


Abb. 4.1.8: XRPD-Aufnahmen der bei 800 - 1100 °C behandelten Proben. SGV2, E3-Synthesevorschrift; (●): β -LiAlSiO₄, (■): γ -LiAlSiO₄.

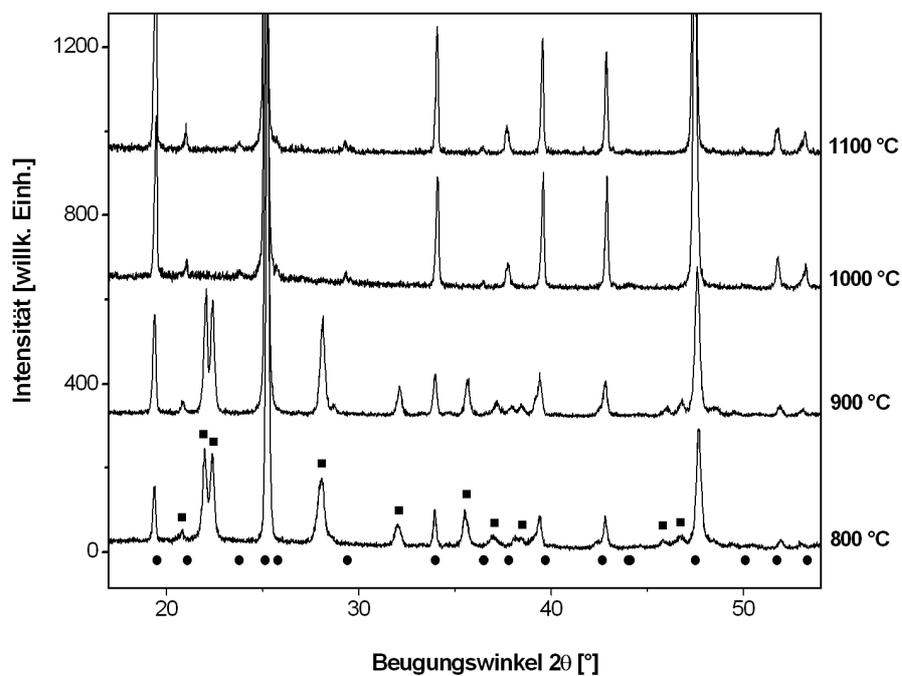


Abb. 4.1.9: XRPD-Aufnahmen der bei 800 - 1300 °C behandelten Proben. SGV1, Temperaturregime a; (●): β -LiAlSiO₄, (■): γ -LiAlSiO₄, (x): Li₂SiO₃, (○): γ -LiAlO₂.

⁶⁾ Die Gewichtsanteile von LiAl₅O₈ zu β -SiO₂-Mischkristall liegen bei $T_{\text{Kalz}} = 650$ °C in einem Verhältnis von 5:1 vor (für A1-Route).

Trotz einer Ähnlichkeit der Synthesevorgänge nach dem Sol-Gel-Verfahren, haben die Proben von SGV1 ihre eigenen Merkmale des thermischen Verhaltens (s. Abb. 4.1.9). Unter analoger thermischer Bearbeitung (Regime *a*) kommt es nicht zur Bildung von phasenreinem β -LiAlSiO₄ bis 1300 °C, obwohl das Präparat im Vorgriff auf die quantitative Phasenanalyse (s. unten) schon bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C vorwiegend aus der Zielphase besteht. Oberhalb 800 °C liegt die γ -LiAlO₂- und - mit einer geringeren Reflexintensität - die Li₂SiO₃-Phase neben dem β -Eukryptit vor; ab 1200 °C sind nur noch die kleinen Reflexe von γ -LiAlO₂ erkennbar. Zur Feststellung, ob der reine β -Eukryptit nach dieser Variante des Sol-Gel-Verfahrens erreicht werden kann und die Verunreinigung durch LiAlO₂ sich durch Optimierung der thermischen Behandlung vermeiden lässt, wurde ein anderes Temperaturregime (Regime *b*, Tab. 3.1.3) eingesetzt. Das phasenreine Zielprodukt wurde nun bei 1200 °C unter einer gleichzeitigen Erhöhung der Temperzeit und Aufheizdauer (16h bzw. 3 °C/min) gebildet. So lässt sich feststellen, dass die Reaktion unter den Bedingungen der SGV1-Methode weniger gut bzw. langsamer voranschreitet als im Falle von SGV2. Die REM-Untersuchungen können zur Unterstützung dieser Aussage benutzt werden (s. Absch. 4.1.2.3).

In Abbildung 4.1.10 sind die Beugungsaufnahmen von über die Citrat-Synthese erhaltenen Produkten nach Behandlung in einem Intervall von 800 - 1100 °C dargestellt. Zwischen 800 und 900 °C liegen zusätzlich zu dem β -Eukryptit solche Phasen wie γ -LiAlSiO₄, LiAl₅O₈ und Li₂SiO₃ vor, deren hohe Reflexintensität nach der Kalzinierung bei 900 °C drastisch abnimmt. Ähnlich der SGV2-Methode kommt es zur Bildung von reinphasigem β -LiAlSiO₄ bei 1000°C, welches weiterhin auch bis 1100 °C stabil bleibt. Rückblickend zu der Kombination von Nebenphasen ist noch folgendes zu erwähnen. Sind LiAl₅O₈ und Li₂SiO₃ die Gleichgewichtsphasen, dann sollte ausgehend vom Syntheseansatz Li:Al:Si = 1:1:1 eine Abweichung von der stöchiometrischen Eukryptit-Zusammensetzung bestehen. Dies könnte auch bei der SGV1 der Fall sein, wenn ein Phasenprofil mit γ -, β -LiAlSiO₄ und LiAlO₂ assoziiert ist. Im Vorgriff auf die Ergebnisse der Rietveld-Analyse (s. unten) kann festgestellt werden, dass bei den tiefen Temperaturen in diesen Präparaten eine feste Lösung von β -SiO₂ in β -LiAlSiO₄ vorliegt. Das Auftreten der Mischkristall-Phase kann man in einer Arbeit von H. Suzuki et al. [STS91] bestätigt finden, in der eine β -Eukryptit feste Lösung statt einer stöchiometrischen Verbindung mittels TEM im Falle einer Sol-Gel-Synthese bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C registriert wurde.

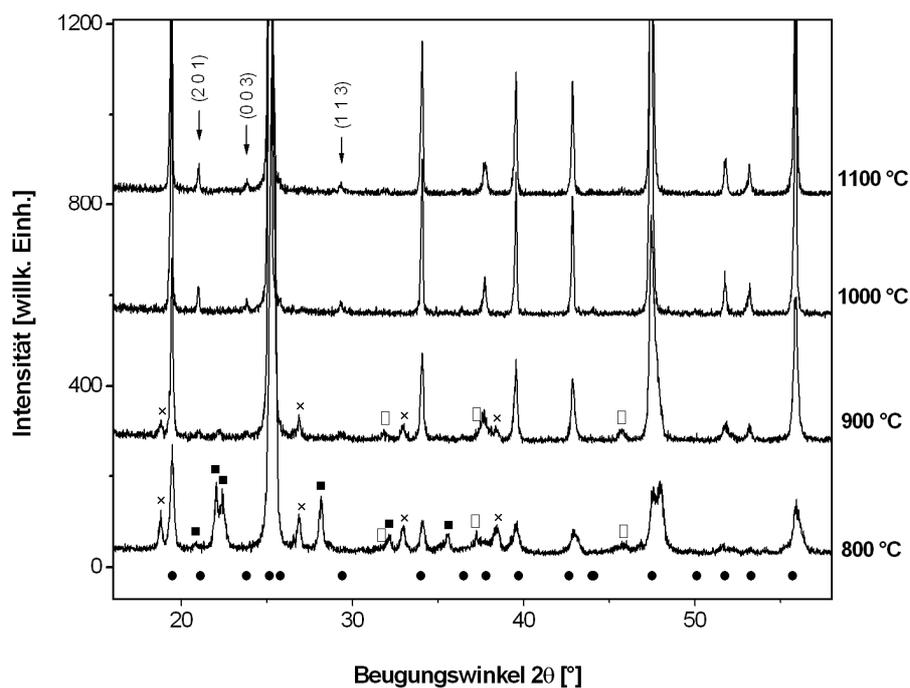


Abb. 4.1.10: XRPD-Aufnahmen der bei 800 - 1100 °C behandelten Proben. Citrat-Synthese.

(●): β -LiAlSiO₄, (■): γ -LiAlSiO₄, (x): Li₂SiO₃, (□): LiAl₅O₈, (↓): Überstruktureffekte.

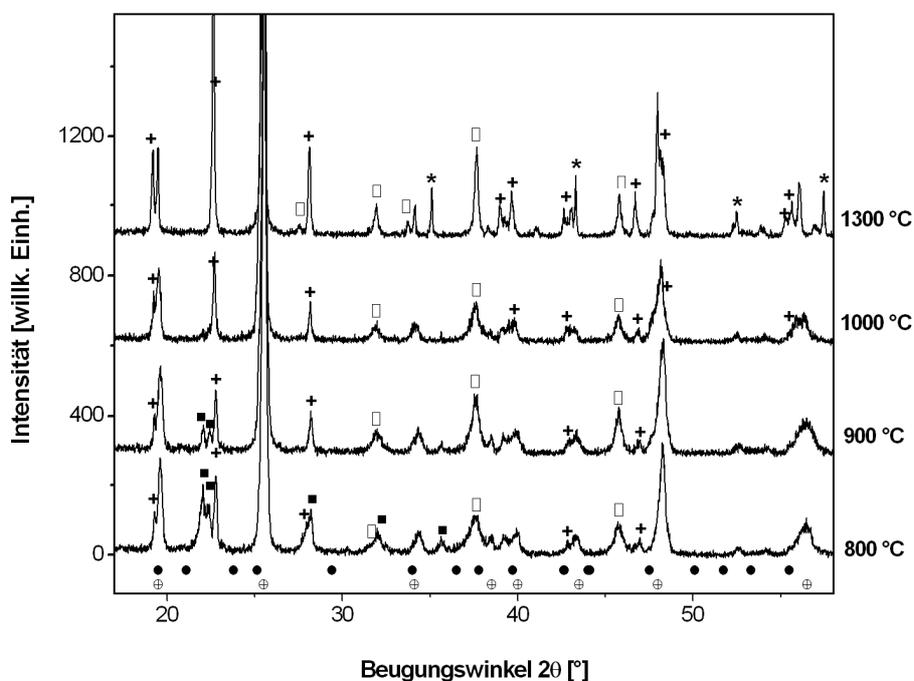


Abb. 4.1.11: XRPD-Aufnahmen der bei 800 - 1300 °C behandelten Proben. Al-Acetat-Synthese.

(●): β -LiAlSiO₄, (⊕): β -SiO₂-Mischkristall [ICS90, #26805 (Li_{0,67}Al_{0,67}Si_{1,33}O₄)], (■): γ -LiAlSiO₄, (□): LiAl₅O₈, (+): β -LiAlSi₂O₆, (*): α -Al₂O₃ [ICS90, #73725].

An dieser Stelle sollen auch die Merkmale des thermischen Verhaltens der Zielphase erwähnt werden, die aus den Diffraktogrammen zu gewinnen sind. Die Reflexlagen insbesondere von *l*-hochindizierten Reflexen sind bei niedrigeren T_{Kalz} hinsichtlich deren Lage in "ideal geordnetem" β -Eukryptit zu größeren 2θ -Winkeln verschoben (s. Referenz in den entsprechenden Abbildungen)⁷⁾; unter dem Einsatz von höherer Temperatur lässt dies beseitigen (gilt für Sol-Gel- und Citrat-Methoden). Darüber hinaus sind die Intensitäten von *a*- und *c*-Überstruktureflexen zu höheren T_{Kalz} gut zu erkennen (beispielhaft in Abb. 4.1.10 gezeigt).

Aufgrund von XRPD-Untersuchungen der über die Acetat-Methode (A1, A2) präparierten Proben kann man diese Herstellungsart als eine ungeeignete Methode zum Gewinn von β -LiAlSiO₄ bezeichnen (unter den verwendeten Synthesebedingungen!). Im untersuchten Temperaturbereich bildet sich kein Zielprodukt. Eine vielfältige Nebenphasenkombination ist bei der Kalzinierung zwischen 800 - 1300 °C zu beobachten. Man findet bei der A1-Route γ -LiAlSiO₄, LiAl₅O₈, β -LiAlSi₂O₆ (β -Spodumen) (s. Abb. 4.1.11), bei der A2-Route auch Al₆Si₂O₁₃ (Mullit) mit kleiner Reflexintensität, jedoch kein γ -LiAlSiO₄ (Abb. 4.1.12). In den XRPD-Aufnahmen fällt auf, dass die bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C stark verschobenen Reflexe der interessierenden Phase selbst bei hoher T_{Kalz} keine signifikante Änderung ihrer Reflexlagen zeigen; keine Überstruktureflexe sind identifizierbar. In dem Zusammenhang könnte wie auch bei tiefen Temperaturen auf eine erhebliche Stöchiometrieabweichung geschlossen werden. Nach den Ergebnissen der nachfolgend diskutierten Rietveld-Analyse bildet sich vorwiegend ein Hochquarz-Mischkristall in den Proben anstelle von β -LiAlSiO₄. Offensichtlich wird die Bildung des stöchiometrischen β -Eukryptits durch die Inhomogenität auf atomarer Ebene und eine bevorzugte Kristallisation von Lithiumaluminat gehemmt.

Zum Zwecke der Optimierung der Behandlungsparameter wurde eine Versuchsreihe unter Variation der thermischen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Aufheizrate- und Temperdauererhöhung (Temperaturregime *b*, Tab. 3.1.3) grundsätzlich nur die Bildungskinetik des β -Spodumens bei A1- und auch A2-Acetat-Route beeinflusst.

⁷⁾ Beim β -Eukryptit weist eine Reflexlageverschiebung auf eine Abweichung entweder von der Zusammensetzung oder dem geordneten Strukturzustand hin (s. unten und Absch. 4.1.3.1).

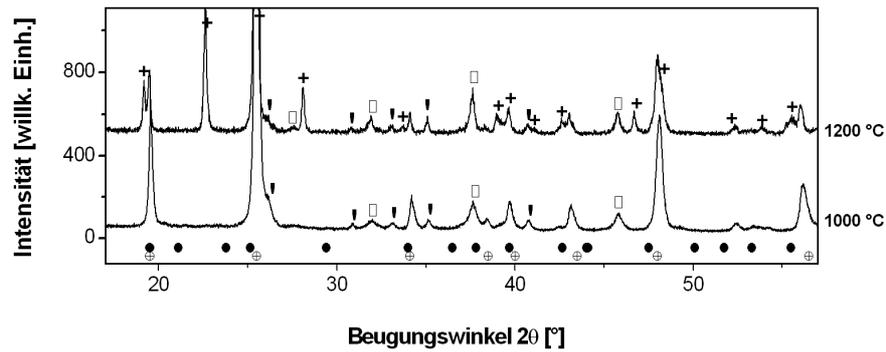


Abb. 4.1.12: XRPD-Aufnahmen der bei 800 - 1200 °C behandelten Proben. A2-Acetat-Synthese.

(●): β -LiAlSiO₄, (⊕): β -SiO₂-Mischkristall, (□): LiAl₅O₈, (+): β -LiAlSi₂O₆, ('): Al₆Si₂O₁₃ [ICS90, #66448]

Phasenquantifizierung

Bei der Kalzinierung im Tieftemperaturbereich machen sich starke Abweichungen im Kristallinitätsgrad der Proben je nach deren Herstellung bemerkbar. Die XRPD-Aufnahmen im Falle der SGV2- und der beiden Acetat-Synthesen zeigen bei $T_{\text{Kalz}} = 650$ °C gegenüber den SGV1- und Citrat-Synthesen einen größeren Anteil der amorphen Bestandteile (vgl. Abb. 4.1.6 und 4.1.7). Hier sei darauf hingewiesen, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den E1-E4-Varianten von SGV2 festgestellt wurden. Nach den Ergebnissen der thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen (s. Absch. 4.1.2.1 bzw. oben) lässt sich das Vorliegen von amorphen Anteilen oberhalb $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C für alle Synthesewegen ausschließen.

In der Abbildung 4.1.13 sind die Ergebnisse der Rietveld-Analyse der Proben (Absch. 2.5) nach der Kalzinierung bei höheren Temperaturen, zwischen 800 und 1300 °C, zusammengestellt. Um einen quantitativen Eindruck besser zu vermitteln und ein Maß für die synthesebedingte Wirkung darzustellen, ist das jeweilige quantitative Phasenprofil von vergleichbar thermisch behandelten Präparaten abgebildet. Wie bereits oben erwähnt, findet eine Fraktionierung der β -Eukryptit-Phase bei der Kalzinierung statt. Dies wurde mittels Rietveld-Analyse in mehreren Proben nachgewiesen⁸⁾ und weist auf eine vorhandene Metrikfluktuation der zu untersuchenden Phase hin, die durch eine Stöchiometrieabweichung (Bildung der β -LiAlSiO₄-Mischkristalle mit $1 < \text{Si}/\text{Al} < \text{ca. } 1,5$) oder durch eine strukturelle Unordnung hervorgerufen werden kann (dazu näher in. Absch. 4.1.3.1). An dieser Stelle muss betont werden, dass die phasenreinen β -LiAlSiO₄-Proben aus den erwähnten Methoden nach der AAS- und ICP-OES-Elementanalyse stöchiometrisch richtig sind (Tab. A2 /Anh. A).

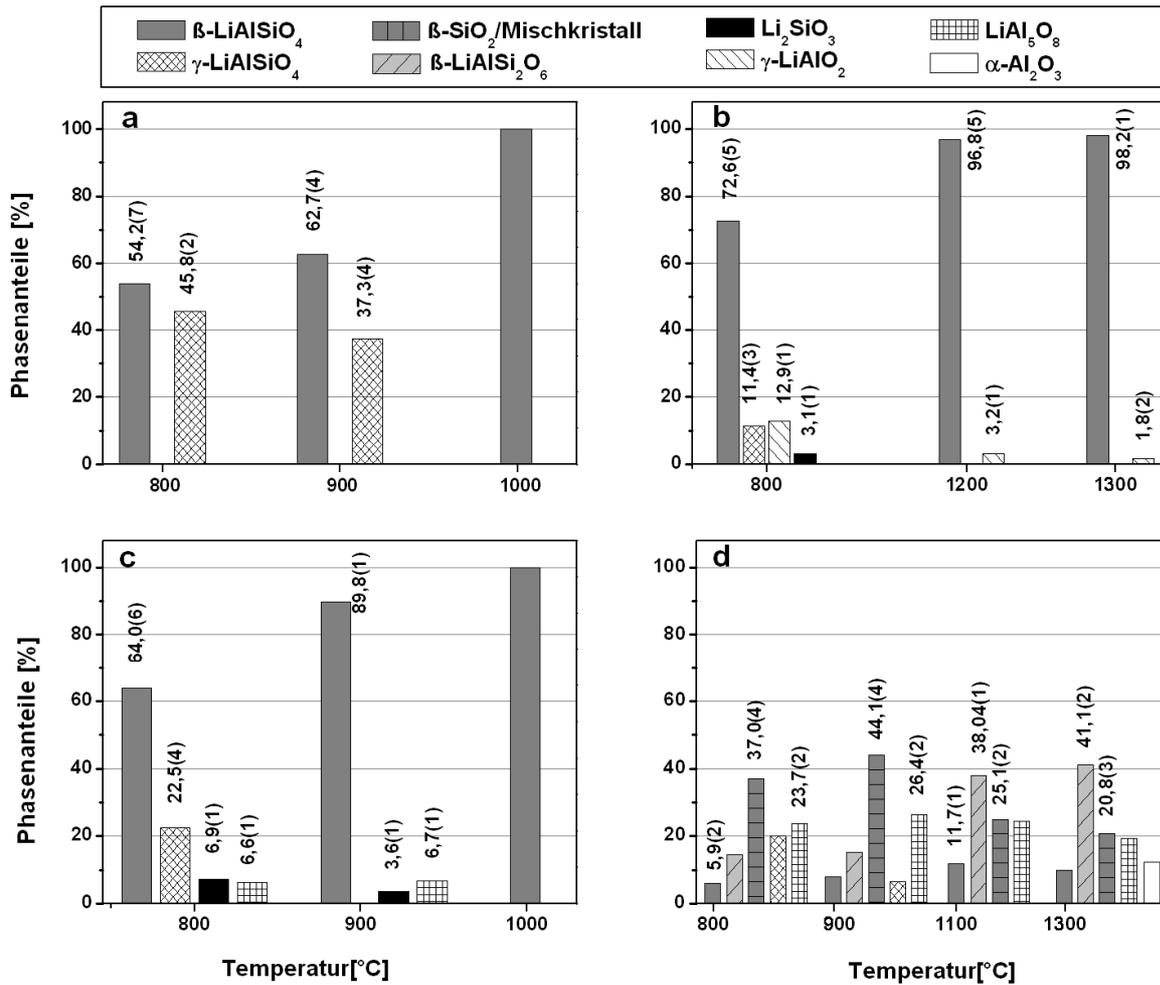


Abb.4.1.13: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der in einem Intervall von 800 - 1300 °C behandelten Präparate (zum Temperaturregime s. Tab. 3.1.3).

a: SGV2, E3-Synthesevorschrift; **b:** SGV1, Temperaturregime a;

c: Citrat-Methode; **d:** A1-Acetat-Methode, Temperaturregime a;

Der quantitative Gehalt vom β-Eukryptit stellt im Falle beider Sol-Gel- und Citrat-Methoden eine Summe aus den quantitativen Anteilen der verfeinerten β-Fractionen dar.

T [°C]	SGV1		SGV2		Citrat		A1-Acetat	
	Si/Al	x	Si/Al	x	Si/Al	x	Si/Al	x
800	1,5*	0,20*	k.A.	k.A.	1,11	0,05	2,64	0,45
900	—	—	k.A.	k.A.	1,22	0,10	3,00	0,50
1000	—	—	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	2,33	0,40
1100	1,25**	0,11**	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	2,03	0,34
1200	1,13* k.A.**	0,06* k.A.**	—	—	—	—	2,03 (1300°C)	0,34 (1300°C)

Tab. 4.1.1: Abweichungen vom Verhältnis Li:Al:Si = 1:1:1 des β-Eukryptit; berechnet aus der quantitativen Phasenanalyse, angegeben als das Si/Al-Verhältnis und der stöchiometrische Index x in Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄.

k.A. keine stöchiometrische Abweichung;

* Temperaturregime a;

** Temperaturregime b.

Die Phasenquantifizierung zeigt eine relativ hohe Ausbeute an β -Eukryptit (über 50 Gew.%) für beide Varianten der Sol-Gel-Methoden sowie für die Citrat-Methode schon bei $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Das geringste Verhältnis von Nebenbestandteilen zum Hauptbestandteil (Zielphase ca. 73 Gew.%) liefert dabei die SGV1-Synthese (Abb. 4.1.13-b). Allerdings kommt keine weitere rasche Bildung von β -LiAlSiO₄ im Vergleich zu anderen Synthesen zustande. Die verbleibenden ca. 2 Gew.% von γ -LiAlO₂ sind noch bei 1300 °C anwesend. Darüber hinaus lässt die Berücksichtigung des Elementgehaltes in den Nebenphasen, LiAlO₂ und Li₂SiO₃, für den Temperaturbereich 800 - 1300 °C darauf schließen, dass eine Abweichung von der Stöchiometrie Li:Al:Si = 1:1:1, und zwar ein Si-Überschuss, in der Eukryptit-Phase vorhanden ist. Phasenreinheit ist in der Eukryptit-Probe bei $T_{\text{Kalz}} = 1200^\circ \text{C}$ unter Verwendung höherer thermischer Belastung (Temperaturregime *b*; ohne Abbildung) mittels der Rietveld-Analyse nachgewiesen. Es zeigt sich hier ebenso eine abweichende Zusammensetzung in der β -LiAlSiO₄-Phase, solange bis das phasenreine Zielprodukt ausgebildet wird (s. Tab. 4.1.1).

Abbildung 4.1.13-a gibt die Daten zur quantitativen Phasenanalyse der Präparate, die über SGV2-Synthese hergestellt wurden. In den Proben resultierte für $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ der höchste Gewichtsanteil von γ -LiAlSiO₄ im Vergleich zu anderen Synthesen, und zwar ca. 40 - 50 Gew.%. Dieser wird oberhalb $T_{\text{Kalz}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ abgebaut. Da die chemische Zusammensetzung beider kristalliner Phasen, β - und γ -LiAlSiO₄, das Verhältnis Li:Al:Si = 1:1:1 erfüllt, gibt es aus der quantitativen Phasenanalyse keine Hinweise auf eine Abweichung von der "idealen Stöchiometrie" in der β -Eukryptit-Phase. Die Variation der Synthesebedingungen E2-E4 brachte auch im Temperaturbereich oberhalb 800 °C keinen relevanten Unterschied. Aufgrund der Phasenunreinheit (LiAl₅O₈) wird hier und auch im Weiteren auf die nach der E1-Vorschrift hergestellten Proben bei der Diskussion nicht eingegangen.

Im Gegensatz zur SGV2-Synthese ist ein etwa auf die Hälfte gesunkener Prozentgehalt von γ -LiAlSiO₄ bei 800 °C in der Probe zu beobachten, die über die Citrat-Methode hergestellt wurde (s. Abb. 4.1.13-c). Nach der vollständigen $\gamma \rightarrow \beta$ -Phasentransformation ($T_{\text{Kalz}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) reagiert restliches LiAl₅O₈ und Li₂SiO₃ mit ca. 7 bzw. 4 Gew.% bis 1000 °C zum β -Eukryptit. Wie im Falle der SGV1-Methode lässt sich ein überschüssiger Si-Gehalt in der untersuchten Phase zwischen 800 und 900 °C anhand der quantitativen Phasenanalyse ermitteln (s. Tab. 4.1.1).

⁸⁾ Für die Rietveld-Analyse mittels des Programms *Topas* wurde ein Modell mit zwei (drei) β -Eukryptit-Strukturphasen angenommen. Die Struktur- und Realbauparameter dieser Phasen wurden gekoppelt behandelt, jedoch mit unabhängiger Metrik (s. Abschn. 3.2.2.4).

Aus der Rietveld-Analyse geht die bevorzugte Bildung eines hexagonalen β - SiO_2 -Mischkristalls in den über beide Acetat-Routen synthetisierten Proben hervor. Unterhalb 1000 °C tritt diese Phase als Hauptphase auf: für A1 - max. 50 Gew.%, für A2 - max. 70 Gew.% (s. Abb. 4.1.13-d, ohne Abbildung für A2-Route). In der Tabelle 4.1.1 ist ihre Zusammensetzung, die aus der quantitativen Analyse berechnet wurde, je nach der Kalzinierungstemperatur beispielhaft für die A1-Variante gegeben. Bei dieser Acetat-Route wurde auch neben dem Letztgenannten eine dem β -Eukryptit ähnliche Phase, jedoch mit einem geringen Gewichtsgehalt (max. 12 Gew.%), verfeinert. Offensichtlich ist diese Phase durch die polymorphe Phasenumwandlung von γ - LiAlSiO_4 entstanden. Diese Phase wird im Weiteren nicht mehr berücksichtigt. Unter Verwendung der A2-Acetat-Route wurden keine weiteren Phasen gefunden, die eine zum β -Eukryptit ähnliche Elementarzelle aufweist. Nach der quantitativen Analyse und auch der Gitterkonstantenbestimmung (s. Absch. 4.1.3.1) entspricht die Zusammensetzung des nach beiden Synthesevarianten oberhalb 1000 °C gebildeten β - SiO_2 -Mischkristalls dem Verhältnis von $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 \approx 1:1:4$, d. h. eine Summenformel $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Diese hexagonale $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Phase wandelt bei hoher T_{Kalz} in eine thermodynamisch stabile tetragonale Form (β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) um⁹⁾. Unter einer anderen Heizmethode (Temperaturregime *b*) lässt sich im Falle beider Acetat-Route lediglich die Bildungskinetik von β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ beeinflussen.

Auf die oben erwähnte Fraktionierung der β -Eukryptit-Phase zurückkommend sind folgende Resultate der Rietveld-Analyse hinsichtlich des thermischen Verhaltens zu erläutern (betrifft die Sol-Gel- und Citrat-Synthesen):

- Das Vorliegen von zwei bis drei Fraktionen lässt sich in den Beugungsdiagrammen nachweisen (auf eine Fraktion mit <5 Gew.% wurde bei der Verfeinerung verzichtet, da keine relevanten Veränderungen der zu untersuchenden Größen und der R-Werte beobachtet wurden). In der Literatur sind Aspekte einer "Fraktionierung" kaum beschrieben. Xu et al. [XHB00] hat wohl als erster diese gesehen, aber nicht eingehend behandelt. Er stellte fest, dass bis zu sieben Fraktionen in einer über eine Festkörperreaktion hergestellten Probe vorliegen, und wies zu deren Existenz auf Besonderheiten der Synthese hin.

⁹⁾ In Bezug auf die Untersuchungen von Li [Li68], Skokan et al. [SNM83] handelt es sich um eine polymorphe Umwandlung des Spodumens $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ von seiner hexagonalen Form (als " β -Quarz feste Lösung" oder ebenso als " γ -Spodumen" bekannt) in die tetragonale Form (β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, Hochtemperaturmodifikation) (s. auch Tab. 2.1.5). Dieser Phasenübergang wurde von anderen Autoren (Yang et al. [YSY91], Bruneton et al. [BBM97]) auch in den nach einer Sol-Gel-Variante hergestellten Präparaten beobachtet.

- Die Fraktionierung ist sowohl von der Temperdauer als auch von der Temperatur abhängig; je höher T_{Kalz} und/oder die Temperdauer ist, desto niedriger ist die Fraktionenzahl und/oder der quantitative Anteil der zusätzlich vorhandenen Fraktion(en) (β' -Fraktion, β'' -Fraktion) neben einer Hauptfraktion (β -Fraktion). Als β -Fraktion wird im Rahmen der Arbeit die β -Eukryptit-Phase bezeichnet, deren Größe der Elementarzelle näher zu der vom geordneten β -LiAlSiO₄ (Typ III, s. Absch. 2.1.1) liegt. Nach der Kalzinierung im Tieftemperaturbereich tritt diese Fraktion in einem meistens höheren quantitativen Gehalt gegenüber den anderen, in der Probe vorhandenen Fraktionen auf. Mit der Temperaturerhöhung nimmt der Gewichtsanteil der β -Fraktion stets zu. Die erläuterte Fraktionennomenklatur wird im Weiteren beibehalten. Die Abbildung 4.1.14 und die in der Tabelle 4.1.2 eingetragenen Angaben betreffs des quantitativen Fraktionenverhältnisses spiegeln die erläuterte temperaturbedingte Änderungstendenz wider. Es lässt sich ein ähnliches Verhalten bei den Sol-Gel- und Citrat-Methoden im Kalzinierungsbereich von 800 °C bis 1200 °C beobachten.

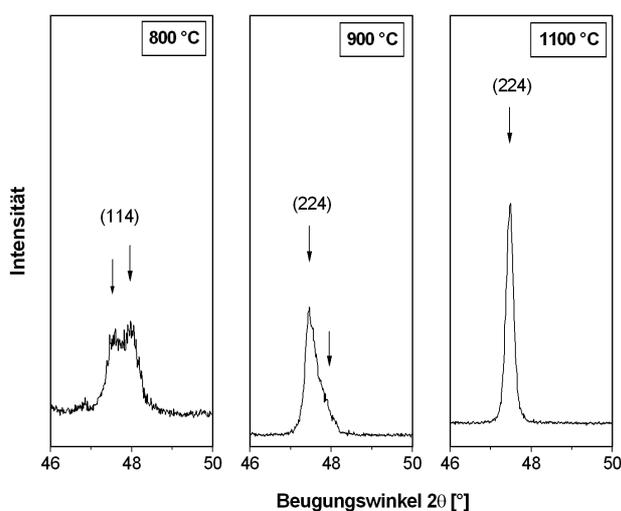


Abb. 4.1.14: Aufspaltung eines hoch l -indizierten Reflexes von β -LiAlSiO₄ in Abhängigkeit von T_{Kalz} der Probe (Citrat-Synthese).

Die β -Eukryptit-Fractionen zeigen unterschiedliche Ordnungsgrade der Struktur in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur (\Rightarrow hier (114)- bzw. (224)-Reflex). Dies wird in Absch. 4.1.3 ausführlich diskutiert.

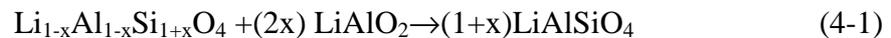
T [°C]	SGV1	SGV2	Citrat
800	0,3(1) [*]	0,7(1)	1,2(1)
900	—	0,7(1)	0,6 (1)/ 0,4(1) [#]
1000	—	0,4(1)	0,5(1)
1100	0,1(1) ^{**}	0,3(1)	—
1200	0,1(1) [*] 0,1(1)^{**}	—	0,3(1)

Tab. 4.1.2: Verhältnis des quantitativen Fraktionsgehaltes (β' -Fraktion zu β -Fraktion) in Abhängigkeit von der Temperatur je nach der Herstellungsmethode.

Fettdruck: phasenreines β -LiAlSiO₄;

* Temperaturregime *a*; ** Temperaturregime *b*; # Temperdauer: 2h / 10h.

- Es ist anzunehmen, dass Fraktionen mit charakteristischen metrischen Parametern stöchiometrisch und bezüglich der Ordnung klar definiert sind. Die Fraktionen, die in diesen Parametern davon abweichen, sind also entweder stärker ungeordnet oder weichen in ihrer Zusammensetzung deutlicher vom Verhältnis $\text{Li}:\text{Al}:\text{Si} = 1:1:1$ ab. Daher lässt sich schließen, dass die Präparate, die nach der SGV1- bzw. der Citrat-Synthese hergestellt wurden, sowohl quasi ideale als auch stöchiometrisch abweichende Fraktionen enthalten. Die Existenz der Letzteren wird durch die Anwesenheit von Nebenphasen belegt. Mit folgender Reaktion lässt sich die Bildung des stöchiometrischen β -Eukryptits für die SGV1-Methode erfassen:



Wie es sich aus der quantitativen Phasenanalyse für die Citrat-Methode ergibt, wird ein geringerer Anteil an amorphen Komponenten neben den kristallinen Nebenphasen bei $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ vorliegen, um das Metallverhältnis im β -Eukryptit als 1:1:1 zu gewährleisten.

- Die Fraktionierung, die in reinen Präparaten oder wie im Falle von SGV2 in den Präparaten während der Kalzinierung nachgewiesen wurde, kann nach der Untersuchung der metrischen und strukturellen Parameter kaum auf eine vorhandene Fluktuation der Zusammensetzung, sondern eher auf die Existenz lokaler Gebiete mit einem abweichenden Ordnungsgrad der Struktur zurückzuführen sein (zur näheren Beschreibung vgl. Absch. 4.1.3).

Da möglichst ein nanoskaliges β -LiAlSiO₄-Produkt nach der Zielsetzung dieser Arbeit hergestellt werden soll, wurde keine weitere thermische Bearbeitung zur Minimierung der Fraktionierungseffekte in reinen Proben eingesetzt. Durch den Einsatz von einem zusätzlichen Mahlvorgang nach der Kalzinierung zwischen 600 und 900 °C und dementsprechend erneutem Aufheizen, kann ein beschleunigtes Kristallitwachstum erwartet werden (s. Absch. 4.1.3.3). Im Abschnitt 4.3.2 wird die thermische Stabilität der β -Eukryptit-Phase unter einer starken Temperaturbelastung näher besprochen.

4.1.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Einflusses von Syntheseverfahren und Temperatur auf die Mikrostruktur der thermisch behandelten Xerogele und der Zielprodukte wurde die Rasterelektronenmikroskopie (Absch. 3.2.6) herangezogen. Da kein β -Eukryptit nach der Acetat-Route erhalten wurde, wurde auf die REM-Charakterisierung der entsprechenden Proben verzichtet.

Die in der Arbeit angewendeten Herstellungswege haben eine erhebliche Auswirkung, jedoch im unterschiedlichen Maße, auf Gestalt und Teilchengröße des kalzinierten Xerogels schon bei tiefen Temperaturen. Bei $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$ wurde eine hohe Feinkörnigkeit, Verteilungshomogenität und ein niedriger Porositätsgrad unter Verwendung des Citrat-Verfahrens erreicht (s. Abb. 4.1.15-b). Beide Sol-Gel-Varianten (s. Abb. 4.1.15-a, -c) zeichnen sich dagegen durch größere Körner und einen höheren Agglomerierungsgrad bei dieser Temperatur aus, was in einem viel stärkeren Maß bei SGV1 vorliegt. Eine wesentliche Abnahme dieser Parameter und ein Übergang zur einheitlichen Form der Teilchen sind erwartungsgemäß bei niedriger Temperatur, $T_{\text{Kalz}} = 650 \text{ °C}$, (s. Abb. 4.1.15-d) zu beobachten.

In Abbildung 4.1.16 sind die REM-Aufnahmen des phasenreinen β -Eukryptits dargestellt. Zur Untersuchung kamen die nach den Citrat- und SGV2-Synthesen erhaltenen und danach bei 1000 °C 2h kalzinierten Proben.

Die Folge einer Temperaturerhöhung um 200 °C ist wie erwartet eine gewisse Steigerung der Teilchengröße und eine stärkere Agglomeration. Allerdings erscheinen die reinphasigen, gleich thermisch behandelten Zielprodukte deutlich voneinander unterscheidbar. Die bereits an den Zwischenprodukten beobachteten Merkmale verdeutlichen die REM-Aufnahmen nochmals. So weist die über die Citrat-Methode erhaltene Probe weiterhin einheitliche von der Kugelgestalt nur geringfügig abweichende Teilchen auf (s. Abb. 4.1.16-a, b). Im Durchschnitt liegt ein 4-6-facher Anstieg der Teilchengröße gegenüber dem bei 800 °C behandelten Präparat vor. Ein Unterschied zwischen den Citrat- und Sol-Gel-Proben ergibt sich im Agglomerierungsgrad, welcher für die über SGV2 hergestellte Probe größer ist (Abb. 4.1.16-c, d). In der Abbildung 4.1.16-e lässt sich die Unterstrukturierung eines Agglomerates beobachten. Es ist gut zu erkennen, dass das Letztere aus mehreren dicht zusammenverwachsenen kleinen Teilchen aufgebaut ist. Unter Berücksichtigung des Temperaturprogramms, das im Falle von SGV1 für die Bildung des phasenreinen Zielproduktes erforderlich wurde, ist mit noch größerem Anstieg von Agglomeration und Teilchengröße in entsprechender Probe zu rechnen.

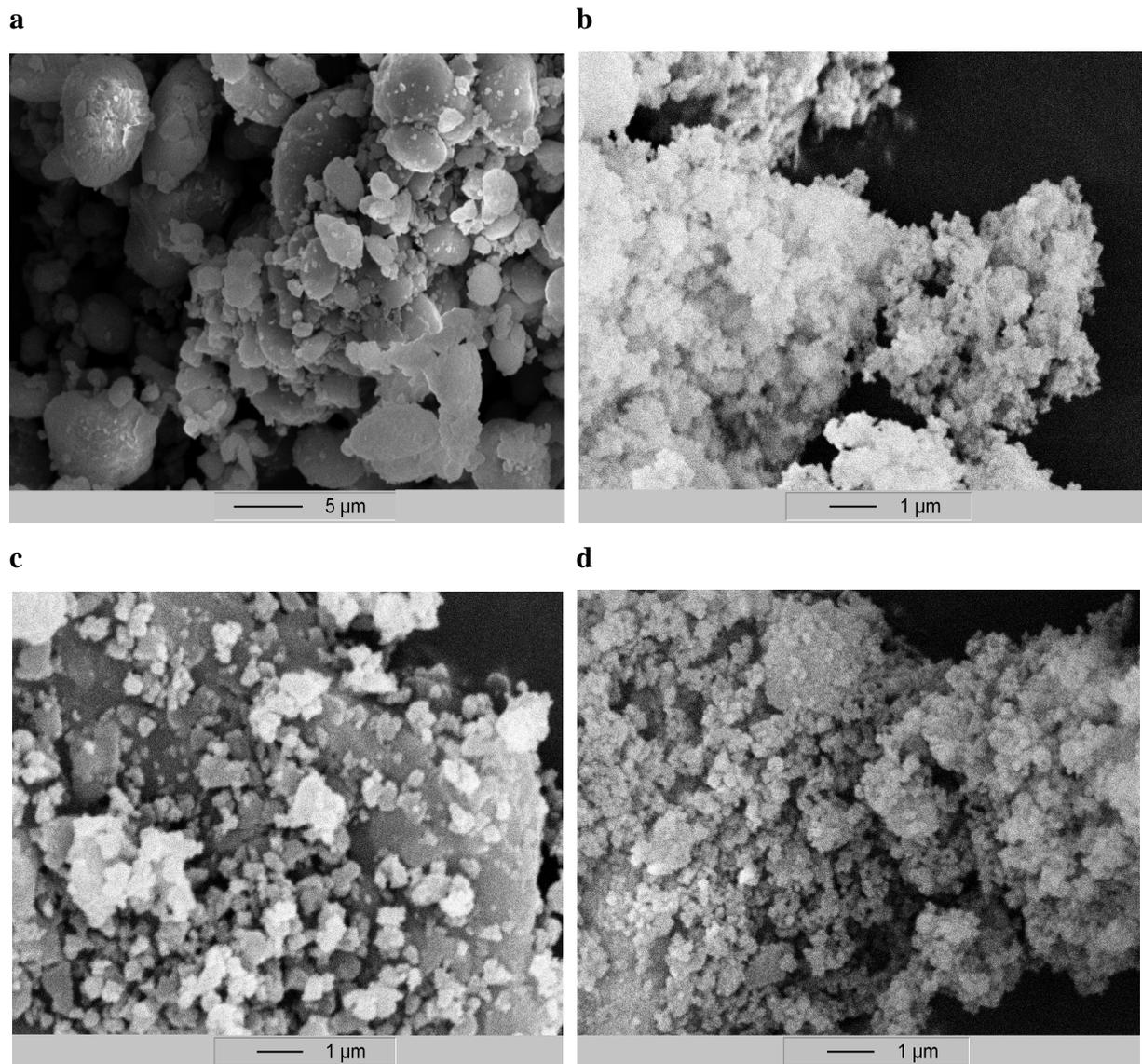


Abb.4.1.15: REM-Aufnahmen von Zwischenprodukten der verschiedenen Herstellungsrouten.

a: SGV1-Methode, 2h 800 °C; b: Citrat-Methode, 2h 800 °C;

c: SGV2-Methode (E3-Synthesevorschrift), 2h 800 °C; d: SGV2-Methode, 2h 650 °C;

Vergrößerung 3000-fach: a; 10000-fach: b, c, d.

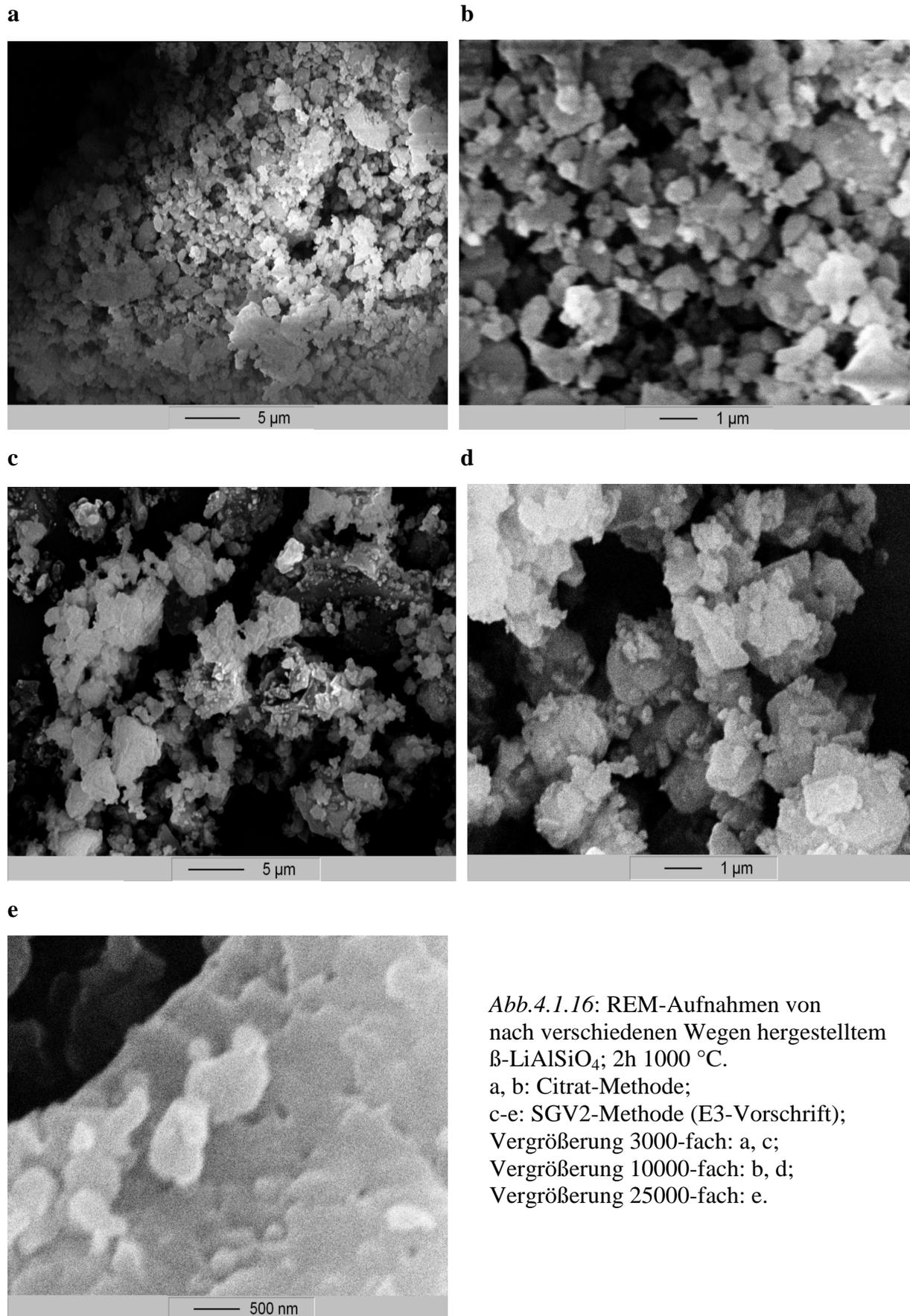


Abb.4.1.16: REM-Aufnahmen von nach verschiedenen Wegen hergestelltem $\beta\text{-LiAlSiO}_4$; 2h 1000 °C.

a, b: Citrat-Methode;

c-e: SGV2-Methode (E3-Vorschrift);

Vergrößerung 3000-fach: a, c;

Vergrößerung 10000-fach: b, d;

Vergrößerung 25000-fach: e.

4.1.2.4 Dichtebestimmungen

Zum Abschluss der Charakterisierung von nasschemisch erhaltenen Präparaten wurden pyknometrische Dichtemessungen (s. Absch. 3.2.5) durchgeführt. In Tabelle 4.1.3 sind die Dichtewerte (ρ -Pykn.) je nach der thermischen Bearbeitung und dem Syntheseweg dargestellt. Die mit Hilfe des Programms *Topas* (s. Absch. 3.2.2.4) röntgenographisch bestimmten Werte (ρ -XRD) sind gegenübergestellt. Statt des oftmals beobachteten Zusammenhangs ρ -Pykn. < ρ -XRD weichen die pyknometrischen Dichten der reinphasigen Zielprodukte von denen, die röntgenographisch bestimmt wurden, erstaunlicherweise gering ab (vgl. bei $T = 1100$ (1200) °C). β -Eukryptit ist in dem Fall im Vorgriff auf die Ergebnisse der Realbauanalyse (Absch. 4.1.3.3) nahezu frei von Gitterverzerrungen, was die sehr ähnlichen Werte verursacht haben könnte. In allen bei $T = 800$ °C kalzinierten Proben und in der Acetat-Probe auch bei $T = 1100$ °C lassen sich anhand der Dichtebestimmung die Phasenunreinheiten nachvollziehen. In der Regel haben die gebildeten Nebenphasen eine mit β -LiAlSiO₄ vergleichbare oder wenig höhere Dichte, so dass die gesamte Dichte nur leicht vergrößert wird. Daher ergibt sich ein prozentualer Unterschied von 2 - 4 % zwischen ρ -Pykn. und ρ (M)-XRD in diesen Proben.

Methode	T = 800 °C			T = 1100 (1200) °C	
	ρ -Pykn.	ρ (M)-XRD	ρ (E)-XRD	ρ -Pykn.	ρ (E)-XRD
SGV1	2,48(1)	2,532(4)	2,369(2)	2,36(1)**	2,353(1)**
SGV2	2,40(1)	2,441(2)	2,362(1)	2,38(1)*	2,352(1)*
Citrat	2,43(1)	2,514(3)	2,390(1)	2,36(1)*	2,359(1)*
A1-Acetat	—	2,730(3)	2,438(1) [#]	2,51(1)* [#]	2,410(1)* [#]

Tab.4.1.3: Pyknometrische und röntgenographische Dichte der β -Eukryptit-Präparate (in g/cm³) in Abhängigkeit von der Herstellungsvariante und Temperatur.

ρ (M)-XRD röntgenographische "Material-Dichte" (auf quantitative Anteile aller beteiligten Phasen bezogen);

ρ (E)-XRD röntgenographische ρ von β -LiAlSiO₄ (auf quantitative Anteile der vorhandenen β -Eukryptit-Fraktionen bezogen).

* Präparate wurden bei $T_{\text{Kalz}} = 1100$ °C behandelt und sind im Falle der SGV2- und Citrat-Methode röntgenographisch phasenrein (Probe Eu22 bzw. Eu32);

** Präparat wurde bei $T_{\text{Kalz}} = 1200$ °C (Temperaturregime *b*) behandelt und ist röntgenographisch phasenrein (SGV1-Methode: Probe Eu11);

ρ (E)-XRD-Werte entsprechen dem β -SiO₂-Mischkristall.

4.1.3 Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die β -Eukryptit-Phase

4.1.3.1 Variation der Metrik

In Tabelle 4.1.4 sind die metrischen Größen des β -Eukryptits, der unter Verwendung von Sol-Gel- und Citrat-Verfahren als phasenrein erhalten wurde, mit den Referenzdaten zusammengestellt. Aufgrund der Überstruktureflexe in den Röntgenpulveraufnahmen (s. Abschn. 4.1.2.2) wurde auf eine Überstruktur, Strukturtyp III, geschlossen.

Die Gitterparameter wurden mit Hilfe des Programms *Topas* (Abschn. 3.2.2.4) bestimmt (Rietveld-Analyse). Zur Programmbeschreibung und Parametrisierung bei der Rietveld-Analyse siehe Abschnitt 3.2.2.4.

Methode (Probe)	Gitterparameter [Å]			Zellvolumen V [Å ³]
	a	c	c/a	
SGV1 (Eu11)	10,5003(1)	11,1946(2)	1,066	1068,92(3)
SGV2 (Eu21)	10,4996(4)	11,1851(6)	1,065	1067,87(9)
Citrat (Eu31)	10,5012(6)	11,1791(4)	1,065	1067,60(1)
Referenz:				
Einkrist. [TSC72]/ III	10,4918(3)	11,1750(7)	1,065	1065,315(3)
Polykrist. [XHY99]/ III	10,49710(5)	11,19513(7)	1,067	1068,282(9)
Polykrist. [XHY99]/ I	$2a_d=10,54204(14)$	$2c_d=10,98912(28)$	1,042	$8V_d=1057,656(40)$
$\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_4$ [d. A.]/ I	$2a_d=10,4822(2)$	$2c_d=10,9440(4)$	1,044	$8V_d=1041,4(1)$

Tab. 4.1.4: Metrische Parameter von β -Eukryptit je nach der Herstellungsvariante und Literaturdaten. Die Parameter beziehen sich auf die bereits in Abschn. 4.1.2.2 erwähnte β -Fraktion. Für die angegebenen Proben gilt folgende Behandlungstemperatur:

SGV1-Methode: $T=1200$ °C, Temperaturregime b ;

SGV2-Methode: $T=1000$ °C;

Citrat-Methode: $T=1000$ °C.

I - III Angabe des Strukturtyps von β -Eukryptit (Abschn. 2.1.1);

a_d, c_d, V_d metrische Parameter von ungeordnetem β -LiAlSiO₄, Typ I;

[XHY99] Synchrotron-Messungen;

[d. A.] Angabe entspricht der in dieser Arbeit hergestellten Mischkristallphase (polykristallin) (Abschn. 4.2.2). Mit der Einbeziehung zum Typ I ist lediglich die Abwesenheit von Überstruktureflexen angedeutet.

Die metrischen Parameter der erhaltenen β -Eukryptit-Phasen stimmen gut mit den in der Tabelle 4.1.4 eingetragenen Literaturwerten für die Strukturvariante vom Typ III überein. Unter Berücksichtigung des Standardfehlers sind die a -Achsen im Fall der beiden Sol-Gel- und Citrat-Methoden etwa gleich und die c -Achsen, wie auch bei der Referenz, leicht unterschiedlich. Die c -Parameter, die von Tscherry et al. [TSC72], Xu et al. [XHY99] und in dieser Arbeit bestimmt wurden, entsprechen der oberen Grenze der üblichen Bandbreite der c -Achse (s. unten). Im Vorgriff auf den Abschnitt 4.1.3.2 können jedoch kleine Unterschiede

des Al/Si-Ordnungsgrades (innerhalb vom Typ III) und somit eine schwankende c -Gitterkonstante unter der Verwendung von verschiedenen Herstellungswegen resultieren. Die Abweichungen der Gitterparameter, die außerhalb der Fehlergrenze und der typischen metrischen Größen von "ideal" geordnetem β -LiAlSiO₄ liegen, können daher als Hinweis für die ablaufenden Ordnung/Unordnungsphänomene (Platzwechsel von Li, Al/Si; Absch. 2.1) und/oder eine Stöchiometrieabweichung gewertet werden. Nach den Untersuchungen von Xu et al. [XHB00], Li [Li70] ist eine Kontraktion simultan in den a - und c -Richtungen (allerdings mit einem unterschiedlichen Ausmaß) bis zur hochquarzähnlichen Elementarzelle durch die Substitution von Al³⁺ gegen Si⁴⁺ in der Mischkristallreihe Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ bei $0 < x < 0,40$ zu beobachten (s. Anh. B/ Abb. B13). Mittels des in der Tabelle 4.1.4 angegebenen c/a -Verhältnisses lassen sich die genannten Effekte kaum voneinander unterscheiden. Da die Streufaktoren von Al³⁺ und Si⁴⁺ ähnlich sind und die Streustärke von Li⁺ klein ist, können die Zusammensetzungsabweichungen durch die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren nicht bestimmt werden. Die nachfolgend beschriebene Untersuchung des Metrikverhaltens von β -LiAlSiO₄ stützt sich auf die röntgenographischen Daten der Mischkristallphasen (Überstrukturreflexe, Gitterkonstante, Atomabstände) mit $0 < x \leq 0,20$, die im Rahmen der Arbeit synthetisiert wurden (Absch. 4.2.2).

Zum Verdeutlichen der auftretenden Merkmale der Endprodukte, die aus Unterschieden in den präparativen Vorgängen entstehen könnten, soll auf ihr thermisches Verhalten während des Kalzinierungsprozesses $800 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1300$ °C näher eingegangen werden. Im Folgenden werden die Synthesen, unter denen die phasenreinen β -LiAlSiO₄-Proben gewonnen wurden, betrachtet. Von großem Interesse ist dabei die bereits bei der röntgenographischen Phasenanalyse (Absch. 4.1.2.2) diskutierte metrikbedingte Aufspaltung der Reflexe der β -Eukryptit-Phase. Auffallend an den Metrikuntersuchungen ist zum einen, dass die Proben hauptsächlich aus zwei Fraktionen bestehen, die den größten Unterschied der Zellkonstanten (insbesondere in der c -Richtung) bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C aufweisen. Zum anderen ist die bei tiefen Temperaturen gebildete Elementarzelle immerzu kleiner im Vergleich zu einem Typ III-Kristall (betrifft alle Fraktionen).

In Abbildung 4.1.17 sind die a - bzw. c -Gitterkonstanten der verfeinerten Fraktionen β und β' der Eukryptit-Phase dargestellt (zur Nomenklatur der Fraktionen s. Absch. 4.1.2.2). Um einen qualitativen Eindruck des Metrikverhaltens besser zu vermitteln, sind die Zellparameter, die eine ungeordnete Strukturanordnung in einer und/oder mehreren Kristallrichtungen beschreiben (in Bezug auf Absch. 4.1.3.2), in den Grafiken verdoppelt.

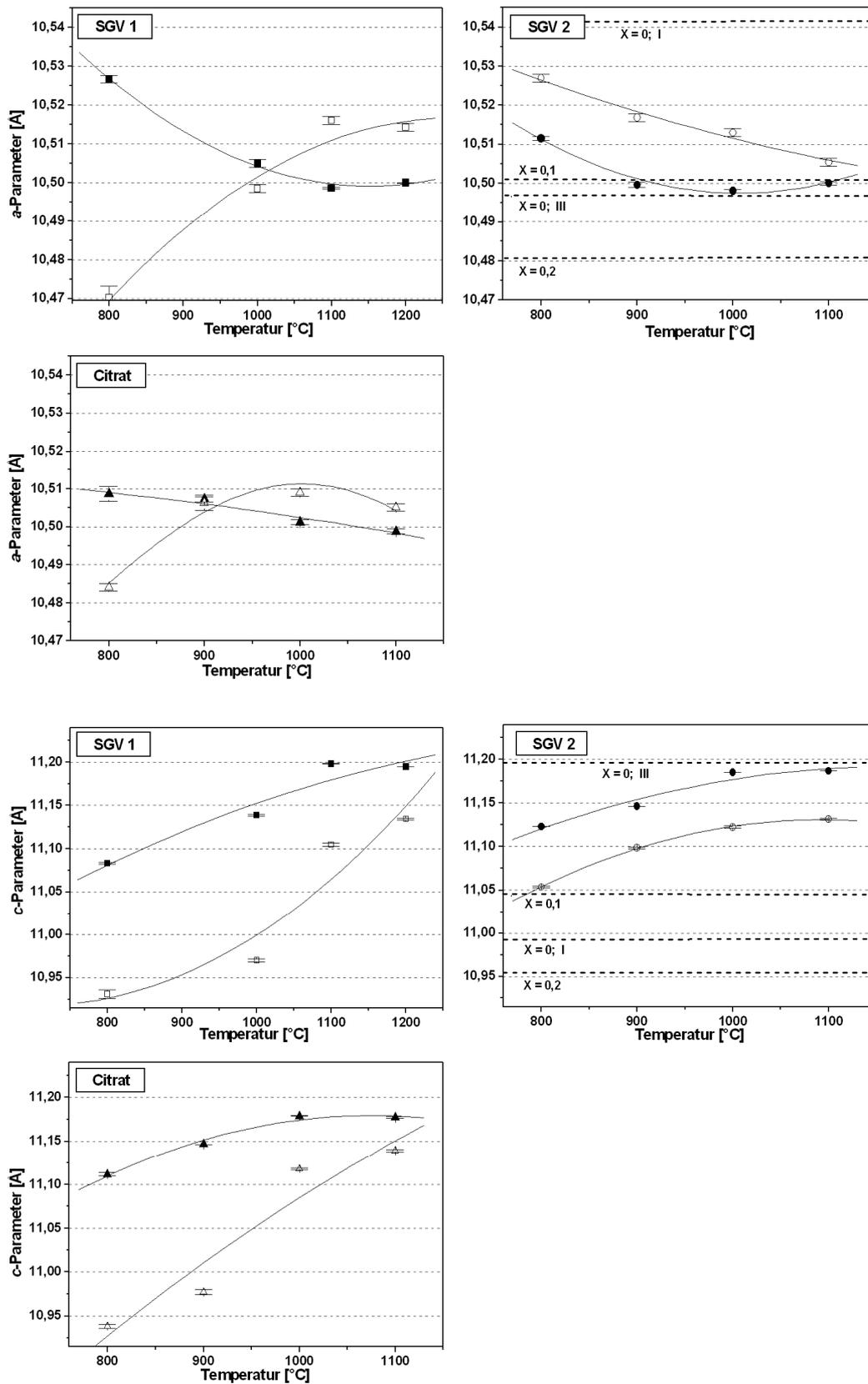


Abb. 4.1.17: Variation der *a*- und *c*-Gitterparameter des β -Eukryptits (oben bzw. unten) nach Kalzinierung im Bereich $800 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1200$ °C. Sol-Gel- und Citrat-Verfahren.
 geschlossene Zeichen: β -Fraktion der β -LiAlSiO₄-Phase;
 offene Zeichen: β' -Fraktion der β -LiAlSiO₄-Phase.

Die Anpassungskurven zu den Gitterparametern wurden mit einem Polynom 2. Ordnung erstellt (schwarze Kurven), sie stellt nur eine optische Hilfe dar.

Für die Angaben im Falle der SGV1-Methode gilt: $T = 800^\circ \text{C}$ - Temperaturregime *a*; $T > 800^\circ \text{C}$ - Temperaturregime *b*.

Die punktierten Linien, die beispielsweise auf den Grafiken für die SGV2-Methode aufgezeichnet sind, zeigen den Gitterparameter vom β -Eukryptit und von den β -Eukryptit-Mischkristallen:

$x = 0$; I / III β -LiAlSiO₄ vom Typ I und III, [XHY99];
 $x = 0,10$; 0,20 Mischkristall β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ mit verschiedener Zusammensetzung,
 diese Arbeit (d. A.), zur Typordnung s. Absch. 4.2.3.

Wie man sieht, hat die Kalzinierungstemperatur einen wirksamen Einfluss auf die Metrikparameter. Prinzipiell lassen sich bei der Dateninterpretation dennoch zwei Effekte - Stöchiometrieänderung und reine Unordnung-Ordnungsprozesse - diskutieren. Zum Verdeutlichen der "typischen" zusammensetzungs- und strukturbedingten Auswirkung auf die Größe der Gitterkonstanten sind die entsprechenden Literaturdaten und die Daten dieser Arbeit in den Grafiken in Form von punktierten Linien eingezeichnet. Diese werden als Randkriterien zur Festlegung der in den Proben ablaufenden Prozesse gebraucht.

Zunächst soll die β -Fraktion betrachtet werden. Unabhängig von der Herstellungsvariante liegen eine Abnahme des $a(2a_d)$ -Wertes, eine erhebliche Zunahme des $c(2c_d)$ -Wertes und resultierend ein steigendes Zellvolumen (ohne Abbildung) in erwähntem Temperaturbereich vor; dabei verändern sich diese bei dem SGV1-Verfahren aber in einem größeren Maße. Ein ähnliches Verhalten findet man beim Übergang von der ungeordneten zur geordneten Strukturvariante von β -LiAlSiO₄. Wenn die Gitterparameteränderung in erster Linie auf eine Änderung der Stöchiometrie zurückzuführen wäre, dann müsste aufgrund der Resultate der quantitativen Phasenanalyse bei niedrigeren Temperaturen (800 - 900 °C; Tab. 4.1.1) ein Überschuss an Silizium im Falle der SVG1- und Citrat-Synthesen enthalten sein. Ausgehend vom Metrikverhalten der β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄-Mischkristalle mit $0 < x < 0,20$ ist neben einer kleineren c -Gitterkonstante keine signifikante Änderung in a zu erwarten. Diese und nachfolgende Resultate lassen darauf schließen, dass das beobachtete thermische Gitterkonstantenverhalten der β -Fraktion hauptsächlich einen Unordnung→Ordnungs-Übergang widerspiegelt. Der größte strukturelle Unordnungsgrad in der Li- und der Al/Si-Verteilung liegt im Falle der SGV1-Synthese bei $T_{\text{Kalz}} = 800^\circ \text{C}$ vor.

Zum thermischen Verhalten der β' -Fraktion können folgende Feststellungen getroffen werden. Nach dem SGV2-Verfahren ist die sich abzeichnende Änderungstendenz beider Gitterparameter der β' -Fraktion analog derjenigen der entsprechenden β -Fraktion. Unter Berücksichtigung der quantitativen Analyse (s. Tab. 4.1.1) ist es unwahrscheinlich, dass die beobachtete Metrikvarianz eine abweichende Zusammensetzung anzeigt. Die

Gitterkonstanten weisen daher wiederum auf einen höheren Unordnungsgrad bei $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$ gegenüber der β -Fraktion, der zu höheren Temperaturen abnimmt.

Demgegenüber beobachtet man eine signifikante Vergrößerung simultan der a - und c -Gitterkonstanten der β' -Fraktion beim Kalzinierungsvorgang in den Proben, die nach den SGV1- und Citrat-Methoden erhalten wurden. Dieses Metrikverhalten lässt eine Mischkristallbildung $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ bei niedrigen T_{Kalz} vermuten. Das vorhandene Li^+ - und Al^{3+} -Defizit wird unter steigender T_{Kalz} beseitigt. In Tabelle 4.1.5 ist die Zusammensetzung der β' -Fraktion, die mittels der Gitterparameter bestimmt wurde, in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur zu sehen. Ein Vergleich dieser Werte mit denen, die aus der quantitativen Phasenanalyse berechnet wurden (s. Tab. 4.1.1), zeigt zumindest die gleichen Trends bei der Temperaturvariation. In einzelnen Fällen sollte folgendes berücksichtigt werden. Eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung aus den Gitterparametern erweist sich als schwierig. Im Vorgriff auf die in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Ergebnisse sind sie bei $0 < x < 0,20$ synthese- und temperaturabhängig. Ein komplett ungeordnetes und somit von der Temperatur unabhängiges System liegt erst ab $x \geq 0,20$ vor. Eine starke Abweichung der x -Werte im Falle des Citrat-Verfahrens, $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$ könnte mit einem amorphen Phasenanteil in der Probe und daher einem kleineren x -Wert nach der quantitativen Phasenanalyse begründet werden (s. Absch. 4.1.2.2).

Die oben betrachteten β' -Fraktionen können somit anhand ihrer metrischen Parameter oberhalb 900 °C generell als Typ II angesehen werden, sie sind unterhalb dieser Temperatur offensichtlich dem Typ I verwandt (dazu vgl. Tab. 4.1.4 und 4.3.1).

T [°C]	SGV1	Citrat
800	0,25*	0,22
900	—	0,17
1000	—	—
1100	0,06**	—
1200	—	—

Tab. 4.1.5: Die aus den Gitterkonstanten bestimmte Zusammensetzung der β' -Fraktion (ist als x -Wert in $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ angegeben).

* Temperaturregime a ;

** Temperaturregime b .

An dieser Stelle sollen die über die Acetat-Routen erhaltenen Präparate angesprochen werden. Ausgehend von der Gitterkonstantenbestimmung liegt ein Hochquarz-Mischkristall mit einer variablen Zusammensetzung anstelle des β -Eukryptits bei $800 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1300 \text{ °C}$ vor.

Ab $T_{\text{Kalz}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich ein x -Wert in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ von ca. 0,3, unterhalb dieser Temperatur nimmt x zu. Der Mischkristall zeigt eine (einfache) Elementarzelle des β -Quarzes sogar unter Variation der Synthese- und Kalzinierungsbedingungen. Die metrischen Größen sind der Tabelle B6/ Anh. B-III zu entnehmen.

4.1.3.2 Ordnungsvarianten

Ein direktes, auch zur Quantifizierung geeignetes Maß des strukturellen Ordnungsgrades von β -LiAlSiO₄ ist die Intensität der a - und c -Überstrukturreflexe. Im Weiteren wird die relative Änderung der integralen Intensität von Überstrukturreflexen diskutiert. Die als β -Fraktion bezeichnete Phase wird dabei betrachtet¹⁰⁾. Wie aus Abbildung 4.1.18 ersichtlich ist, entsteht die Ordnung erst bei hinreichender Temperaturbehandlung. In den XRPD-Aufnahmen sind die schwachen c - und a -Überstrukturreflexe ab $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bei den SGV2- und Citrat-Methoden identifizierbar. Unter einer analogen Temperaturbehandlung der über die SGV1-Methode erhaltenen Probe können keine wahrnehmbaren Überstrukturreflexe bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erkannt werden. Die Intensität der Überstrukturreflexe wird mit steigender T_{Kalz} bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ kontinuierlich stärker und lässt sich auf eine zunehmende Ordnung in der Li^+ - und $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ -Verteilung zurückzuführen. Darüber hinaus resultiert ein etwa gleicher Ordnungsgrad bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ aus den SGV2- und Citrat-Synthesen. Werden höhere T_{Kalz} und/oder zugleich langsame Aufheizrate und längere Temperdauer eingesetzt, wie bei der SGV1-Synthese, so findet man etwas stärkere Intensitäten der Überstrukturreflexe und dementsprechend einen höheren Ordnungsgrad. Die relativen Intensitätswerte nähern sich dabei den Werten, die im Falle der Festkörperreaktion erhalten wurden, erreichen diese jedoch meist nicht ganz (vgl. Abb. 4.2.5). V. Tscherry und F. Laves berichteten [TL70], dass diffuse c -Überstrukturreflexe und keine a -Überstrukturreflexe in Einkristall-Röntgenaufnahmen unter Verwendung niedrigerer Züchttemperaturen ($<1000 \text{ }^\circ\text{C}$) anstelle von scharfen a -, c -Überstrukturreflexen beobachtet wurden.

¹⁰⁾ Die integrale Reflexintensität wurde mittels des Programms *Topas* aus den XRPD-Daten bestimmt. Im Falle der fraktionierten Präparate wurde β -LiAlSiO₄ bei der Ermittlung der integralen Reflexintensität je nach Bedarf als ein Modell mit zwei Fraktionen verfeinert. Alle dargestellten Intensitätswerte beziehen sich nur auf die β -Fraktion. Die schwachen Intensitäten der Überstrukturreflexe anderer Fraktion können aufgrund des kleineren Gewichtsanteils in den XRPD-Aufnahmen nicht erfasst werden. Die Einbeziehung zum einen oder anderen Ordnungstyp stützte sich daher generell auf die metrischen Parameter (Absch. 4.1.3.1).

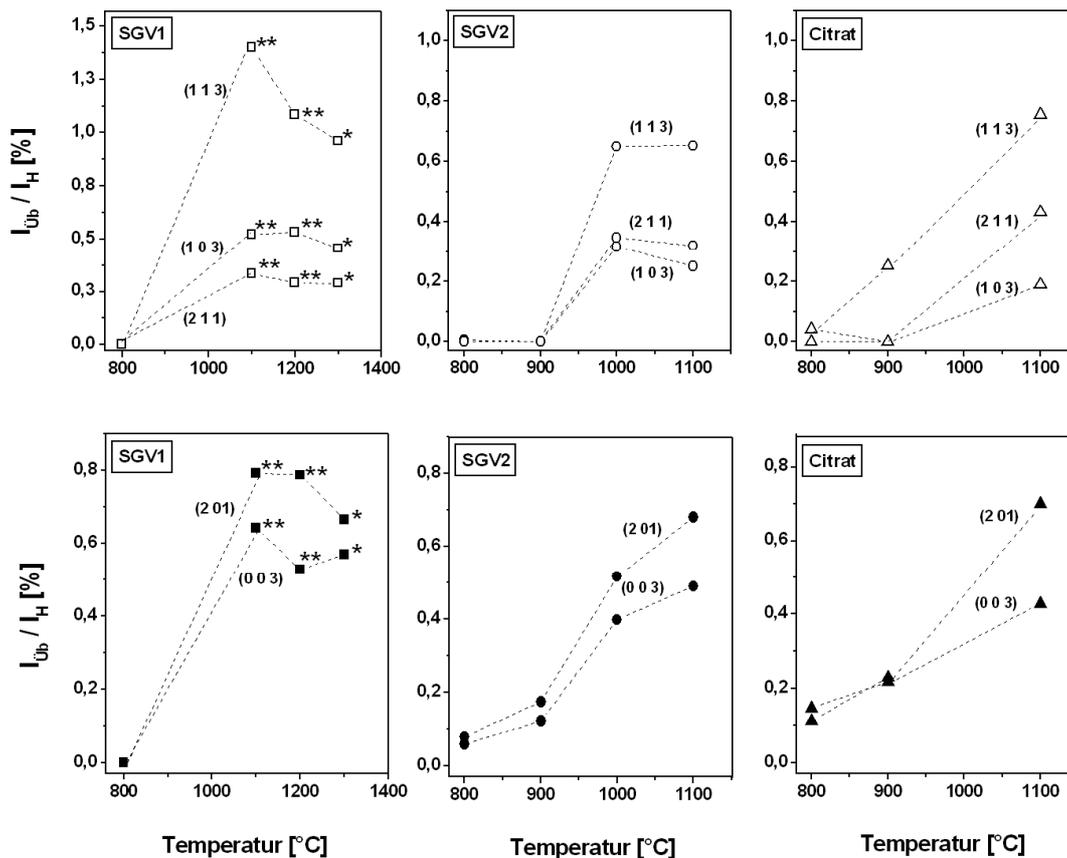


Abb. 4.1.18: Intensitäten der Überstrukturreflexe von nasschemisch hergestelltem β -LiAlSiO₄ in Abhängigkeit von T_{Kalz} . Oben: *a*-, unten: *c*-Überstrukturreflexe.

$I_{Üb}$: Intensität der Überstrukturreflexe; I_H : Intensität des Hauptreflexes (2 0 2);

* nach Temperaturregime *a* (800, 2h und 1300, 2h);

** nach Temperaturregime *b* (1100, 2h und 1200 16h).

Aus den durchgeführten Strukturverfeinerungen (unter Einbeziehung der Überstrukturreflexe, Analyse der Bindungsabstände) ergab sich, dass die Al- und Si-Atome bei $T_{Kalz} \leq 800$ °C keine differenzierten kristallographischen Atompositionen besetzen und erst bei erhöhten Temperaturen geordnet verteilt sind (in der Tabelle B5.1/ Anh. B-I sind die verfeinerten Strukturparameter des geordneten β -Eukryptits je nach der Synthese - am Beispiel von SGV1- und SGV2-Methoden - aufgelistet). Zu beachten sind auch hier die Bindungslängen Al/Si-O in den SiO₄- und AlO₄-Tetraedern, mit Hilfe derer der Si/Al-Ordnungszustand bestimmbar ist. In Tabelle 4.1.6 sind diese in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur für die drei untersuchten Methoden zusammengefasst.

Methode	Metall – O, Å				
	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
SGV 1*	–	–	1,606(21) 1,729(34)	–	1,593(13) 1,741(18)
	[1,664(27)]		[1,668(28)]		[1,669(16)]
SGV 2	1,656(24) 1,684(33)	1,641(35) 1,698(32)	1,616(31) 1,730(36)	1,598(24) 1,738(27)	–
	[1,670(29)]	[1,670(33)]	[1,673(34)]	[1,669(26)]	
Citrat	1,659(23) 1,682(30)	1,649(28) 1,694(35)	1,600(24) 1,735(34)	1,597(22) 1,736(37)	–
	[1,671(27)]	[1,672(32)]	[1,668(29)]	[1,667(30)]	
Referenz: [TSC72]/ III [XHY99]/ III [XHY99]/ I	1,604 / 1,738 [1,671] 1,6305(1) / 1,7205(1) [1,6755(1)] 1,6656(4)				

Tab. 4.1.6: Mittlere Metall-O-Bindungslänge (Metall = Si, Al) des β -Eukryptits je nach der Synthesvariante und thermischer Nachbehandlung.

In jeder Spalte entsprechen die erste und zweite Zahl den mittleren vier (Si/Al)-O- bzw. (Al/Si)-O-Abständen, die dritte in eckigen Klammer - dem gemittelten (Si/Al)-O-Abstand.

I - III Angabe des Strukturtyps von β -Eukryptit;

* 800 °C: unter Temperaturregime *a*; 1000-1200 °C: unter Temperaturregime *b*.

Geht man davon aus, dass die β -Fraktion jedoch als Si-reiche Phase $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ($x > 0$) bei niedrigeren Temperaturen vorliegt, so ist eine Auswirkung auf die Metall-Sauerstoff-Abstände durch den Einbau von größeren Al-Ionen ins Gitter mit steigender Kalzinierungstemperatur zu erwarten ($r(\text{Si}^{4+}) = 0,26 \text{ \AA}$ und $r(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$ [Sha76]). In Bezug auf die in Tabelle 4.2.2 dargestellten Daten nimmt der gemittelte (Si/Al)-O-Abstand mit steigendem Al-Gehalt in den β -Eukryptit-Mischkristallphasen zu. Es fällt hier bei allen Synthesverfahren auf, dass die berechneten mittleren (Si/Al)-O- und (Al/Si)-O-Abstände sich mit dem Temperaturanstieg simultan in Gegenrichtung verändern: (Si/Al)-O sinkt und (Al/Si)-O steigt (Si/Al: Al auf den Si-Plätzen, Al/Si: Si auf den Al-Plätzen). Dabei bleibt der für alle $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ -Tetraeder gemittelte (Si/Al)-O-Abstand im ganzen untersuchten Temperaturintervall nahe zu konstant.

Somit bestätigen alle oben genannte Ergebnisse, dass das beobachtete Profil der Metrikänderung der β -Fraktion durch den stattgefundenen Unordnung-Ordnungsprozess beim Kalzinierungsvorgang bedingt ist. Da der von Xu bestimmte gemittelte (Si/Al)-O-Abstand der komplett ungeordneten Struktur innerhalb des Fehlerbereichs der in dieser Arbeit berechneten Werte liegt (vgl. Ref. [XHY99] in Tab. 4.1.6), können allerdings keine signifikanten Aussagen bezüglich des Unordnungsgrades der bei tiefen Temperaturen gebildeten β -

LiAlSiO₄-Phase anhand der Bindungslänge getroffen werden. Die nach der Gitterkonstanten bestimmten Ordnungsgrade der Struktur für die jeweiligen Herstellungswege (s. Absch. 4.1.3.1) stimmen mit denen überein, die anhand der Intensitätsberechnung der Überstrukturreflexe ermittelt wurden. Entsprechend der Definition der Ordnungsvarianten nach Behruzi und Hahn [BH77] könnten die während der Kalzinierung gebildeten Phasen unter Verwendung nasschemischer Herstellungswege wie folgt eingeordnet werden:

SGV1-Methode:

$(650\text{ °C} \leq \text{Typ I} \leq 900\text{ °C}) \rightarrow (900\text{ °C} < \text{Typ II} < 1000\text{ °C}) \rightarrow (\text{Typ III} \geq 1000\text{ °C})$ und

SGV2- und Citrat-Methoden:

$(650\text{ °C} \leq \text{Typ I} < 800\text{ °C}) \rightarrow (800\text{ °C} \leq \text{Typ II} < 1000\text{ °C}) \rightarrow (\text{Typ III} \geq 1000\text{ °C})$.

Somit hängt eine eingestellte Al/Si- und Li-Ordnung sowohl von der Temperaturbehandlung als auch den präparativen Bedingungen ab. Mazza et al. [MLB93] beschrieben, dass β -LiAlSiO₄ vom Typ II mit den Gitterkonstanten $a = 5,28\text{ \AA}$ und $c = 11,15\text{ \AA}$ nach einem Sol-Gel-Verfahren noch bei 1200 °C erhalten wurde.

4.1.3.3 Realbauanalyse

Bei der Realbauanalyse (Absch. 2.5) des β -Eukryptits wurde die mittlere Kristallitgröße (hier als L_{vol}), ihre Verteilungsbreite (hier als Varianz σ , vgl. Gl. (2-23)) und die "mittlere" Mikroverzerrung (ε_0) und auch die Änderungen dieser Parameter je nach dem Syntheseverfahren (Sol-Gel- und Citrat-Verfahren) untersucht. Die thermischen Behandlungsbedingungen und die Existenz von Fremdphasen sollten aufgrund der Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte, die einen gewissen Einfluss auf die erwähnten Charakteristika der Zielphase haben könnten, Beachtung finden. Zur Untersuchung standen die im Bereich von $800 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1300\text{ °C}$ behandelten Proben.

Die vorhandene Metrikvarianz (Fraktionierung) von β -LiAlSiO₄ kann sich für eine Reflexformanpassung bei der Realbauanalyse erschwerend auswirken. Aus diesem Grund wurden die mittels des Programms *FormFit* bestimmten Realbauparameter zusätzlich mit Hilfe des Programms *Topas* auf ihre Zuverlässigkeit überprüft. In den Tabellen 4.1.7 und 4.1.8 sind die erhaltenen Realbauparameter vom β -Eukryptit (β -Fraktion) nach der Anwendung der Sol-Gel- bzw. Citrat-Verfahren zusammengefasst. Die mit beiden Programmen bestimmten Werte von L_{vol} und ε_0 zeigen eine übereinstimmende Änderungstendenz mit dem Temperaturanstieg, jedoch unterscheiden sich zum Teil etwas in ihren Beiträgen. Auf Wiedergabe der Auswertergebnisse mit den nicht signifikanten Realbauparametern wurde verzichtet.

Zunächst werden die Realbauparameter der über die SGV1- und SGV2-Synthesen erhaltenen Präparate gegenüber gestellt (s. Tab. 4.1.7). Werden Proben mit gleicher thermischer Behandlung betrachtet, lässt sich das Temperaturverhalten, das rein durch die Materialeigenschaften bedingt ist, nachvollziehen. Eine Steigerung von 800 auf 900 °C wirkt sich für beide Synthesevarianten kaum auf das Kristallitwachstum aus. Die Kristallitgrößen liegen zwischen ca. 70 und 100 nm. Unter Temperaturerhöhung ist eine Beschleunigung des Wachstumsprozesses etwa auf das Doppelte zu beobachten. Bei der "mittleren" Mikroverzerrung sind Unterschiede schon bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C vorhanden. Die aus einem amorphen Xerogel herauskristallisierten Phasen, die sich laut der vorangehenden Abschnitte als stöchiometrisch zusammengesetzt erweisen, zeigen ein defektreiches Gitter. Der ϵ_0 -Wert des β -Eukryptits, der nach der SGV2-Synthese erhalten wurde, ist dabei um etwa 40% kleiner als der nach der SGV1-Variante. Oberhalb 1000 °C und mit einem verringerten Fremdphasengehalt nehmen die ϵ_0 -Werte erwartungsgemäß für beide Varianten deutlich ab. Eine geringere Kristallitgrößenänderung unterhalb 1000 °C lässt sich dadurch erklären, dass zuerst Mikroverzerrungen abgebaut werden müssen, bevor weiteres Wachstum stattfinden kann.

Kommen höhere T_{Kalz} und/oder längere Aufheiz- und Reaktionszeiten zum Einsatz (vgl. SGV1, Temperaturregime *a* und *b*, mit SGV2), so zeigen sich nach der SGV1-Methode die geringeren ϵ_0 - und höheren L_{vol} -Werte. Durch die Temperaturbehandlung ist keine relevante Wirkung auf die Mikroverzerrung bei der SGV1- in einem Bereich von 1100 - 1300 °C und der SGV2-Methode ab 1000 °C zu erkennen. Offensichtlich kommt es zu einem "Defektausheilen" in einem mehr oder weniger geordneten Gitter, und somit zur Stabilisierung des ϵ_0 -Parameters. In den phasenreinen Proben ist die Kristallitgröße im Falle der SGV1-Methode fast doppelt so hoch wie die bei der SGV2-Methode.

In der Tabelle 4.1.8 sind die Realbauparameter der über das Citrat-Verfahren synthetisierten Proben aufgelistet. Die Präparate spiegeln zwischen 800 °C und 1100 °C grundsätzlich die bei den Sol-Gel-Methoden betrachtete Entwicklungstendenz der Realbauparameter wider: ein Anstieg der Kristallitgröße und eine Reduzierung der "mittleren" Mikroverzerrung mit der zunehmenden T_{Kalz} und einem verringerten Fremdphasengehalt. Die untersuchte Phase erweist sich bis zu 1000 °C als nanokristallin. Der ϵ_0 -Wert nimmt zwischen 800 °C und 1100 °C kontinuierlich ab und ist bei $T_{\text{Kalz}} = 1100$ °C dem Wert der SGV2-Methode recht ähnlich.

Methode	T [°C] / Dauer [h]	L _{vol} [nm]	ε ₀ [%]	σ
SGV1	800 /2*	– 73(7)	– 0,223(3)	– –
	900 /2*	– 94(4)	– 0,188(6)	– –
	1100 /2**	228(6) 199(6)	0,074(6) 0,043(2)	1,510 [#] –
	1200 /2*	272(9) 227(4)	0,075(1) 0,039(6)	1,510 [#] –
	1200 /16**	326(10) 258(6)	0,079(3) 0,035(2)	1,510[#] –
	1300 /2*	460(48) 299 (13)	0,082(2) 0,043(1)	1,510 [#] –
SGV2	800 /2	80(3) 89(4)	0,158(1) 0,121(1)	1,437(1) –
	900 /2	77(1) 71(3)	0,153(1) 0,122(6)	1,483(3) –
	1000 /2	145(7) 152(1)	0,120[#] 0,077(7)	1,510[#] –
	1100 /2	186(2) 173(8)	0,110[#] 0,073(1)	1,510[#] –

Tabelle 4.1.7: Ergebnisse der Realbauanalyse von LiAlSiO₄ (β-Fraktion) bei 800 ≤ T_{Kalz} ≤ 1300 °C. SGV1- und SGV2-Synthesen¹¹⁾.

Kursivdruck: Verfeinerung anhand des Programms *Topas*, andere anhand von *FormFit*;
Fettdruck: phasenreines β-LiAlSiO₄;

* Temperaturregime *a* (s. Tab. 3.1.3);

** Temperaturregime *b*; # Parameter wurde bei der Verfeinerung nicht freigesetzt.

Methode	T [°C] / Dauer [h]	L _{vol} [nm]	ε [%]	σ
Citrat	800 /2	42(2) 63(3)	0,233(5) 0,192(1)	1,667(4) –
	900 /2	48(1) 75(3)	0,274(6) 0,137(4)	1,586 [#] –
	1000 /2	76(5) 118(8)	0,11[#] 0,087(8)	1,510[#] –
	1100 /2	183(14) 151(2)	0,100(4) 0,064(3)	1,305 –

Tabelle 4.1.8: Ergebnisse der Realbauanalyse von LiAlSiO₄ bei 800 ≤ T_{Kalz} ≤ 1100 °C. Citrat-Synthese.

Kursivdruck: Verfeinerung anhand des Programms *Topas*, andere anhand von *FormFit*;
Fettdruck: phasenreines β-LiAlSiO₄; # Parameter wurde bei der Verfeinerung nicht freigesetzt.

¹¹⁾ Die Verfeinerungen stützten sich auf ein Phasenmodell mit zwei Komponenten, β- und β'-Fraktionen. Im *FormFit* wurden die Parameter der β'-Fraktion (Metrik, Intensität, Realbau) nach einer allmählichen Anpassung festgehalten. Bei einem Gewichtsanteil von ≤ ~10 % wurde auf diese Fraktion verzichtet. In *Topas* wurden die Realbauparameter der β'-Fraktion mit denen der β-Fraktion gekoppelt.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Art der thermischen Behandlung eine wesentliche Rolle im Realbau des β -Eukryptits spielt. Die Temperaturbehandlung unter den Bedingungen einer raschen Aufheiz- und Abkühlrate erlaubt feinkristalline Präparate bei 1000 - 1100 °C, allerdings mit einer höheren Defektanzahl im β -LiAlSiO₄-Gitter zu erhalten (SGV2- und Citrat-Synthesen). Eine längere thermische Behandlung und/oder eine höhere Kalzinierungstemperatur fördern den Defektabbau, die Kristallitgröße nimmt stark zu (gilt für die SGV1-Synthese).

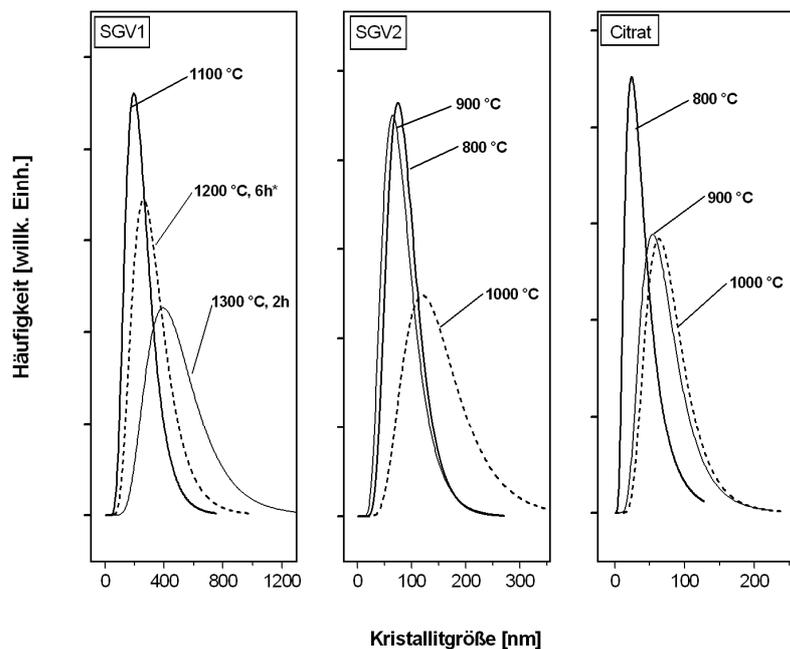


Abb.4.1.19: Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung von β -Eukryptit bei verschiedenen Herstellungsverfahren und Kalzinierungstemperaturen.

* Temperaturregime *b*.

Die Abbildung 4.1.19 gibt einen Überblick über die volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung, beruhend auf der Durchmesserverteilungsfunktion nach Gl. (2-23), in Abhängigkeit vom Syntheseweg und T_{Kalz} . Die Verteilungsbreite σ konnte in einigen Fällen nicht während der Verfeinerung freigegeben werden, da sonst physikalisch irrelevante Werte resultierten (s. Tab. 4.1.7, 4.1.8). Im Allgemeinen beobachtet man mit einer steigenden Temperatur $800 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1300$ °C eine breitere Kristallitgrößenverteilung. Dies ist möglicherweise auf die Bildung von kleineren Kristalliten zurückzuführen, die sich bei Entwicklung der Zielphase aus Nebenphasen neu bilden, während die bereits vorliegenden Kristallite deutlich wachsen. Der Kristallitwachstumsprozess wird durch die bevorzugte Keimbildung gehemmt. Eine längere Reaktionszeit (bei SGV1) bewirkt offensichtlich eine engere Größenverteilung der Kristallite. Bei kurzer Reaktionszeit wächst ein Anteil von den

Kristalliten schnell, ein Großteil bleibt allerdings wegen dieser mangelnden Zeit wesentlich kleiner. Vergleicht man die drei dargestellten Synthesen, so weisen die Präparate nach der Citrat-Synthese eine engere Kristallitgrößenverteilung im zu untersuchenden Temperaturbereich auf.

4.1.4 Einfluss der Dotierung auf die verschiedenen Stadien der Synthese

Die Substitution von Al durch die Übergangsmetalle Cr und Mn entsprechend der Zusammensetzung $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) wurde untersucht. Für diese Arbeit war es ein Ziel zu prüfen, ob ein partieller Austausch und vor allem in welcher Menge sowie unter welchen Präparationsbedingungen stattfinden kann. Wie in Kapitel 1 geschildert wurde, wird eine möglichst hohe Konzentration der valenzwechselnden Übergangsmetalle in der β -Eukryptit-Struktur angestrebt. Dank einer besseren Homogenität auf der atomaren Ebene, die sich im Falle der nasschemischen Herstellungsverfahren erreichen lässt, könnte ein höherer Substitutionsgrad gegenüber SSR schon bei tiefen Temperaturen erwartet werden. Dies und die dotierungsbedingten Auswirkungen auf die Bildung des β -Eukryptits wurden anhand der Thermoanalyse und XRPD untersucht und in den folgenden Unterabschnitten diskutiert.

Zur Herstellung von dotierten Proben wurden die SGV2- (E3-Synthesevorschrift) und Citrat-Verfahren ausgewählt, weil sie anlässlich der Untersuchungen in Abschnitt 4.1 die Ausbildung des phasenreinen Zielprodukts unter schonender Temperaturbehandlung erlauben, zumindest bei den undotierten Proben. Die Synthese der Cr-dotierten Präparate erfolgte über beide Methoden und der Mn-dotierten Präparate nur über die SGV2-Methode. Bei den Herstellungsversuchen wurde der Dotierungsgehalt aufgrund der in Abschnitt 4.1.4.2 diskutierten Ergebnisse bis auf nominale 30 Atom.% (Eduktzusammensetzung entsprechend $y = 0,30$) in $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$ begrenzt. Die präparativen Bedingungen sind in Abschnitt 3.1.3 zu finden.

4.1.4.1 Thermoanalytische Untersuchungen

Im Folgenden werden die Daten der thermoanalytischen Untersuchungen am Beispiel von Cr-dotierten Präparaten betrachtet. In der Abbildung 4.1.20 sind die DTA- und TG-Kurven von dotierten und undotierten Xerogelen $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$ für $0 \leq y \leq 0,10$ dargestellt. Im Falle der SGV2-Methode wurden die Xerogele vor der Thermoanalyse bei 400 °C 2h vorbehandelt. Die DTA-Kurven der dotierten Proben beider Herstellungsverfahren zeigen das den undotierten Proben ähnliche Pyrolyseverhalten (s. auch Abschn. 4.1.2.1). Wie es gut bei der

SGV2-Methode zu sehen ist, verschiebt sich das dem Kristallisationsvorgang zugeordnete exotherme Signal mit steigendem Cr-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen: von 755 °C bis ca. 680 °C. Im Vorgriff auf die XRPD-Untersuchungen (Absch. 4.1.4.2) sei erwähnt, dass Eukryptit zuerst in der γ -Modifikation bei $y = 0,10$ kristallisiert anstatt als β -Eukryptit wie bei $y = 0$. Wurde eine relativ gut kristallisierte γ -LiAlSiO₄-Probe ($y = 0,10$; vorbehandelt bei 650 °C) der Thermoanalyse unterworfen, zeichnet sich kein signifikanter thermischer Effekt im Verlauf der DTA-Kurve ab, der den $\gamma \rightarrow \beta$ -Phasenübergang anzeigen würde (ohne Abbildung). Bei der Citrat-Synthese ist eine Signalverschiebung möglicherweise aufgrund eines breiten Signals im Temperaturbereich 600 - 900 °C nicht zu sehen. Die Signale oberhalb 900 °C können eventuell die ablaufenden Festkörperreaktionen mit den Dotierungen enthaltenden Nebenphasen andeuten (dazu s. Absch. 4.1.4.2). Die TG-Kurven weisen auf keinen Unterschied beim Gesamt-Gewichtsverlust zwischen den dotierten und undotierten Proben beider Herstellungsverfahren hin (diese sind beispielhaft bei der SGV2-Methode abgebildet). Beim Abkühlen zeigt keine der thermoanalytischen Kurven thermische Effekte.

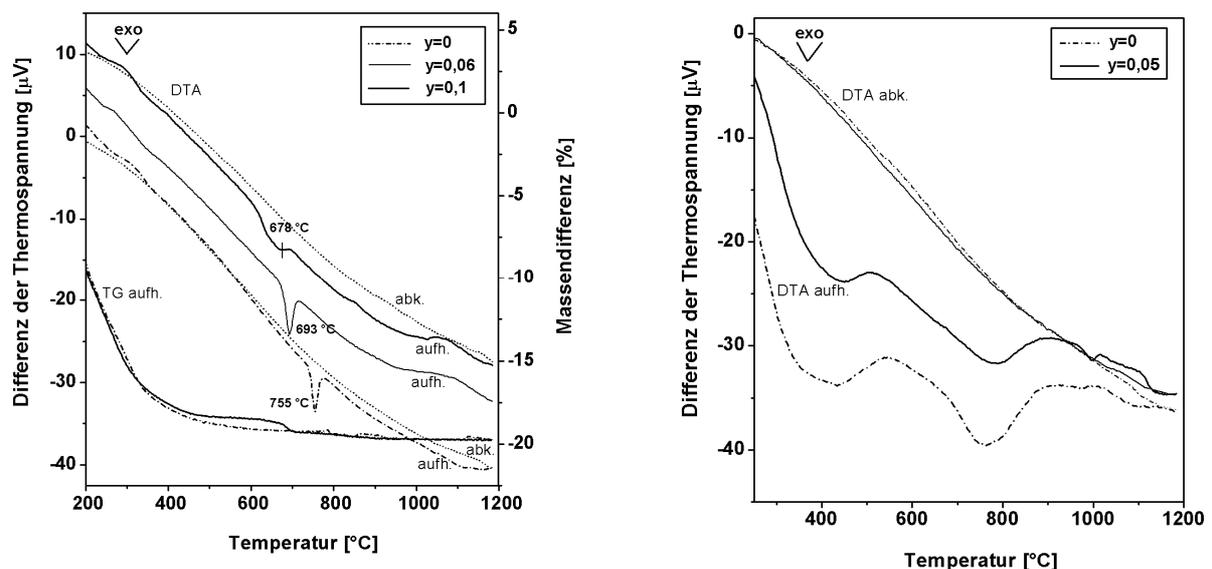


Abb.4.1.20: DTA-Kurven (Aufheiz- und Abkühlkurven) und TG-Kurven (Aufheizkurve) von Xerogelen β -LiAl_{1-y}Cr_ySiO₄ für $0 \leq y \leq 0,10$. links: SGV2-Methode; rechts: Citrat-Methode.

4.1.4.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Phasenidentifizierung und -quantifizierung

Wie auch reine β -Eukryptit-Präparate wurden die Mn- und Cr-Dotierungsvarianten in Bezug auf den Einfluss von T_{Kalz} untersucht. Die Röntgendiffraktogramme für den Temperaturbereich 600 - 1100 °C sind in Abbildungen B4 - B9 /Anh. B-II dargestellt.

Anhand der Röntgenbeugungsanalyse der substituierten Xerogele ist anzunehmen, dass die Kristallisationskinetik bei der Pyrolyse durch die Al-Substitution beeinflusst wird. In den untersuchten Cr-dotierten Präparaten ($0 < y \leq 0,10$), die über das SGV2-Verfahren erhalten wurden, findet der Übergang amorph \rightarrow kristallin bei niedrigerer T_{Kalz} gegenüber den undotierten Xerogelen statt (s. Absch. 4.1.2.2). Dies stimmt mit den Ergebnissen der DTA-Untersuchungen überein (s. Absch. 4.1.4.1). Der Kristallinitätsgrad der Proben sowie der Anteil von γ -Eukryptit neben der β -Modifikation nehmen nach der Behandlung bei $T_{\text{Kalz}} = 650$ °C mit steigendem Gehalt der substituierten Kationen zu. Das Pyrolyseprodukt bei $y = 0,10$ erweist sich als reiner γ -Eukryptit mit einem geringeren Anteil von amorphen Komponenten. Mit steigender T_{Kalz} wandelt er in die β -Form um.

Im Vorgriff auf die nachfolgenden Untersuchungsergebnisse kann ein ähnliches Pyrolyseverhalten der Mn-dotierten Xerogele und auch beim Citrat-Syntheseverfahren im Tieftemperaturbereich vermutet werden.

In der Abbildung 4.1.21 sind die Ergebnisse der Rietveld-Analyse der dotierten Präparate für $0 < y \leq 0,10$ je nach der Synthese und dem Dotierungskation in einem Temperaturbereich von 800 - 1200 °C aufgezeichnet. Bis 800 - 900 °C sind die Dotierungen offensichtlich in einem amorphen Bestandteil gebunden. Wie man sieht, werden die Cr- und Mn-Dotierungen trotz des nasschemischen Synthesewegs unter der Temperaturbehandlung, die zur Bildung von phasenreinem β -LiAlSiO₄ führte, in die Zielphase sowohl nach SGV2- als auch Citrat-Methode, die hier als einzige versucht wurden, nicht aufgenommen. Bei der Kalzinierungstemperatur 1000 - 1100 °C sind die Dotierungskationen komplett oder zum Teil in der Nebenphasen wie LiCrO₂, Li(Al,Cr)₅O₈¹²⁾ bzw. LiMn₂O₄, Mn₃O₄ gebunden. Deren Phasenanteil lässt sich lediglich durch ein langes Tempern reduzieren, so dass dann eine Aufnahme der Dotierungskationen in die Eukryptit-Phase anzunehmen ist. Bei $y = 0,10$ sind die Nebenphasenreflexe in den Röntgendiagrammen selbst nach mehrtägigen Temperversuchen (bis zu 6 Tagen) identifizierbar. Dies gilt für beide angewendeten Syntheseverarianten. Somit lässt sich behaupten, dass eine hohe thermische Belastung für den Einbau von Cr oder Mn in die β -Eukryptit-Struktur erforderlich ist. Wie die durchgeführten Voruntersuchungen zur Synthese von substituierten Präparaten nach der SSR-Methode

zeigen, ist die Reaktionskinetik auch bei der Temperaturbearbeitung auf 1300 °C langsam (Absch. 4.2.3).

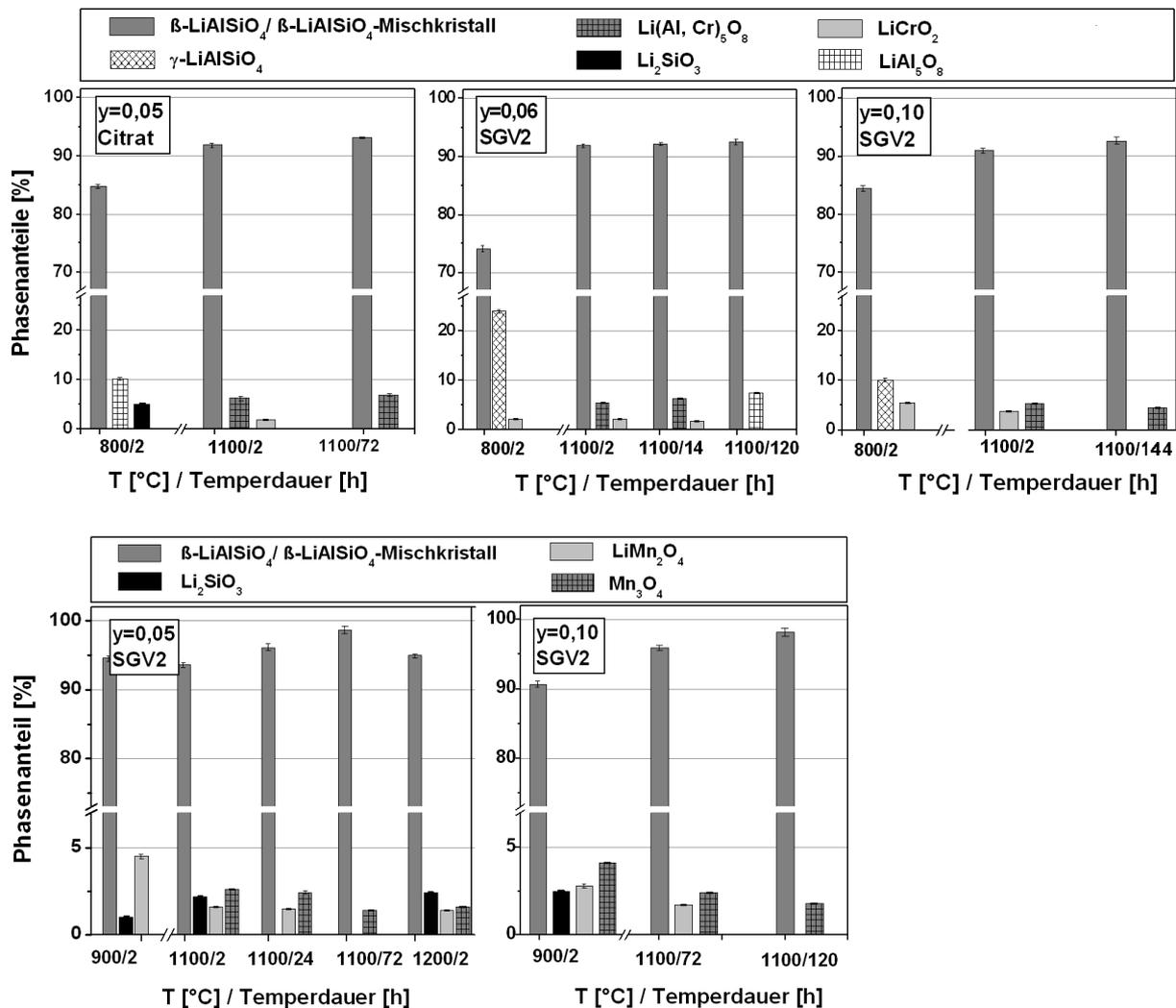


Abb.4.1.21: Ergebnisse der Rietveld-Analyse der dotierten Präparate.

oben: Cr, unten: Mn.

Die Angaben des quantitativen Gehalts vom β -Eukryptit beziehen sich auf das gesamte Gewicht der β -Eukryptit-Fractionen (s. Text). Die Probe der Citrat-Synthese enthält bei $T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$ einen geringen amorphen Probenanteil.

In der Tabelle 4.1.9 ist der aus der quantitativen Phasenanalyse berechnete Dotierungsgehalt im β -Eukryptit nach Tempern bei 1100 °C für nominale y -Werte 0,05 - 0,10 dargestellt.

¹²⁾ Anhand der Rietveld-Analyse wurde je nach der Temperaturbearbeitung auf einen unterschiedlichen Cr-Gehalt in der $\text{Li}(\text{Al},\text{Cr})_5\text{O}_8$ -Phase (Fd3m) geschlossen. Aus den Gitterkonstanten ($a = b = c$), die dabei zwischen 7,97 - 8,19 Å variieren, wurde der Cr-Gehalt in dieser Phase berechnet. Mit steigender T_{Kalz} und Temperdauer im Bereich 800 - 1200 °C nahm er ab ($0 \leq x < 4$). Bei der Berechnung des Cr-Gehaltes im β -Eukryptit aus der quantitativen Analyse wurde dies berücksichtigt.

Probe	EuMn23	EuMn24	EuCr33	EuCr25	EuCr26
M/ y*/ Methode	Mn/ 0,05/ SGV2 1100 °C 72h	Mn/ 0,10/ SGV2 1100 °C 120h	Cr/ 0,05/ Citrat 1100 °C 72h	Cr/ 0,06/ SGV2 1100 °C 120h	Cr/ 0,10/ SGV2 1100 °C 144h
y_{calc}	0,03(1)	0,07(1)	0,04(1)	0,06(1)	0,08(1)

Tab. 4.1.9: Der Dotierungsgehalt (y_{calc}) im β -Eukryptit $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$ nach den Temperversuchen bei 1100 °C, berechnet aus der quantitativen Phasenanalyse. Zu der quantitativen Zusammensetzung der angegebenen Präparate siehe Abbildung 4.1.21.

M Dotierungskation in $\text{LiAl}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$;

y^* nominaler y-Wert (nach den Edukten).

Bei einem nominalen Gehalt der Dotierungskationen von $y = 0,20$ und $y = 0,30$ wurden fremdphasenreiche Präparate trotz des langen Temperns bei 1100 °C erhalten. Unter zwei- bis dreitägigem Tempern auf 1300 °C kam es zum Schmelzen der Proben. Vermutlich könnte dies mit der Bildung von den Si-reichen Mischkristallphasen des Systems $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ unter der Temperaturbelastung erklärt werden, was bereits aufgrund der Probenzusammensetzung (Al-Unterschuss aufgrund der Substitution) und eines möglichen Li_2O -Verlustes (s. Absch. 4.3.2) zustande kommen kann. Wie aus dem Phasendiagramm, Abb. 2.1.3, ersichtlich ist, nimmt die thermische Stabilität und daher die Schmelztemperatur mit dem steigenden SiO_2 -Gehalt (insbesondere bei > 65 Gew.%) ab. Auf eine weitere Betrachtung dieser Proben wird daher verzichtet.

Bestimmung der metrischen Parameter

Bei der Rietveld-Verfeinerung der Präparate mit $0 < y \leq 0,10$ stellt sich wiederum eine Metrikfluktuation der untersuchten Phase heraus; dies wurde früher als eine Fraktionierung vom β -Eukryptit bezeichnet (s. Absch. 4.1.2.2). Quantitativ zeigen die verfeinerten Fraktionen unter steigender T_{Kalz} zwischen 800 und 1200 °C die Änderungstendenz, die bereits bei den undotierten Proben im Abschnitt 4.1.2.2 beschrieben wurde, und zwar nimmt der Fraktionierungsgrad ab.

Nach der starken thermischen Belastung sind einige Merkmale auffällig. In Tabelle 4.1.10 sind die metrischen Parameter (a , c , V und c/a) und der relative Gewichtsanteil von den verfeinerten β -Fraktionen nach den Temperversuchen bei 1100 °C dargestellt. Anhand der Gitterkonstanten kann eine Auswirkung der Dotierung in Abhängigkeit von der Dotierungsmenge bestimmt werden. In den untersuchten Dotierungsvarianten ist eine "geometrische Dilatation" zu erwarten. Dies kann durch die Unterschiede der Ionenradien ($r(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$ und $r(\text{Mn}^{3+}) \approx 0,54 \text{ \AA}$ bzw. $r(\text{Cr}^{3+}) = 0,61 \text{ \AA}^{13}$) [Sha76]) und damit einen

höheren Volumenbedarf zustande kommen. Hier soll allerdings neben der dotierungsbedingten Veränderung der Metrik der in Absch. 2.1.1 geschilderte temperaturbedingte Einfluss auch Beachtung finden. Um dies nachzuvollziehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur thermischen Stabilität des reinen β -Eukryptits durchgeführt. Gemäß derer bleibt das β -LiAlSiO₄-Gitter noch nach viertägigem Tempern bei 1100 °C im Gegensatz zu analogem Tempern bei 1300 °C weitgehend geordnet, keine relevante Gitterkonstantenänderungen oder eine erneute Fraktionierung der untersuchten Phase sind festzustellen (s. Absch. 4.3.1).

Probe	Fraktion/ Typ	a, c [Å]	V^* [Å ³]	c/a	$\beta : \beta' (: \beta'')$	$R_{wp}/$ R_{exp} [%]
EuMn23	β / III	10,4957(2) 11,1772(3)	1066,30(5)	1,065	1:0,1	15,03/ 10,42
	β' / II	10,501(1)* 11,131(2)	1062,9(4)	1,060		
EuMn24	β / III	10,4959(4) 11,1679(4)	1065,47(9)	1,064	1:0,6:0,1	11,62/ 10,05
	β' / II	10,4963(6)* 11,1298(8)	1062,9(2)	1,061		
	β'' / I	10,491(3)* 10,941(3)*	1043,2(3)	1,043		
EuCr33	β / III	10,4983(3) 11,1680(4)	1065,97(5)	1,064	1:0,3	18,14/ 14,11
	β' / II	10,501(1)* 11,114(2)	1061,4(3)	1,058		
EuCr25	β / III	10,5007(5) 11,1869(7)	1068,3(1)	1,065	1:0,3:0,3	16,40/ 12,37
	β' / II	10,504(2)* 11,133(3)	1063,6(4)	1,060		
	β'' / II	10,530(1)* 11,057(2)	1061,7(3)	1,050		
EuCr26	β / II	10,4994(5)* 11,1469(7)	1062,3(1)	1,062	1:0,6:0,3	17,74/ 12,72
	β' / II	10,502(1)* 11,094(1)	1057,2(2)	1,056		
	β'' / I	10,500(1)* 11,031(1)*	1052,3(2)	1,052		

Tab. 4.1.10: Die metrischen Parameter und der relative Gewichtsanteil der verfeinerten β -Eukryptit-Fraktionen (β , β' , β'') je nach der Herstellungsvariante und der Zusammensetzung LiAl_{1-y}M_ySiO₄.

Die Angaben zu der Herstellungsvariante und der Zusammensetzung sind in Tab. 4.1.9 zu finden. Der Gewichtanteil ist als ein relatives Fraktionenverhältnis in Bezug auf die β -Fraktion der entsprechenden Probe eingegeben („ $\beta : \beta' (: \beta'')$ “).

* zum Vergleich sind die Gitterkonstanten, die eine ungeordnete Atomverteilung beschreiben, verdoppelt ($2a_d$ und/oder $2c_d$); entsprechend gilt es für das Zellvolumen $8(4)V_d$. Der Ordnungstyp der Fraktionen (meist β' und β'') wurde anhand der Gitterparameter bestimmt.

Vergleicht man die Metrikparameter des dotierten β -Eukryptits mit undotiertem, in Analogie thermisch behandeltem, sind keine Unterschiede bei einer der Fraktionen der EuMn23-, EuCr33- und EuCr25-Proben, die dotierungsbedingt wäre, erkennbar (vgl. Abb. 4.3.2 (für c/a -Verhältnis) und auch Abb. 4.1.17 (für Gitterkonstanten)). Die a -Gitterkonstanten variieren innerhalb der Fehlergrenze, die c -Konstanten ändern sich nicht relevant oder sind etwas kleiner. Eine leichte Abnahme des c/a -Verhältnisses ist daher bei der Proben EuCr33 (beide Fraktionen) und EuCr25 (β'' -Fraktion) zu sehen. Man stellt fest, dass Gitterkonstantenänderung aufgrund der Größe substituierender Kationen alleine nicht zu belegen ist.

Die Proben EuMn24 und EuCr26 zeigen dagegen einen deutlich gestiegenen Fraktionierungsgrad. Zudem sind die Zellparameter aller verfeinerten Fraktionen (β -, β' - und β'') trotz einer höheren Dotierungskonzentration in der β -LiAlSiO₄-Struktur generell kleiner als die von den oben genannten dotierten Proben. Das c/a -Verhältnis der β'' -Fraktion beider Proben liefert dabei den kleinsten Wert. Der erwartete dotierungsbedingte Beitrag kann in dem Fall grundsätzlich durch zwei andere Faktoren überkompensiert werden. Beide, in Bezug auf den in Abschnitten 4.2.2 und 4.3.2 beschriebenen Untersuchungen, äußern sich in der Kontraktion der Elementarzelle und können eine starke Fraktionierung in den polykristallinen Proben verursachen. Zum einen ist das ein temperaturbedingter Übergang von einem geordneten Strukturzustand zu einem weniger geordneten Zustand, der nach dem 6 bis 8-tägigen Tempern bei 1100 °C stattfinden könnte. Zum anderen, da diese Proben sich nicht als phasenrein erweisen, spielen hier die stöchiometrischen Abweichungen eine Rolle. Ein Li-Defizit durch Verdampfen ist ebenso nicht ausgeschlossen. Ausgehend von Gitterkonstanten erscheinen allerdings nur β' - und/oder β'' -Fraktionen der EuMn24-, EuCr26- sowie EuCr33- und EuCr25-Proben am ehesten interpretierbar als Si-reiche β -Li_{1-x}(Al,M)_{1-x}Si_{1+x}O₄-Mischkristallphasen mit $0 < x \leq 0,20$. Das Metrikverhalten von β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄-Phasen wird in Abschnitt 4.2.2 ausführlich diskutiert (vgl. Abb. 4.2.4).

¹³⁾ Da das Chrom in den Nebenphasen innerhalb vom untersuchten Temperaturbereich nur als Cr³⁺-Kationen vorliegt, kann angenommen werden, dass diese im β -Eukryptit ebenfalls dreiwertig geladen sind. Beim Mangan kommen neben Mn³⁺ auch Mn²⁺ und Mn⁴⁺ in Frage (Mn₃O₄: Mn²⁺ und Mn³⁺ bzw. Mn⁴⁺; $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,66 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}^{4+}) = 0,39 \text{ \AA}$ [Sha76]). Höhere Oxidationsstufen von Mn sind ausgeschlossen.

Verfeinerung der Strukturparameter

Zur Rietveld-Verfeinerung wurde hier über ein mehrkomponentiges β -LiAlSiO₄-Phasenmodell verwendet. Die Struktur- und Gitterparameter der dabei beteiligten β -Eukryptit-Fractionen (s. Tab. 4.1.10) wurden unabhängig voneinander verfeinert. Bis zum Erreichen einer allmählichen Anpassung wurden die Struktur- und Gitterparameter einer Fraktion abwechselnd verfeinert und die der anderen festgehalten. Wie es sich aus dem Abschnitt 4.1.3.1 ergibt, sind die Gitterparameter ein gutes qualitatives Maß des Ordnungszustandes. Bei der Wahl des Ausgangsstrukturmodells (hinsichtlich des Ordnungsgrades) stütze man sich generell auf die metrischen Parameter der Fraktion, denn die schwachen Intensitäten der Überstrukturreflexe aufgrund der Fraktionierung (kleine Gewichtsanteile) können in den XRPD-Aufnahmen übersehen werden (s. Abb. B4 - B9/ Anh. B). Die Besetzungsfaktoren von Mn/Cr und deren Lage wurden mit Al gekoppelt verfeinert.

Unter der Annahme einer rein statistischen Verteilung über Al-Plätze allein in der β -Fraktion könnte man die Substitution im β -Eukryptit als bestätigt sehen. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren von Mn/Cr sind in Tabelle 4.1.11 aufgelistet. In Anhang B-I/ Tab. B5.2 sind die vollständigen Daten der Strukturparameterverfeinerung (für entsprechende Proben) zusammengefasst. Bei der Verfeinerung des Besetzungsfaktors von Dotierungskationen auf den Al/Si-Plätzen in den β' - oder β'' -Fraktionen wurden meist nicht signifikante Werte erhalten (zu hohe Besetzungsfaktoren).

Probe	Atom	Besetzung	R_{bragg}
EuMn23	Al1 (Al2)	0,952(14)	12,25
	Mn1(Mn2)	0,048	
EuMn24	Al1 (Al2)	0,913(20)	7,13
	Mn1(Mn2)	0,087	
EuCr25	Al1 (Al2)	0,904(19)	12,99
	Cr1(Cr2)	0,096	

Tab. 4.1.11: Die Besetzungsfaktoren aus der Strukturparameterverfeinerung anhand der Rietveld-Analyse, β -Fraktion.

Phasenmodell:

EuMn23: β -Fraktion - Typ III (mit Dotierung), β' -Fraktion - Typ II;

EuMn24: β -Fraktion - Typ III (mit Dotierung), β' -Fraktion - Typ II, β'' -Fraktion - Strukturmodell der Mischkristallphase (s. Tab. B4/ Anh. B; Strukturparameter wurde nicht verfeinert);

EuCr25: β -Fraktion - Typ III (mit Dotierung), β' - und β'' -Fraktionen - Typ II (Strukturparameter der β' - und β'' -Fraktionen wurden gekoppelt verfeinert).

Zusammenfassend lässt sich festlegen, dass ein Beleg für die Aufnahme der Dotierungskationen allein aufgrund der Metrik kaum zu finden ist. In den metrischen Parametern der oben diskutierten Proben wirken sich auch andere Faktoren wie

stöchiometrische Abweichungen oder thermische Belastung relativ stark aus. Beim Versuch dies durch eine Verfeinerung von Besetzungsfaktoren zu belegen bleiben relativ große Unsicherheiten, wohl auch dadurch, weil aufgrund einer hohen Korrelation der Parameter physikalisch sinnvolle Verfeinerungen nicht möglich sind. Die Verfeinerung der verschiedenen Fraktionen mit unterschiedlichen Substitutionsgraden muss scheitern. Daher sind die gegebenen Werte der Besetzungsfaktoren von Dotierungen allenfalls als Trends zu werten.

4.1.5 Zusammenfassung

Die in Abschnitt 4.1 dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, wie wichtig die Wahl der Synthesebedingungen bei der Herstellung von phasenreinem nano-/feinkristallinem β -Eukryptit durch nasschemische Verfahren sein kann.

In erster Linie spielen die Eduktkomponenten und die Gelbildungsbedingungen eine entscheidende Rolle. Es lässt sich feststellen, dass die Veränderung des pH-Wertes und/oder des Wassergehaltes einen großen Einfluss auf die relative Hydrolyse- bzw. Kondensationsrate hat, was zu sehr unterschiedlichen Mikrostrukturen der Gelprodukte führen kann. Dies äußert sich direkt in dem qualitativen Phasenprofil beim Kalzinierungsvorgang und vor allem in der Möglichkeit ein phasenreines Produkt zu erhalten. Unter E2-E4-Synthesebedingungen der SGV2-Methode wurde eine homogene Verteilung auf atomarem Niveau erreicht. Die Kalzinierungsprodukte zeigen daher keine vom Verhältnis $\text{Li:Al:Si} = 1:1:1$ abweichenden Phasen im Gegensatz zu anderen Synthesewegen. Unter den Bedingungen der A1-, A2-Acetat-Route bilden sich aufgrund starker Inhomogenität fremdphasenreiche kristalline Proben.

Nach den DTA/TG- und XRD-Untersuchungen wurde festgestellt, dass weiterhin die thermische Behandlung eine enorme Auswirkung hat. Je nach der Synthese wurde ein ganz eigenes Pyrolyseverhalten beobachtet, das generell den nasschemischen Teilprozess des Syntheseverfahrens wiedergegeben hat. Der Gewichtsverlust eines Präparates ist insbesondere bei der Herstellung von Pulverpresslingen von Bedeutung. Eine maximale Massenabnahme von 50 - 55 Gew.% wurde bei den Acetat- und Citrat-Methoden bestimmt, was bei der Citrat-Methode auch noch bei Berücksichtigung der durchgeführten Vorpyrolyse zutrifft (weit oberhalb 50 Gew.%). Dies ist mit einem hohen Gehalt an Kohlenstoff (Zitronensäure, Ethylenglykol) zu erklären. Nach den DTA-Untersuchungen zeichnen sich die Kristallisationsprozesse im Allgemeinen ab etwa 500 °C ab.

Die Kalzinierungsergebnisse können daher verbessert werden, wenn die amorphen Xerogele pyrolysiert und danach erneut homogenisiert wurden. Eine Optimierung der Temperaturregime (Temperaturhöhe, Aufheiz- und Abkühlrate, Temperdauer) während des Kalzinierungsvorganges zum Gewinnen der phasenreinen β -Eukryptit-Keramik ist jedoch je nach der Herstellungsvariante erforderlich. Unter einem relativ schnellen Aufheizen wurde das phasenreine Zielprodukt schon bei 1000 °C im Falle der SGV2- und Citrat-Methoden erhalten. Höhere T_{Kalz} (1200 °C) und längere Behandlungszeit sind dagegen bei der SGV1-Variante nötig. Zum vollständigen Abbau der Fremdphasen führte keine der Variationen der Kalzinierungsbedingungen bei den A1-, A2-Routen. Darüber hinaus ergab die röntgenographische Phasenanalyse, dass eine Si-reiche Mischkristallphase anstelle der stöchiometrischen LiAlSiO_4 -Verbindung gebildet wurde. In der Abbildung 4.1.22 sind die Kalzinierungsergebnisse je nach der Synthese schematisch zusammengefasst.

Anhand der REM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass die angewendeten Herstellungsverfahren eine erhebliche Auswirkung, jedoch in unterschiedlichem Maße, auf Gestalt und Teilchengröße des kalzinierten Xerogels schon bei tiefen Temperaturen haben. Bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C sowie $T_{\text{Kalz}} = 1000$ °C wurde eine höhere Feinkörnigkeit, Verteilungshomogenität und ein niedriger Porositätsgrad unter Verwendung des Citrat-Verfahrens erreicht. Beide Sol-Gel-Varianten zeichnen sich dagegen durch etwas gestiegene Korngröße und Agglomerierungsgrad aus, was in einem viel stärkeren Maß bei SGV1 zu beobachten ist.

Die pyknometrische Dichtebestimmung von phasenreinem β - LiAlSiO_4 der Sol-Gel- und Citrat-Synthesen nach der Kalzinierung bei 1100 (1200) °C ergab, dass die Abweichung zwischen den pyknometrisch und röntgenographisch bestimmten Werten erstaunlich gering ist. Das Produkt ist daher nahezu frei von Verzerrungen und anderen Defekten im Gegensatz zu niedrigeren T_{Kalz} .

Die Auswirkung der Art der thermischen Behandlung äußert sich enorm stark in den Änderungen der β - LiAlSiO_4 -Charakteristika (Metrik, Ordnungszustand, Realbau). Bei der Kristallisationstemperatur tritt metastabil die untersuchte Phase mit einer mehr oder weniger ungeordneten Li-, Al/Si-Atomverteilung auf. Mit steigender T_{Kalz} nimmt die Ordnung kontinuierlich zu und kommt damit dem "ideal" geordneten β -Eukryptit nahe. Die Gitterkonstanten zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Ordnungsgrad und daher von T_{Kalz} : die c -Achse steigt von 650 °C bis 1200 °C an und die a -Achse ändert sich gering, so dass das Zellvolumen mit dem Ordnungsgrad zunimmt. Dieser Trend gilt bei den Präparaten der Sol-Gel- und Citrat-Synthesen. Im Allgemeinen zeigte die Realbauanalyse, dass - wie erwartet -

die mittlere Mikroverzerrung unter der Temperaturerhöhung kleiner wird und die Kristallitgröße wächst. Betreffs der Einflussparameter der Temperaturbehandlung scheint die Aufheiz- und Abkühlrate von besonderer Relevanz zu sein. Wird eine große Aufheiz-/Abkühlrate eingesetzt, wie bei der SGV1-Synthese, findet man etwas stärkere Intensitäten der Überstrukturreflexe und dementsprechend einen höheren strukturellen Ordnungsgrad vom β -Eukryptit im Vergleich zu dem, der im Fall der "milden" Temperaturbedingungen (kleine Aufheiz-/Abkühlrate, kurze Behandlungszeit) nach den SGV2- und Citrat-Synthesen bestimmt wurde. Die letztgenannten thermischen Behandlungsbedingungen erlauben aber feinkristalline Zielprodukte zu erhalten ($L_{\text{vol}} \approx 150$ nm für SGV2- bzw. $L_{\text{vol}} \approx 80$ nm für Citrat-Synthese), allerdings mit etwas höherer Defektanzahl im β -LiAlSiO₄-Gitter ($\epsilon_0 \approx 0,11\%$).

Das Spezifikum des nasschemischen Verfahrens - schnelle Bildung eines Zielproduktes unter einer wenig aufwändigen thermischen Behandlung - macht sich bei der Entwicklung des "ideal" geordneten β -Eukryptits sehr bemerkbar. Bei der Rietveld-Analyse der XRPD-Aufnahmen wurde eine Fraktionierung der β -LiAlSiO₄-Phase (Fluktuation der Metrik) festgestellt (vgl. Abb. 4.1.22). Dies lässt sich durch die lokal auftretenden Gebiete mit abweichender Strukturunordnung oder Zusammensetzung begründen und weist auf eine relativ langsame Bildung der homogen geordneten stöchiometrisch richtigen Phase hin. Die struktur- oder zusammensetzungsbedingten "Inhomogenitäten" im Gefüge können durch die meist angewendete rasche Kalzinierung der Präparate und/oder durch die Existenz der Nebenphasen hervorgerufen werden (vgl. Abb. 4.1.22). Wie die XRPD-Untersuchungen zeigten, läuft eine Atomausordnung relativ langsam im Intervall von 650 - 1100 °C ab. Somit lässt sich feststellen, dass die Phasenfraktionierung, die als eine der Materialcharakteristika bezeichnet werden kann, sowohl von der Präparation (nasschemischer Teil) als auch der thermischen Behandlung abhängig ist.

Die Proben bei der Substitution von Al gegen M = Cr, Mn (LiAl_{1-y}M_ySiO₄) nach den SGV2- und Citrat-Methoden wurden röntgenographisch und thermoanalytisch charakterisiert. Die DTA-Untersuchungen der Cr-haltigen Xerogele zeigten, dass der Kristallisationsvorgang durch die Dotierung beeinflusst wird: je höher der Cr-Gehalt ist, desto niedrigere Kristallisationstemperatur ergibt sich. Es wurde anhand von XRPD festgestellt, dass die Cr- und Mn-Dotierungen trotz des nasschemischen Synthesewegs unter den Temperaturregimen, die die Bildung von phasenreinem β -LiAlSiO₄ ermöglichen, in die Zielphase nach der SGV2- und auch nach der Citrat-Methode zunächst nicht aufgenommen werden. Die Substitution findet in einem geringeren Maße ($0 < y < 0,10$) statt, wobei eine mehrtägige Behandlung bei

1100 °C erforderlich ist. Als Folge der Temperaturbelastung (Kalzinieren mehrere Tagen lang) wurde allerdings eine erneute Fraktionierung bzw. Zersetzung der Zielphase beobachtet (vgl. Abb. 4.1.22). Der erwartete dotierungsbedingte Beitrag könnte daher durch zwei Faktoren - temperaturbedingte Ordnungsphänomene und Zusammensetzungsabweichungen - überkompensiert werden.

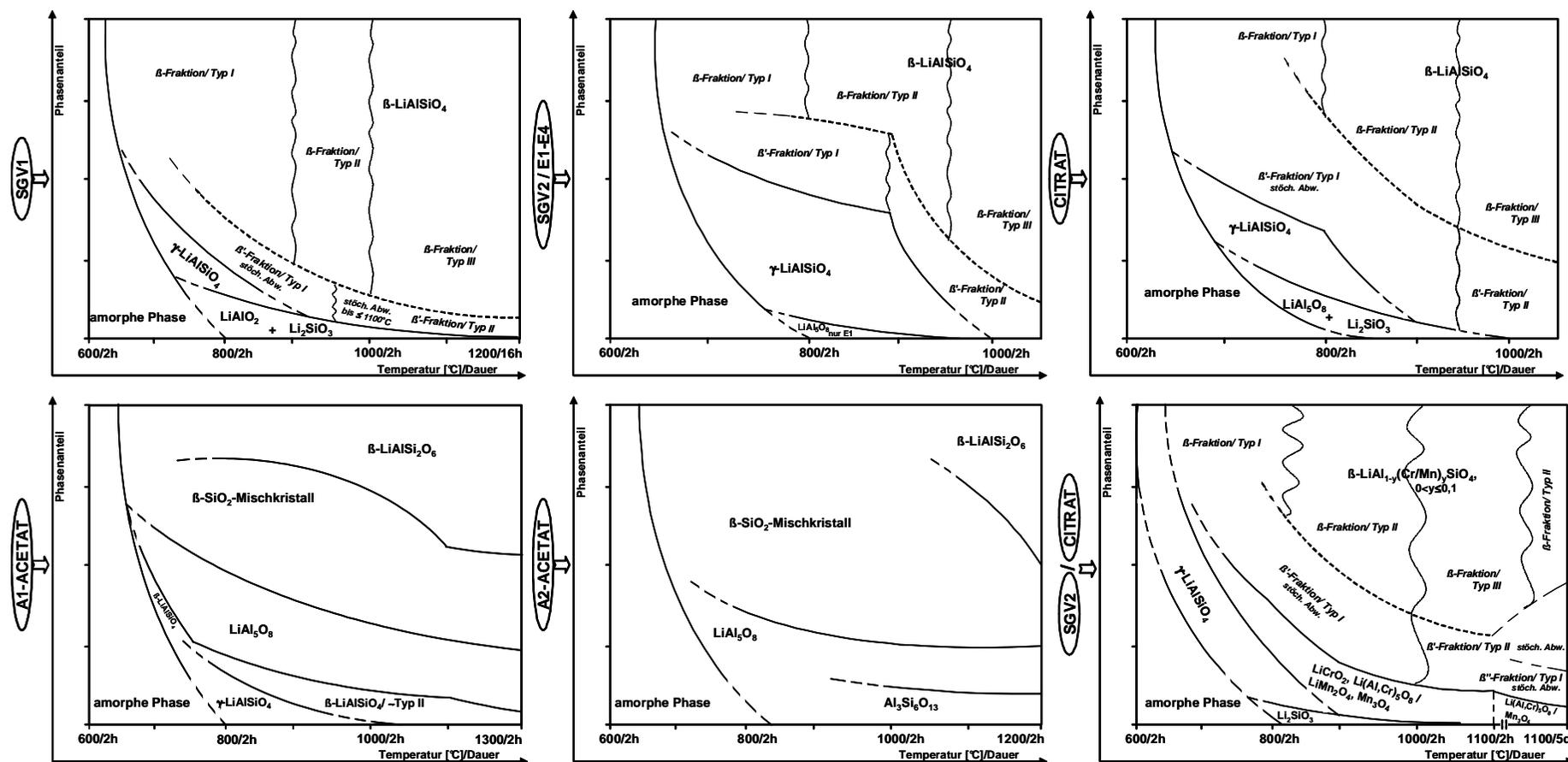


Abb. 4.1.22: Änderung der Phasenzusammensetzung von β -LiAlSiO₄-Präparaten für verschiedene Herstellwege. Die letzte Abbildung gibt die Cr-, Mn-dotierten Präparate wieder (XRPD-Daten, Details sind den Abschnitten 4.1.2.2, 4.1.3.1, 4.1.3.2 und 4.1.4.2 zu entnehmen). Die gezeichneten β -Eukryptit-Fractionen (β -, β' -, β'' -Fractionen) unterscheiden sich in dem strukturellen Ordnungsgrad (Typ I - III) und/oder der Zusammensetzung (stöch. Abw.). Die Angaben zur Temperaturbehandlung sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen (für SGV1-Methode siehe das Temperaturregime b (800 °C: Regime a), für Acetat-Methode das Temperaturregime a).

- Bereich stellt keine genauere Information betreffs des Phasenanteils oder der Temperatur (bei den dotierten Präparaten variieren sie je nach Dotierungsgehalt) dar;
- Trenngrenze zwischen den Existenzbereichen verschiedener β -Eukryptit-Fractionen;
- ~~~~~ Trenngrenze zwischen den thermischen Existenzbereichen (Tendenz) verschiedener Ordnungstypen der β -Eukryptit-Fractionen.

4.2 Herstellung von dotiertem und undotiertem β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ ($0 \leq x \leq 0,20$) über Festkörperreaktion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die dotierten und undotierten β -Eukryptit-Präparate auch mittels herkömmlicher Festkörperreaktion hergestellt (Absch. 3.1.2). Dies diente einerseits dazu, um festzustellen, wie stark die Änderungen der Charakteristika (Ordnungsgrad, Metrik der Phase) und der physikalische Eigenschaften von β -LiAlSiO₄ aufgrund unterschiedlicher präparativer Wege ausfallen können. Andererseits war es wegen der Einfachheit der Synthese gleichzeitig möglich, innerhalb kurzer Zeit die Proben mit einem anderen Li₂O:Al₂O₃:SiO₂-Verhältnis als 1:1:2 zu herstellen. Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der stöchiometrischen LiAlSiO₄-Verbindung liegt, empfahl es sich auch die siliziumreiche Seite des Phasendiagramms zu untersuchen. Die röntgenographischen Daten von β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄-Mischkristallen (LAS) im Intervall $0 < x \leq 0,20$ waren von großer Bedeutung. Auf die in dieser Arbeit erhaltenen Mischkristalldaten konnte man sich bei der Phasenanalyse der dotierten und undotierten β -LiAlSiO₄-Präparate (insbesondere im Falle der nasschemischen Methode) stützen. In der Literatur sind die Röntgendaten generell erst ab $x \geq 0,20$ vorhanden. Da Grobkristallinität bei den über eine Festkörperreaktion erhaltenen Produkten zu erwarten ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit bei der röntgenographischen Charakterisierung dieser Proben auf die Realbauanalyse nicht eingegangen. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie und der Pyknometrie werden ferner berücksichtigt.

Neben der Al-Substitution gegen Cr- und Mn wurden auch Versuche mit einer Fe-Dotierung durchgeführt. Es ist bekannt, dass es Fe-haltige Silikate mit vergleichbarem strukturellem Aufbau gibt, z. B. LiFeSi₂O₆.

In den folgenden Unterabschnitten werden zunächst die β -LiAlSiO₄- und danach die LAS-Präparate in Bezug auf thermische Probenbehandlung charakterisiert. Anschließend stehen die Ergebnisse der XRPD-Untersuchungen ihrer Dotierungsvarianten gemeinsam im Abschnitt 4.2.3 zur Diskussion. Im Anhang A/ Tab. A1 und A2 ist die tabellarische Übersicht der Synthesebedingungen und der Präparate, auf die näher eingegangen wird (sie sind im Text mit einem Kürzel angegeben), dargestellt.

4.2.1 Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die β -Eukryptit-Bildung

4.2.1.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Phasenidentifizierung und -quantifizierung

Die festkörperchemischen Produkte heben sich in ihrer qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzung von den nasschemisch erhaltenen erwartungsgemäß wesentlich ab (insbesondere bei niedrigen Temperaturen). In Abbildung 4.2.1 sind die XRD-Aufnahmen der bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen behandelten Proben gezeigt. Mit den folgenden Gleichungen können grundsätzlich die Reaktionsabläufe im Bereich $800 < T_{\text{Kalz}} < 1200$ °C aus den Phasen, die sich zuvor aus den Edukten Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und SiO_2 (amorph) gebildet haben, beschrieben werden (Reihenfolge entspricht der Temperaturerhöhung):

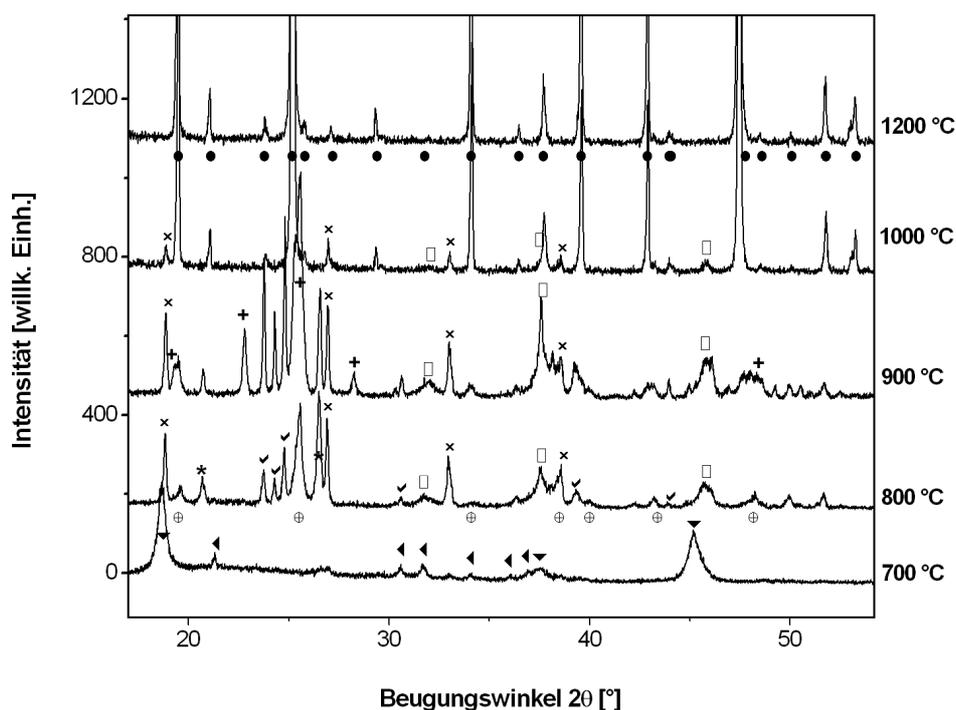
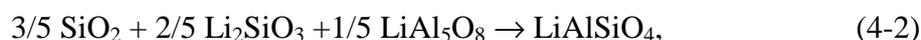


Abb.4.2.1: XRPD-Aufnahmen der in einem Temperaturbereich von 700 - 1300 °C kalzinierten Proben, SSR (zur Temperaturbehandlung s. Absch. 3.1.4).

(●): β - LiAlSiO_4 , (⊕): β - SiO_2 -, β - LiAlSiO_4 -Mischkristall, (x): Li_2SiO_3 , (□): LiAl_5O_8 , (+): β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, (*): α - SiO_2 [ICS90, 16331], (▼): $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [ICS90, 15414], (◄): Li_2CO_3 [ICS90, 100324], (▽): α - LiAlO_2 [ICS90, 28288].

In Bezug auf die Untersuchungen der Metrik ist die bei 800 °C gebildete Phase des Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-Systems einem β-SiO₂-Mischkristall zuzuordnen, dessen Zusammensetzung ungefähr der Summenformel LiAlSi₂O₆ entspricht. Bei 900 °C bildet sich ein β-Eukryptit-Mischkristall (s. unten). Das phasenreine Zielprodukt ist nach Kalzinierung bei 1200 °C röntgenographisch identifizierbar und bleibt bis 1300 °C chemisch stabil. Die Abbildung 4.2.2 stellt die Phasenquantifizierung je nach der Kalzinierungstemperatur dar.

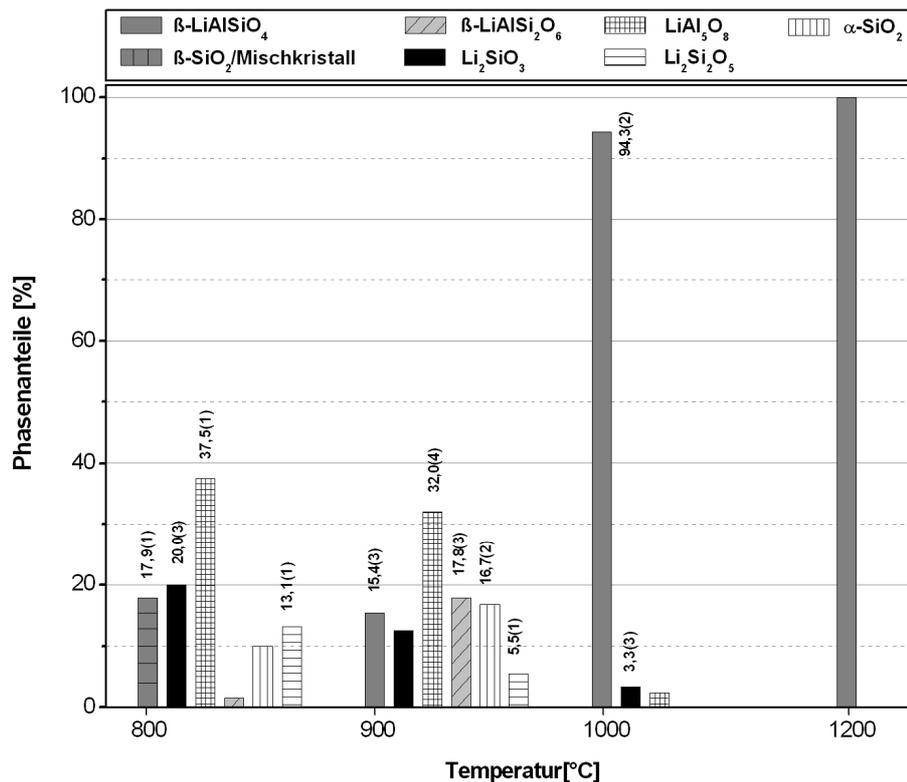


Abb.4.2.2: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der in einem Intervall von 800 - 1200 °C behandelten Präparate, SSR.

Der Gewichtsanteil von β-LiAlSiO₄ ist hier als ein Summenparameter von β- und β-Fractionen dargestellt.

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.1.3.1 diskutierten Metrikfluktuation konnte die β-LiAlSiO₄-Phase nach einer Behandlung oberhalb 900 °C ebenso über zwei Fraktionen bei der Rietveld-Analyse zufriedenstellend angepasst werden. Jedoch ist der Fraktionierungseffekt bei den untersuchten Kalzinierungstemperaturen in viel geringerem Maße als bei den nasschemischen Präparaten ausgeprägt, was auf die kleinere Aufheizrate und die längere Temperdauer zurückzuführen ist. Das quantitative Verhältnis β'- zu β-Fraktion hat für $1000 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1300$ °C einen Wert von $< 0,2$. Nach der quantitativen Phasenanalyse liegen keine stöchiometrischen Abweichungen der mittleren Zusammensetzung der Fraktionen in diesem Temperaturbereich vor.

Bestimmung der metrischen Parameter

In Tabelle 4.2.1 sind die Zellparameter der untersuchten Eukryptit-Phase (β -Fraktion) im Bereich $900 \leq T_{\text{Kalz}} \leq 1300$ °C aufgelistet. Erneut zeigt sich der bereits bei nasschemischen Präparaten beobachtete Zusammenhang zwischen T_{Kalz} und der Metrik von LiAlSiO_4 . Ausgehend von den Gitterkonstanten der Phase, die nach der Behandlung bei $T_{\text{Kalz}} = 900$ °C entstand, ist hier ein kleiner Si-Überschuss gegenüber der β -Eukryptit-Stöchiometrie festzustellen, und zwar $\text{Li:Al:Si} = 1:1:(\approx 1,2)$. Ab $T_{\text{Kalz}} = 900$ °C beginnt sich das stöchiometrisch richtige β - LiAlSiO_4 -Gitter zu bilden. Die ab 1000 °C in den XRPD-Aufnahmen auftretenden a - und c -Überstruktureflexe (s. Abb. 4.2.1) zeigen eine Verdoppelung der Achsen an (in Absch. 4.2.2 werden die Intensitätswerte der Überstruktureflexe angegeben). Da die Gitterkonstanten den Ordnungsgrad widerspiegeln, fällt eine rasche Entwicklung einer dem vollständig geordneten β -Eukryptit analogen Elementarzelle und somit eine strukturelle Ordnung vom Typ III auf. Die metrischen Größen des phasenreinen β -Eukryptits stimmen mit den in Tab. 4.1.4 gegebenen Literaturdaten der idealen, geordneten Phase gut überein. Die verfeinerten Strukturparameter sind der Tabelle B5.1/ Anh. B-I zu entnehmen.

T [°C]	a [Å]	c [Å]	V [Å³]
900*	$2a_d = 10,502(2)$	11,058(3)	$4V_d = 1056,30$
1000	10,4997(2)	11,1839(4)	1067,78(6)
1100	10,4997(2)	11,1997(3)	1069,29(5)
1200 (Probe Eu41)	10,5021(2)	11,1961(4)	1069,43(6)
1300 (Probe Eu42)	10,5026(2)	11,1922(4)	1068,97(6)

Tab.4.2.1: Metrische Parameter des β -Eukryptits (β -Fraktion) bei unterschiedlicher T_{Kalz} , SSR.

a_d Gitterkonstante beschreibt eine ungeordnete Li-Verteilung;

V_d Parameter beschreibt das Zellvolumen des β -Eukryptits vom Typ I;

* Angaben entsprechen dem β - LiAlSiO_4 -Mischkristall mit $\text{Si:Al} = (\approx 1,2):1$;

Fettdruck: Angaben entsprechen dem phasenreinen β - LiAlSiO_4 .

Die Fluktuation der Gitterparameter (β '-Fraktion) erweist sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse nicht als stöchiometriebedingte Deformation der β - LiAlSiO_4 -Struktur, sondern als Ordnungsphänomen im Li/Al/Si-Teilgitter ($2a(\beta') = 10,523(1)$ Å und $c(\beta') = 11,126(2)$ Å bei 1200 °C). Hier wird auf Wiedergabe der Metrik dieser Fraktion aufgrund eines geringeren Gewichtsanteils verzichtet.

4.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die REM-Aufnahmen der festkörperchemisch synthetisierten β -Eukryptit-Präparate, s. Abbildung 4.2.3, dienen einem visuellen Vergleich mit nasschemisch erhaltenen Zielprodukten. Aufgrund der Spezifika der Festkörperreaktion (wie u. a. die Reaktivität der Edukte, Kalzinierungstemperatur und -regime) ist keine Feinkörnigkeit des Materials zu erwarten. Es weist stark irreguläre Körner auf, deren Größe wesentlich über der der nasschemisch erhaltenen β -Eukryptit-Produkte liegt. Ein schichtartiger Kornaufbau, der auf der Aufnahme b gut erkennbar ist, zeigt einen raschen Wachstumsprozess an.

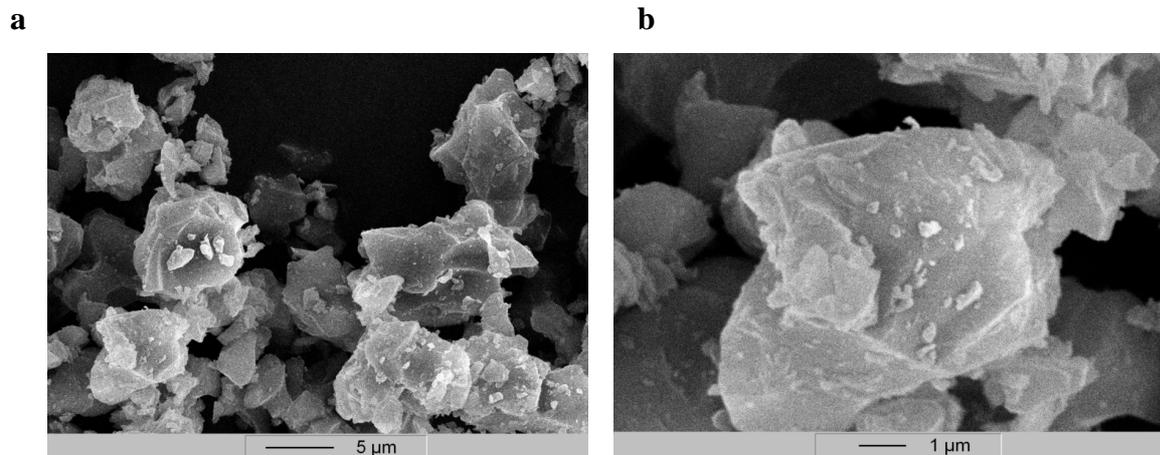


Abb.4.2.3: REM-Aufnahmen von β -LiAlSiO₄. Festkörperreaktion, Probe Eu42. Vergrößerung: a: 3000-fach, b: 10000-fach.

4.2.2 Zur Phasenbreite von β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ (0 < x ≤ 0,20)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung der LAS-Präparate, Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ (0 < x ≤ 0,20), dargestellt. Den Röntgendaten der LAS-Phasen werden dabei die von stöchiometrischem β -Eukryptit gegenüber gestellt. Als Ausgangsmodelle für die Rietveld-Analyse wurde die Struktur der β -LiAlSiO₄-Hochtemperaturphase für x = 0,05 und x = 0,10 verwendet. Die Auswertung im Falle x = 0,20 erfolgte nach den Strukturdaten von Li_{0,8}Al_{0,8}Si_{1,2}O₄. Im Anhang B-I sind die Literaturstrukturdaten in Tabellen B2 - B4 sowie die hier verfeinerten Strukturparameter am Beispiel von Li_{0,8}Al_{0,8}Si_{1,2}O₄ in Tabelle B5.1 aufgelistet.

Es sei darauf hingewiesen, dass die durchgeführten chemischen Metallanalysen in den reinen Proben anhand von AAS und ICP-OES (s. Absch. 3.2.1.1) eine dem Eduktansatz übereinstimmende Zusammensetzung ergaben (s. Tab. A2/Anh A).

Phasenidentifizierung und -quantifizierung

Das qualitative und quantitative Phasenmuster der LAS-Produkte während der Kalzinierung ist völlig analog zu den stöchiometrisch eingesetzten ($x = 0$) Proben. Bei einer vergleichbaren thermischen Behandlung wurde in dieser Arbeit eine Sättigungsgrenze der Substitution $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ bis $x \approx 0,20$ bestimmt. Beim Einsatz von $x = 0,20$ zeigen sich einige Linien der Nebenphase, $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$, in den XRPD-Aufnahmen. Längere Temperdauer (18h) bei 1100 °C ermöglicht den Gehalt von $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ auf bis <2 Gew.% zu reduzieren (Probe EM31) (davon ausgehend berechnet sich eine geringere Stöchiometrieabweichung in der LAS-Phase (Index $x < 0,01$) und ist daher für hier beschriebene XRPD-Untersuchungen nicht relevant). Andere LAS-Proben erweisen sich als phasenrein in Analogie zum stöchiometrischen Eukryptit bei 1200 °C 4h (Probe EM11: $x = 0,05$; Probe EM21: $x = 0,10$). Die durch die Metrikfluktuation bedingte Fraktionierung ist in den reinen Präparaten wiederum gering. Die XRPD-Aufnahmen der LAS-Phasen sind in der Abbildung B3/Anh. B-II dargestellt.

Bestimmung der metrischen Parameter und des Ordnungsgrades

Da die SiO_4 -Tetraeder kleiner als AlO_4 -Tetraeder sind (mittlerer Abstand Al-O ist um $\sim 0,13$ Å länger als für Si-O [PP73]), kann eine Verkleinerung der Elementarzelle der Substitutionsmischkristalle in allen Kristallrichtungen durch den zunehmenden Siliziumgehalt hervorgerufen werden [NI72], [XHB00]. Die Abbildung 4.2.4 stellt die Auswirkungen der Substitution auf die Metrik von $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ bei $0 \leq x \leq 0,33$ dar. Im Kontrast zu einer steilen Abnahme der c -Gitterkonstante bleibt a innerhalb von $0 \leq x \leq 0,10$ konstant. Eine hochquarzähnliche Zelle der LAS-Phase wurde bei nominalem $x = 0,20$ gefunden.

Das beobachtete Metrikverhalten von LAS hat seine Ursache in der Umgestaltung von Wechselwirkungen in der β -Eukryptit-Struktur [Li70], [Li68], [XHB00]. Wie aus der Abbildung 4.2.5 ersichtlich, werden die Intensitäten der Überstrukturreflexe erwartungsgemäß mit steigendem x -Wert schwächer. Dies deutet auf eine substitutionsbedingte Destabilisierung der Ordnung hin (s. Absch. 2.1.1). Ab $x = 0,05$ bzw. $x = 0,20$ sind keine Intensitäten der a - bzw. c -Überstrukturreflexe mehr im Röntgenbeugungsdiagramm identifizierbar. Da Li^+ ein höheres Diffusionsvermögen hat, kann im Li-Teilgitter Unordnung erreicht werden, während die Al/Si-Verteilung geordnet bleibt. Mazza et al. [MLB93] fanden keine wahrnehmbaren Intensitäten beider Reflextypen im XRD-Diagramm schon bei $x = 0,10$; Xu et al. [XHB00] - beginnend mit einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,67}\text{Al}_{0,67}\text{Si}_{1,33}\text{O}_4$. Die interatomaren Abstände Si/Al-O, die anhand der Rietveld-Analyse ermittelt wurden, sind in der Tabelle 4.2.2 je nach

der Zusammensetzung aufgelistet. Die gemittelten Distanzen Si/Al-O in Tetraedern der LAS-Phasen nehmen mit steigendem x-Wert ab und stimmen mit den in der Tabelle eingegebenen Literaturdaten für $x = 0,20$ und $x = 0,33$ gut überein.

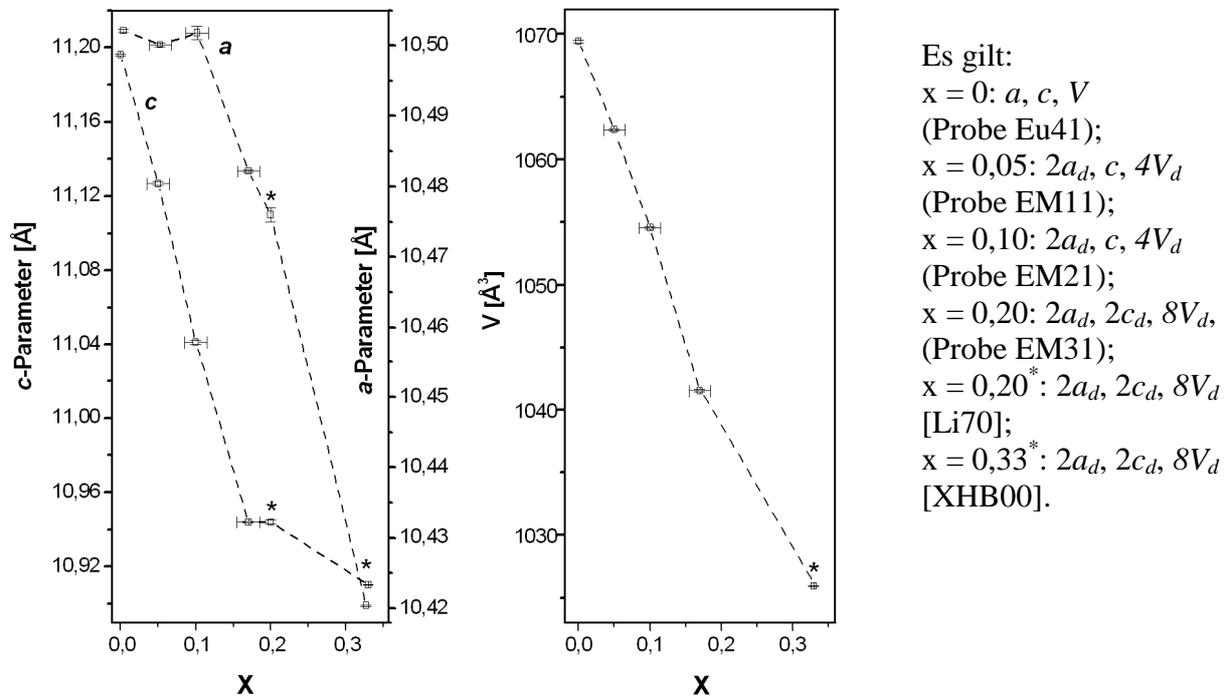


Abb.4.2.4: Metrische Größen als Funktion der $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Zusammensetzung für $0 \leq x \leq 0,33$, SSR.

Bei der Angabe der Standardabweichung für die x-Werte sind die fraktionierungsbedingten Abweichungen der Zusammensetzung berücksichtigt.

Das gesamte Intervall mit $0 \leq x \leq 1$ ist in Abb. B13/Anh.B-III nach den Literaturdaten und den in dieser Arbeit erhaltenen Daten abgebildet.

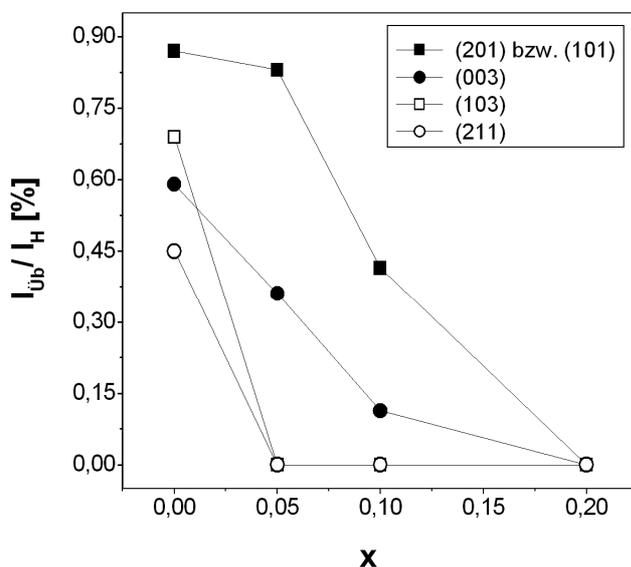


Abb.4.2.5: Auswirkung der LAS-Zusammensetzung $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 0,20$ auf die Intensität der a - und c -Überstrukturreflexe ((103), (211) bzw. (201)/(101), (003)).

Es gilt:

- $x = 0$: Eu41-Probe;
- $x = 0,05$: EM11-Probe;
- $x = 0,10$: EM21-Probe;
- $x = 0,20$: EM31-Probe.

$I_{\text{Üb}}$: Intensität der Überstrukturreflexe,
 (101)-Reflex: Li ist statistisch verteilt (Typ II); I_{H} : Intensität des Hauptreflexes (2 0 2).

	Metall – O, Å					
	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,20$	$x = 0,20$	$x = 0,33$
d. A	1,598(19)	1,602(21)	1,606(22)	–		
	1,743(20)	1,737(25)	1,709(26)			
	[1,671(20)]	[1,669(23)]	[1,658(24)]	[1,6438(5)]		
[XHB00]					1,64(1) 1,70(1)	–
					[1,67(1)]	[1,6388(4)]
[Li70], [Li68]					[1,649(1)]	[1,641(1)]

Tab. 4.2.2: Mittlere Metall-O-Atomabstände (Metall = Si, Al) des geordneten β -Eukryptits und der LAS-Phasen im Bereich $0 < x \leq 0,33$.

In jeder Spalte entsprechen die erste und zweite Zahl den mittleren vier (Si,Al)-O- bzw. (Al,Si)-O-Abständen, die in eckigen Klammer - dem gemittelten (Si/Al)-O-Abstand.

Die Daten dieser Arbeit beziehen auf die Proben Eu41, EM11, EM21, EM31.

Betrachtet man den Einfluss der Temperatur auf den Ordnungsgrad von $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ für $0 \leq x < 0,20$, so fällt auf, dass die bei $T_{\text{Kalz}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Intensitätswerte der c -Überstrukturreflexe bis $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ etwa konstant bleiben (s. Abb. B14 /Anh. B-III).

Im Zusammenhang mit den in Absch. 4.1 und den hier beschriebenen Resultaten können die unterschiedlichen Ordnungsgrade in LAS gleicher Zusammensetzung durch die verschiedenen Synthesebedingungen und insbesondere durch die thermische Bearbeitung bedingt werden (vgl. Mazza [MLB93]: Sol-Gel-Verfahren, Xu: HP-Synthese [XHB00] und d. A.: SSR). Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass die von anderen Autoren hergestellten Präparate auch zum Teil von Fraktionierungseffekten betroffen waren, was sich auf die LAS-Zusammensetzung auswirken kann. Auswertungen dieser Art im Hinblick auf eine Fraktionierung sind andernorts nicht zu finden.

4.2.3 Untersuchungen von β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄ (M = Cr, Mn, Fe)

Bei den Dotierungsversuchen nach der Festkörperreaktion kamen die β -Eukryptit- und LAS-Präparate β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄ mit $0 \leq x \leq 0,20$ und $0 < y \leq 0,10$ zum Einsatz.

4.2.3.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Phasenidentifizierung und -quantifizierung

Im Falle M = Cr, Mn, $x = 0$ und $0 < y \leq 0,10$ sind dotierungselementhaltige Nebenphasen wie LiCrO₂, Li(Al,Cr)₅O₈ bzw. LiMn₂O₄, Mn₃O₄ bei der Kalzinierung zwischen 1000 und 1300 °C neben den anderen Phasen, die auch bei undotierten Proben gefunden wurden (Absch. 4.1.2.2) identifizierbar. Bei der Substitution durch Fe³⁺-Kationen bildet sich auch Li(Al,Fe)₅O₈¹⁴⁾. Bezüglich der Aufnahme der Übergangsmetallionen sind die Präparate ähnlich denen der bereits in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen nasschemischen Synthesen (vgl. auch Abb. 4.1.22). Bei einer vergleichbaren thermischen Behandlung, die nach SSR zur Bildung von phasenreinem β -LiAlSiO₄ angewendet wurde (4h 1200 °C), läuft die Substitution zunächst nicht vollständig ab. Ein langes Tempern (1 - 5d) auf 1300 °C erlaubt den Anteil der erwähnten Nebenphasen zu reduzieren.

Bei $0 < x \leq 0,20$ sind hingegen einige Änderungen des temperaturbeeinflussten Phasenprofils festzustellen.

- Mit steigendem x-Wert nimmt der Gehalt der erwähnten Nebenphasen bei M = Cr, Fe in den analog thermisch bearbeitenden Proben kontinuierlich ab. Beginnend von $x = 0,10$ kommt es bei $y = 0,05$ zur Bildung von phasenreinen Produkten. Wahrscheinlich bietet eine Al-arme Struktur mehr Platz für ein größeres Ion¹⁵⁾ an, so dass die Aufnahme der Dotierungen im Systemen mit $x > 0$ relativ "leichter" abläuft.
- Vergleicht man die oben genannten Cr- und Fe-substituierten Präparate, so ist jedoch zur Cr-Substitution eine stärkere Temperaturbelastung erforderlich. Röntgenographisch reines β -Li_{0,90}Al_{0,85}Fe_{0,05}Si_{1,10}O₄ bildet sich ohne längere Temperaturbehandlung (nach 4h bei 1100 °C), dagegen β -Li_{0,90}Al_{0,85}Cr_{0,05}Si_{1,10}O₄ erst nach 24-stündigem Tempern bei 1300 °C.

¹⁴⁾ Wie bereits in Absch. 4.1.4.2 erwähnt wurde, erfolgte die Bestimmung des Cr/Fe-Gehaltes in Li(Al,Cr/Fe)₅O₈ anhand der Gitterparameter. Der Anteil von Cr/Fe in der Phase nahm langsam mit steigenden Behandlungszeiten oder T_{Kalz} ab.

¹⁵⁾ Da das Eisen in der Nebenphase als Fe³⁺-Kation vorliegt, kann angenommen werden, dass diese im β -Eukryptit ebenfalls dreiwertig geladen sind; $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,49 \text{ \AA}$ [Sha76]. Für Cr und Mn siehe Fußnote 13.

- Aufgrund des relativ schnellen Fe-Einschlusses ins Eukryptit-Gitter wird offensichtlich dieses stabilisiert, so dass sich kein β -LiAlSi₂O₆ bei $x = 0,20$ und $y = 0,05$ im Vergleich zu den undotierten oder Cr-dotierten LAS-Proben gleicher Zusammensetzung bildet (s. Absch. 4.2.2).
- Bei $y = 0,10$ und einer vergleichbaren thermischen Behandlung konnten keine phasenreinen Cr-, Fe-dotierten Präparate auch unter x-Variation erhalten werden, weswegen eine intensive Temperaturbehandlung bei 1300 °C erforderlich ist.
- Die oben erläuterte Änderungstendenz je nach der LAS-Zusammensetzung ist bei der Mn-Dotierung kaum nachvollziehbar.

Die Tabelle 4.2.3 gibt eine Übersicht des Dotierungsgehaltes in β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄, der aus der quantitativen Phasenanalyse berechnet wurde, je nach der nominalen Zusammensetzung und je nach M und T_{Kalz.} Die XRPD-Aufnahmen und die Ergebnisse der Rietveld-Analyse sind im Anhang B-II/ Abb. B10 - B12 bzw. B-III/ Tab. B8 zu finden. Es sei darauf hingewiesen, dass der Metallgehalt anhand von AAS und ICP-OES (Absch. 3.2.1.1) am Beispiel einiger Proben kontrolliert wurde (s. Tab. A2 /Anh A). Im Rahmen der Messgenauigkeit haben die hier beschriebenen Produkte die gleichen Kationenverhältnisse.

T[°C] /Dauer[h]	$y^* = 0,05$			
	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,20$
1100/ 4	Fe/ 0,04(1) ²	Fe/ 0,04(1) ²	Fe/ 0,05 ¹	Fe/ 0,05 ¹
1200/ 4	Fe/ 0,04(1) ²	Fe/ 0,04(1) ²	–	–
1300/ 48	Fe/ 0,04(1) ²	–	–	–
1200/ 4	–	Cr/ 0,02(1) ²	Cr/ 0,02(1) ²	Cr/ 0,03(1) ²
1300/ 4	Cr/ 0,03(1) ²	Cr/ 0,03(1) ²	Cr/ 0,03(1) ²	Cr/ 0,04(1) ²
1300/ 24	Cr/ 0,04(1) ²	Cr/ 0,04(1) ²	Cr/ 0,05 ¹	Cr/ 0,04(1) ²
1300/ 48	Cr/ 0,05 ²	–	–	Schmelze
1200/ 4	–	Mn/ 0,04(1) ²	Mn/ 0,03(1) ²	–
1300/ 4	Mn/ 0,03(1) ²	Mn/ 0,04(1) ²	Mn/ 0,04(1) ²	Mn/ 0,04(1) ²
1300/ 24	–	Mn/ 0,03(1) ²	Mn/ 0,03(1) ²	–
1300/ 48	Mn/ 0,04(1) ²	–	–	Schmelze
1300/ 120	Mn/ 0,05(1) ²	–	–	–
T[°C] /Dauer[h]	$y^* = 0,10$			
	$x = 0$	$x = 0$	$x = 0,20$	
1100/ 4	–	Mn/ 0 ²	Fe/ 0,07(1) ²	
1300/ 4	Cr/ 0,05(1) ²	–	Fe/ 0,06(1) ²	
1300/ 24	–	Mn/ 0,03(1) ²	–	
1300/ 72	Cr/ 0,09(1) ²	Mn/ 0,05(1) ²	–	

Tab. 4.2.3: Dotierungsgehalt (y_{calc}) in β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄ (M = Fe, Cr, Mn) je nach der Temperaturbehandlung, berechnet aus der quantitativen Phasenanalyse.

Die "optimalen Proben" (y_{calc} maximal bei möglichst minimaler T_{Kalz./Dauer}) sind **fett** markiert.

Für die 2. - 4. Spalte gilt Dotierungskation M/ y_{calc} / Daten der Rietveld-Analyse^{1,2}.

y^* nominaler y-Wert in Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄; ¹ phasenrein; ² nicht phasenrein.

Die dotierten Proben mit $0 \leq x < 0,20$, die bei 1100 - 1300 °C 4h lang kalziniert wurden, können in Analogie zu den undotierten Proben über zwei Fraktionen bei der Rietveld-Analyse zufriedenstellend angepasst werden. Bei einem gestiegenen Si-Gehalt um 20 Atom.% ($x = 0,20$) kommt keine relevante Phasenfraktionierung zustande. Wie aus der Tabelle 4.2.4 ersichtlich ist, bleibt dabei der Anteil an der zusätzlichen Fraktion nach einer kurzfristigen thermischen Behandlung gering, nimmt aber mit ansteigender Temperdauer bei 1300 °C stark zu. Um die beeinflussenden Faktoren wie Dotierung, thermische Behandlung, Ordnungsphänomene nachvollziehen zu können, wurden die undotierten Proben mit $0 \leq x \leq 0,20$ derselben Temperaturbearbeitung unterworfen. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse ergab, dass keine relevanten Unterschiede der Fraktionierungsmechanismen zwischen den dotierten und undotierten Varianten zu beobachten sind (dazu vgl. Abb. 4.3.4 und Tab. B7/ Anh. B-III).

Hier sei ferner erwähnt, dass die Bildung von LiAl_5O_8 mit längerer Behandlungszeit bei 1300 °C in mehreren dotierten und auch undotierten Proben beobachtet wurde. Bei $x = 0,20$ bildete sich bei Erhöhung von T_{Kalz} (oberhalb 1100 °C) und/oder der Behandlungszeit meist $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$. Es ist also festzustellen, dass unter diesen Bedingungen die Eukryptit-Fraktionen offensichtlich zerfallen, wahrscheinlich unter Abgabe von Li_2O , so dass letztlich die genannten Fremdphasen auftreten. Auf die thermische Stabilität von reinem $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ wird näher in Absch. 4.3.2 eingegangen.

Bestimmung der metrischen Parameter und des Ordnungsgrades

In der Tabelle 4.2.4 sind die Gitterkonstanten und die Gewichtsanteile der verfeinerten Fraktionen einiger ausgewählter dotierter Präparate nach der Behandlung bei $T_{\text{Kalz}} = 1100 - 1300$ °C aufgelistet - es sind die Proben, die in Bezug auf die Tabelle 4.2.3 einen höheren Dotierungsgehalt in der Zielphase nach vierstündigem Kalzinieren aufweisen und die stark thermisch belasteten Proben (>4h bei 1300 °C). Die Abweichungen der Gitterkonstanten (hauptsächlich in der *c*-Richtung) von denen der reinen vergleichbar thermisch behandelten Verbindungen, die außerhalb der Fehlergrenze liegen, können als Hinweis für den Einbau von Fremdionen gewertet werden (Absch. 4.1.4.2). Die Gitterparameter von analog behandeltem $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0,20$, sind im Anhang B-III/ Tabelle B7 zusammengefasst.

M/ x/ y*/ y _{calc}	Probe	T [°C] /Dauer[h]	a (B, (B', B'')) [Å]	c (B, (B', B'')) [Å]	c/a	B:B' (:B'')
Fe/0/0,05/0,04	EuFe51	1200/ 4	10,5029(3) 10,506(2)	11,2064(3) 11,168(2)	1,067 1,063	1: 0,1
Cr/0/0,05/0,03	EuCr57	1300/ 4	10,4975(3) 10,501(1)*	11,1748(4) 11,123(1)	1,065 1,059	1:0,2
Cr/0/0,05/0,05	EuCr59	1300/ 48	10,4988(7)* 10,4978(6)* 10,501(1)*	11,1487(9) 11,0846(8) 11,032(1)*	1,062 1,056 1,051	1:0,5 :0,4
Mn/0/0,05/0,03	EuMn64	1300/ 4	10,4986(2) 10,519(1)*	11,1991(2) 11,128(1)	1,067 1,058	1: 0,1
Mn/0/0,05/0,04	EuMn66	1300/ 48	10,5014(6) 10,5039(7)*	11,1672(8) 11,135(1)	1,063 1,061	1:0,6
Mn/0/0,05/0,05	EuMn67 §	1300/ 120	10,50871(7)* 10,5099(2)*	11,10217(9) 11,0619(2)	1,057 1,053	1:0,3
Cr/0/0,10/0,05	EuCr71	1300/ 4	10,5007(3)* 10,497(2)*	11,1450(4) 10,996(3)*	1,061 1,048	1: 0,1
Cr/0/0,10/0,09	EuCr73	1300/ 72	10,4971(4)* 10,496(1)* 10,491(1)*	11,1274(7) 11,067(2) 11,020(1)*	1,060 1,054 1,050	1:0,7 :0,4
Mn/0/0,10/0	EuMn77	1100/ 4	10,4981(3)* 10,432(2)*	11,1351(4) 10,912(2)*	1,061 1,046	1: 0,1
Mn/0/0,10/0,05	EuMn80	1300/ 72	10,5055(6)* 10,5078(6)* 10,420(1)*	11,1148(8) 11,0697(7) 10,914(1)*	1,058 1,054 1,047	0,9:1 :0,2
Fe/0,05/0,05/0,04	EMFe82	1200/ 4	10,5051(3)* 10,513(1)*	11,1353(5) 11,081(1)	1,060 1,054	1: 0,1
Cr/0,05/0,05/0,03	EMCr88	1300/ 4	10,4990(3)* 10,5193(9)*	11,1056(5) 11,029(2)*	1,058 1,049	1:0,2
Mn/0,05/0,05/0,04	EMMn92	1200/ 4	10,4999(2)*	11,1315(4)	1,060	–
Fe/0,10/0,05/0,05	EMFe100	1100/ 4	10,5102(2)* 10,5078(8)*	11,0426(4) 11,071(1)	1,051 1,055	1:0,2
Cr/0,10/0,05/0,03	EMCr106	1300/ 4	10,4924(4)* 10,496(1)*	11,0484(6) 11,012(1)*	1,053 1,049	1:0,4
Cr/0,10/0,05/0,05	EMCr107	1300/ 24	10,4964(5)* 10,4970(5)*	11,0218(7)* 10,9940(6)*	1,050 1,047	0,8:1
Mn/0,10/0,05/0,04	EMMn113	1300/ 4	10,5033(2)* 10,4966(9)*	11,0471(4) 10,971(1)*	1,052 1,045	1:0,2
Fe/0,20/0,05/0,05	EMFe118	1100/ 4	10,4813(2)*	10,9430(4)*	1,043	–
Cr/0,20/0,05/0,04	EMCr125	1300/ 4	10,4826(2)*	10,9504(2)*	1,045	–
Mn/0,20/0,05/0,04	EMMn132	1300/ 4	10,4836(1)* 10,463(1)*	10,9558(2)* 10,921(1)*	1,045 1,041	1: 0,1
Fe/0,20/0,10/0,07	EMFe136	1100/ 4	10,4954(2)*	10,9390(4)*	1,042	–

Tab. 4.2.4: Gitterkonstanten der verfeinerten Fraktionen von β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄ (M = Fe, Cr, Mn; 0 ≤ x ≤ 0,20 und 0 ≤ y ≤ 0,10) und deren relativer quantitativer Gehalt.

- M/ x/ y*/ y_{calc} Dotierungskation/ x-Wert/ nominaler y-Wert/ y-Wert aus der Rietveld-Analyse;
* Gitterkonstanten, die eine ungeordnete Atomverteilung beschreiben, sind verdoppelt (2a_d, 2c_d). Bei den Fraktionen, die mit einem kleinen Gewichtsanteil vorlagen, wurde das Ordnungszustand nach den Gitterkonstanten bestimmt;
§ Parameter wurden aus den Synchrotronröntgenstrahlendaten bestimmt.

Nach 4-stündiger Behandlung zeigen die Proben mit $0 \leq x \leq 0,20$ und nominalem $y = 0,05$ wie EuFe51, EuMn64, EMFe82, EMMn92, EMCr125 und EMMn132 eine signifikante Zunahme des c -Parameters der β -Fraktion im Vergleich mit den analogen undotierten Proben (auf die Betrachtung der β' -Fraktion wird hier aufgrund ihres geringeren Gehaltes verzichtet). Dies könnte in erster Linie auf die Aufnahme der größeren Dotierungskationen in die Eukryptit-Struktur zurückzuführen sein. Die Gitterparameter der Proben EMFe100, EMCr106, EMMn113 und EMFe118 lassen hingegen keine deutlichen Veränderungen erkennen, in allen anderen Präparaten sind sie kleiner.

Nach einer Temperaturbelastung zeigen die Gitterparameter der verfeinerten Fraktionen der dotierten und undotierten Präparate ein ähnliches Verhalten: fast konstanter a -Parameter und eine kontinuierliche Abnahme des c -Parameters mit steigenden Behandlungszeiten. Die Verkürzung der c -Achsen der verfeinerten Fraktionen ist allerdings in dotierten Systemen stärker ausgeprägt. Im Vorgriff auf die in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Untersuchungen zur thermischen Stabilität von β -LiAlSiO₄ sind die beobachteten Metrikfluktuationen je nach der Fraktion mit dem Zusammensetzungs- (aufgrund des Li-Verlustes) oder dem Ordnungsabbau hauptsächlich im Li-Teilgitter zu begründen. Da dotierte Proben ursprünglich Al-arm sind und die Substitution bei einer geringeren Temperaturbelastung meist nicht vollständig abläuft, kommt es offensichtlich schneller zur Phasenzersetzung bzw. zur Bildung von Fraktionen - β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}M_ySi_{1+x}O₄-Mischkristallphasen - mit einer kleineren Elementarzelle (Si-reich). Dieses Metrikverhalten ist den dotierten Präparaten ($x = 0$), die auf einem nasschemischen Wege erhalten wurden, analog (Absch. 4.1.4.2). Aber aufgrund der niedrigen Tempertemperatur (1100 °C) bleiben die Letztgenannten länger chemisch stabil (auch der Ordnungsabbau findet in einem geringeren Maße statt) und die verfeinerten Fraktionen zeigen daher bei einer vergleichbaren Temperdauer generell eine größere Elementarzelle.

In der Abbildung 4.2.6 ist die Intensität der c -Überstruktureflexe je nach der Zusammensetzung dargestellt: $M = \text{Fe, Cr, Mn}$; $0 \leq x \leq 0,20$ und nominal $y = 0,05$ (die Proben mit einem hohen Dotierungsgehalt wurden ausgewählt). Die M -dotierten Proben, die 4h bei 1100 - 1300 °C behandelt wurden, weisen einen bereits bei den undotierten LAS-Phasen beobachteten Veränderungstrend auf: zu größerem x nimmt die Intensität der Überstruktureflexe kontinuierlich ab; bei $x = 0,20$ sind keine wahrnehmbaren c -Überstruktureflexe in den XRPD-Aufnahmen identifizierbar. Im Allgemeinen ist jedoch die Intensität bei den dotierten Varianten etwas schwächer (vgl. Abb. 4.2.5). Bei detaillierter Betrachtung lassen sich auch einige Unterschiede je nach dem Dotierungskation erkennen; dies wird hauptsächlich durch die Probenbehandlung und/oder -zusammensetzung verursacht.

Wurden die Proben etwa vergleichbar thermisch behandelt, sind die Intensitätswerte bei unterschiedlicher Dotierung gut vergleichbar (vgl. $x = 0$; für Fe: 1200 °C, Cr und Mn: 1300 °C). Bei einem größeren Unterschied von T_{Kalz} , wie im Falle $x = 0,10$ (bei Fe: 1100 °C, bei Cr und Mn: 1300 °C), konnten unterschiedliche Ordnungsgrade erreicht werden und daher weicht die Intensität der Überstruktureflexe in den Proben ab. Der Einfluss der Temperaturbehandlung wurde bereits in den Abschnitten 4.1.3.2, 4.2.2 diskutiert. Ebenso wirken sich hier die stöchiometrischen Abweichungen, die durch unvollständige Substitution und die Phasentmischung auftreten, in der Intensitätsabnahme aus (bzw. vgl. bei $x = 0,05$ Cr-Dotierung mit Fe und Mn).

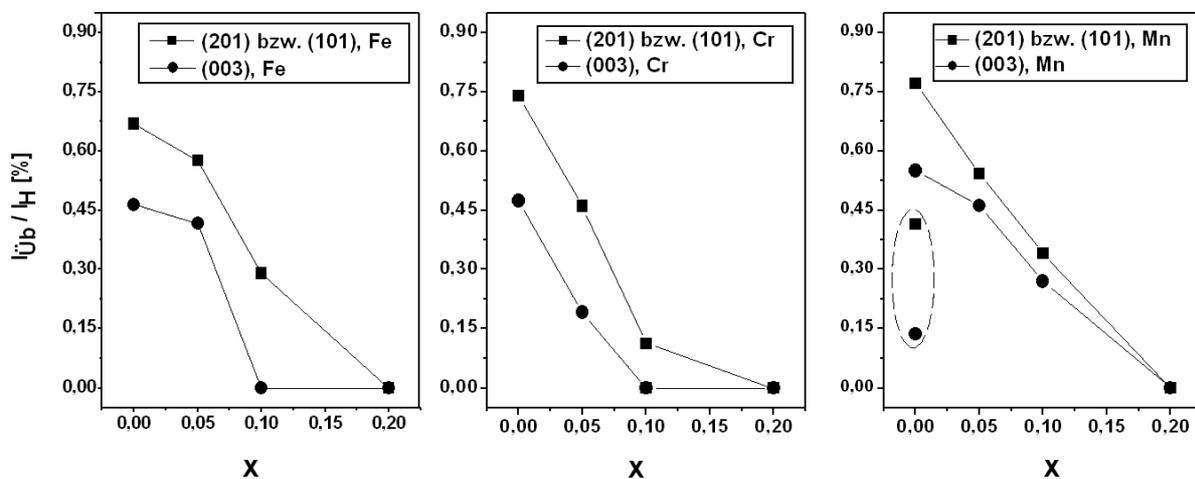


Abb.4.2.6: Auswirkung der Zusammensetzung von $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ auf die Intensität der c -Überstruktureflexe; $M = \text{Fe, Mn, Cr}$; $0 \leq x \leq 0,20$ und $y = 0,05$. Die Intensitätswerte beziehen sich auf die β -Fraktion.

Es gilt (s. dazu Tab. 4.2.4):

$x = 0$: Fe - EuFe51, Cr - EuCr57, Mn - EuMn64 und EuMn67 (für EuMn67 siehe die Intensitätswerte, die in der rechten Grafik mit einem Oval markiert sind);

$x = 0,05$: Fe - EMFe82, Cr - EMCr88, Mn - EMMn92;

$x = 0,10$: Fe - EMFe100, Cr - EMCr106, Mn - EMMn113;

$x = 0,20$: Fe - EMFe118, Cr - EuCr125, Mn - EuMn132.

$I_{\text{Üb}}$: Intensität der Überstruktureflexe ((101)-Reflex: Li ist statistisch verteilt, Typ II);

I_{H} : Intensität des Hauptreflexes.

Somit kann eine eindeutige Aussage über die dotierungsbedingte Wirkung auf den strukturellen Ordnungsgrad im Falle $M = \text{Cr, Mn}$ kaum getroffen werden. Vergleicht man die phasenreinen Fe-dotierten Präparate mit den undotierten, kann eine Herabsetzung des Ordnungsgrades bei der Al/Fe-Substitution mit $y = 0,05$ angenommen werden. Vermutlich ist dadurch kein Anstieg der Gitterparameter in Folge des Einflusses eines größeren Ionenradius von Fe in den Proben EMFe100 und EMFe118 zu sehen (s. Tab. 4.2.4). Beide Effekte, Ordnungsgrad und Ionengröße, gleichen sich offensichtlich aus. Mazza und Lucco-Borlera

[ML94] haben den Einfluss der Dotierung auf den Ordnungszustand am Beispiel von Bor-dotiertem β -Eukryptit $\text{LiAl}_{1-y}\text{B}_y\text{SiO}_4$ belegt. Ihre Untersuchungen zeigten, dass durch diese Substitution neben einer Zellkontraktion, die zum Teil aufgrund eines kleineren B^{3+} -Ionenradius zustande kommt, der Ordnungsgrad abnimmt. Das erhaltene $\text{LiAl}_{0,8}\text{B}_{0,2}\text{SiO}_4$ weist eine statistische Al(B)/Si- und Li-Verteilung auf.

Bei der thermischen Belastung nimmt die Intensität der c -Überstrukturreflexe rasch ab. In der Abbildung 4.2.6 ist sie nach 120h-Behandlung bei 1300 °C am Beispiel der Mn-dotierten Probe EuMn67 dargestellt. Die (201)- und (003)-Reflexe der Hauptfraktion zeigen um $\approx 50\%$ bzw. $\approx 80\%$ weniger Intensität als der von "ideal" geordnetem β -LiAlSiO₄. Es sind keine a -Überstrukturreflexe in der XRD-Aufnahme identifizierbar. Wurde geordneter β -LiAlSiO₄ 90h lang bei 1300 °C behandelt, lässt sich eine der vorhandenen Fraktionen noch als weitgehend geordnete Strukturvariante charakterisieren (s. Absch. 4.3.2).

Verfeinerung der Strukturparameter

Im Folgenden werden die XRPD-Daten der EuMn67-Probe (120h 1300 °C), die am Synchrotron (Absch. 3.2.2.3) aufgenommen wurden, betrachtet.

Die Röntgenbeugungsaufnahmen weisen eine zweifache Fraktionierung von β -Eukryptit mit der Aufspaltung von Gitterparametern (β - und β' -Fraktionen, s. Tab. 4.2.4) und keine glasförmigen Anteile auf. Nach der Rietveld-Analyse wurde die Mn-Substitution im β -Eukryptit unter der Annahme einer rein statistischen Verteilung über die Al- und Si-Plätze bestätigt (s. Tab. 4.2.5).

Atom	x	y	z	Besetzung	Temp.-Faktor (isotrop)
Li	0	0	0	1	0,169(14)
Al	0,5	0	0,5	0,9586(36)	0,169(14)
Mn	0,5	0	0,5	0,0414(36)	0,169(14)
Si	0,5	0	0	0,9586(36)	0,169(14)
Mn	0,5	0	0	0,0414(36)	0,169(14)
O	0,21173(40)	0,40441(22)	0,75235(21)	1	0,169(14)
$R_{\text{bragg}} = 5,60$; (Gitterparameter s. in Tab. 4.2.4)					

Tab. 4.2.5: Die Strukturparameter von Mn-dotiertem β -Eukryptit, Probe EuMn67; Rietveld-Verfeinerung.

Bei der Verfeinerung wurde ein einheitliches Strukturmodell für beide Fraktionen herangezogen; die Atomkoordinaten wurden gekoppelt verfeinert, Metrik - variabel.

Die in der Tabelle 4.2.6 aufgelisteten mittleren Si/Mn-O und Al/Mn-O-Atomabstände (β -Fraktion) weichen von denjenigen des undotierten β -Eukryptits ab: Aufweitung der Metall-Sauerstoff-Abstände in der Si-Ebene bzw. Verringerung in der Al-Ebene. Dieses Verhalten könnte im Zusammenhang mit der oben erläuterten Intensitätsabnahme der Überstrukturreflexe, auch in Bezug auf Untersuchungen der thermischen Stabilität von β -LiAlSiO₄ unter einer Temperaturbelastung (Absch. 4.3.2), zum größeren Teil auf die temperaturbedingten Ordnung-Unordnungsphänomene zurückzuführen sein.

Probe	Abstand [Å]	
EuMn67	Si/Mn-O	1,6106(22)
	Al/Mn-O	1,7186(24)

Tab. 4.2.6: Die mittleren Atomabstände in den Gerüsttetraedern im Mn-dotierten β -Eukryptit (β -Fraktion, EuMn67-Probe).

Zum Vergleich siehe die mittleren Atomabstände im β -LiAlSiO₄ je nach der thermischen Behandlung im Abschnitt 4.3.2

4.2.3.2 Dichtebestimmungen

In der Tabelle 4.2.7 ist die pyknometrische Dichte (ρ -Pykn.) von β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}Fe_ySi_{1+x}O₄-Proben ($x = 0,10 - 0,20$ und $y = 0,05 - 0,10$ nominal) und von undotierten Verbindungen dargestellt. Die röntgenographisch bestimmten Werte (ρ -XRD) sind gegenübergestellt. Zur Untersuchung wurden möglichst die röntgenographisch phasenreinen Proben unter dotierten Varianten ausgewählt, um die Auswirkung der Phasenunreinheiten bei der pyknometrischen Dichtebestimmung zu vermeiden und die Besonderheiten in der Struktur des Zielproduktes definieren zu können.

Im Allgemeinen nimmt ρ von untersuchten Mischkristallen mit steigendem Si-Gehalt zu. Diese Tendenz bei der pyknometrisch bestimmten Dichte im Gegensatz zu ρ -XRD lässt sich in den Proben EMFe100 und EMFe118 aufgrund einer relativ großen Standardabweichung nicht nachvollziehen. Die geringeren Unterschiede zwischen ρ -Pykn. und ρ -XRD der substituierten Verbindungen (bis $\approx 3\%$) lassen sich auf einen minimalen Anteil von Gitterdefekten und -verzerrungen zurückführen. Keine signifikante Veränderung von ρ -Pykn. lässt sich bei der Al/Fe-Substitution mit $y_{calc} = 0,05 - 0,07$ angesichts großer Standardabweichungen erfassen.

M/ x/ y*/ y _{calc}	Probe	ρ -Pykn.	ρ (E)-XRD
Fe/0,10/0,05/0,05	EMFe100	2,38(1)	2,391(1)
Fe/0,20/0,05/0,05	EMFe118	2,38(1)	2,439(1)
Fe/0,20/0,10/0,07	EMFe136	2,43(1)	2,460(1)
ρ -Pykn.(β -LiAlSiO ₄ , Polykristall) = 2,36(1) [d.A.]: SSR Probe Eu42,			
ρ (β -Li _{0,8} Al _{0,8} Si _{1,2} O ₄ , Einkristall) = 2,386 [Li70]			

Tab.4.2.7: Pyknometrische und röntgenographische Dichte von β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}Fe_ySi_{1+x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0,20 und 0 ≤ y < 0,10) (in g/cm³).

M/ x/ y*/ y_{calc} Dotierungskation/ x-Wert/ nominaler y-Wert/ y-Wert aus der Rietveld-Analyse;

ρ (E)-XRD röntgenographische ρ von β -Li_{1-x}Al_{1-x-y}Fe_ySi_{1+x}O₄.

4.2.4 Zusammenfassung

In den vorangehenden Abschnitten wurden die Ergebnisse der Charakterisierung der festkörperchemisch synthetisierten dotierten und undotierten β -LiAlSiO₄- und der LAS-Präparate dargestellt und diskutiert. Als Untersuchungsmethoden kamen XRD, REM und Pyknometrie zum Einsatz. In der Betrachtung standen verschiedene Produktcharakteristika (z. B. Phasenreinheit, struktureller Ordnungsgrad und Mikrostruktur der erhaltenen Proben) und inwieweit sich diese von denen der Proben unterscheiden, die auf nasschemischen Wege hergestellt wurden.

Das Zielprodukt β -LiAlSiO₄ wurde nach einer Behandlung bei 1200 °C röntgenographisch phasenrein erhalten. Beim Kalzinierungsvorgang hebt sich das Präparat in seiner qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzung von den nasschemisch hergestellten wesentlich ab und erweist sich zwischen 900 °C und 1000 °C als reich an Nebenphasen. Dagegen ist der Fraktionierungseffekt in viel geringerem Maße ausgeprägt, was auf die kleinere Aufheizrate und die längere Temperdauer während der thermischen Behandlung zurückzuführen ist. Die Abbildung 4.2.7-a gibt eine zusammenfassende schematische Übersicht der Phasenentwicklung. Die auftretende Metrikfluktuation der Eukryptit-Phase wurde anhand der XRPD-Untersuchungen in den Proben nach der Behandlung bis zu 900 °C auf die strukturellen Inhomogenitäten im Li/Al/Si-Teilgitter zurückgeführt. Die metrischen Parameter und die Intensität der Überstrukturreflexe von β -LiAlSiO₄ bestätigen das Vorliegen einer "ideal" geordneten Strukturvariante bei 1200 °C. Nach den REM-Untersuchungen wurde das Zielprodukt als ein grobkörniges Material identifiziert.

Die angewendete Temperaturbehandlung ergibt also laut der röntgenographischen Untersuchungen phasenreine LAS-Präparate β -Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O₄ (0 < x ≤ 0,20) bis x < 0,20.

Die Substitution von Li+Al gegen Si äußert sich in der Abnahme der Gitterkonstanten und Herabsetzung des Ordnungsgrades. Letzterer wurde durch eine kontinuierliche Abschwächung der Intensitäten der *a*- und *c*-Überstrukturreflexe in den Röntgenbeugungsdiagrammen der Mischkristallreihe verfolgt. Eine Hochquarz-ähnliche Zelle der LAS-Phase wurde bei $x = 0,20$ gefunden. Die diskutierten Ergebnisse (Metrik, Überstrukturreflexe) verdeutlichen, dass die strukturelle Ordnungsvariante je nach x durch die Synthesebedingungen, insbesondere die thermische Bearbeitung, beeinflusst werden kann.

Die XRPD-Untersuchungen der dotierten Varianten $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe}$; $0 \leq x \leq 0,20$ und $0 < y < 0,10$) zeigten Ähnlichkeit dieser Präparate zu den nasschemisch erhaltenen bezüglich der Dotierung ins Gitter. Das anschließend dargestellte Diagramm (Abb. 4.2.7-b, c) fasst die erhaltenen Ergebnisse der Rietveld-Analyse zusammen. Es wurde im Falle $x = 0$ für alle M und $x > 0$ für $M = \text{Mn}$ festgestellt, dass die Dotierungskationen unter der Temperaturbehandlung, die die Bildung von phasenreinem $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ ermöglicht (1200 °C 4h), in die Zielphase zunächst nicht aufgenommen werden. Eine längere thermische Behandlung bei 1300 °C ist dafür erforderlich. Unter einer starken Temperaturbelastung (bis 3 - 5 Tagen bei 1300 °C) wurde allerdings ein Zerfall der Zielphase bzw. eine Fraktionierung beobachtet. Der Eduktansatz mit $0 < x \leq 0,20$ erlaubt den Einbau von Dotierungen zu beschleunigen. Beginnend mit $x = 0,10$ kommt es bei $y = 0,05$ zur Bildung von phasenreinen Produkten sogar ohne mehrtägige Kalzinierung bei 1300 °C. Diese bilden sich bei der Al/Fe-Substitution schon nach 4h bei 1100 - 1200 °C, bei der Al/Cr-Substitution - nach 24h bei 1300 °C. Im Falle der Mn-Dotierung lässt sich dieser Zusammenhang für $0 \leq x \leq 0,20$ allerdings nicht finden. Trotz der Variierung der Zusammensetzung und der Temperaturbehandlung lässt sich maximal ca. 10 Atom.% von Al gegen Cr, Fe und ca. 5 Atom.% von Al gegen Mn substituieren.

Die Bestätigung des Dotierungseinschlusses allein anhand der Gitterkonstanten, im Sinne einer "geometrischen Dilatation" der Elementarzelle erweist sich als schwierig. Die durchgeführten Untersuchungen im Intervall $0 \leq x \leq 0,20$ zeigten, dass die dotierungsbedingte Gitterkonstantenänderung von solchen Faktoren wie stöchiometrische Abweichungen, Unordnung-Ordnungsvorgänge und Fraktionierung insbesondere im Falle einer mehrtägigen Behandlung bei 1300 °C überkompensiert werden kann. Diese Faktoren zeigen eine klare Temperaturabhängigkeit. In den Proben $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ mit $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ und $y = 0,05$, die von genannten Einflussparameter am wenigsten betroffen wurden, stellte man eine signifikante Zunahme des *c*-Parameters der Hauptfraktion fest.

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 0,10 - 0,20$) weist bei $y = 0,05$ im Zusammenhang mit den röntgenographisch bestimmten Werten auf einen recht kleinen Anteil von Gitterdefekten und -verzerrungen hin.

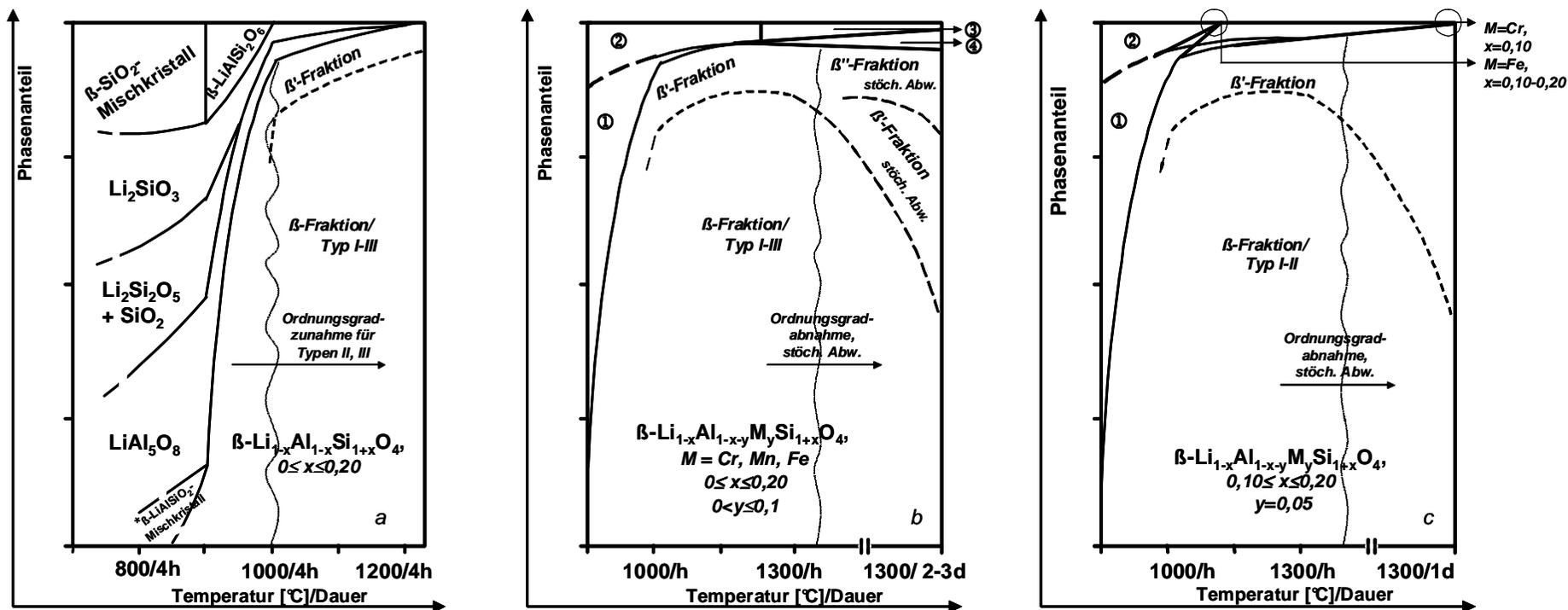


Abb. 4.2.7: Änderung der Phasenzusammensetzung von $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Präparaten mit $0 \leq x \leq 0,20$ während der Kalzinierung (Abb. a für $y = 0$ und Abb. b, c für $y > 0$); Festkörperreaktion. Die Abbildung b gibt die Fälle ohne Bildung eines phasenreinen Präparats wieder, die Abbildung c mit Bildung eines phasenreinen Präparats.

Die gezeichneten β -Eukryptit-Fractionen (β -, β' -, β'' -Fractionen) unterscheiden sich in dem strukturellen Ordnungsgrad (Typ I - III) und/oder der Zusammensetzung (stöch. Abw.).

①: Li_2SiO_3 , LiAl_5O_8 , z. T. $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$; ②: LiCrO_2 , $\text{Li}(\text{Al},\text{Cr})_5\text{O}_8/\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}(\text{Al},\text{Fe})_5\text{O}_8$; ③: $\text{Li}(\text{Al},\text{Cr})_5\text{O}_8$, z. T. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Al},\text{Fe})_5\text{O}_8$; ④: LiAl_5O_8 , z. T. $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$; *: für $x < 0,20$;

— — — Bereich stellt keine genauere Information betreffs des Phasenanteils oder der Temperatur dar (je nach den x-, y-Werten können sie variieren);

- - - - - Trenngrenze zwischen den Existenzbereichen verschiedener Fractionen;

~~~~~ Trenngrenze zwischen den thermischen Existenzbereichen (Tendenz) verschiedener Ordnungstypen.

### 4.3 Thermische Eigenschaften und thermische Stabilität des $\beta$ -Eukryptits

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des  $\beta$ -Eukryptits ist es von Bedeutung die von der Temperatur abhängigen Vorgänge - Ordnungs-Unordnungsphänomene, chemische Alterung - und deren Änderungstendenz genauer in hergestelltem  $\beta$ -Eukryptit zu untersuchen. Die meisten Literaturangaben beziehen sich auf Einkristalldaten. Eine Abweichung der in dieser Arbeit bestimmten Parameter, wie z. B. Gitterparameter, Ausdehnungskoeffizienten von den Literaturwerten ist nicht auszuschließen. Das thermische Verhalten von synthetisiertem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> wurde in Bezug auf die verwendeten Synthesemethoden, Zusammensetzung und strukturelle Ordnung mit Beugungsmethoden untersucht. Die Ergebnisse können die Interpretation von impedanzspektroskopischen Daten stützen. Um einen besseren Überblick über die im Weiteren diskutierten  $\beta$ -Eukryptit- und Mischkristallphasen zu erhalten, siehe ihre schematische Zusammenstellung in der Abbildung 2.1.5.

#### 4.3.1 Thermische Dilatation

Im Folgenden werden die temperaturbedingten reversiblen Ordnungs-Unordnungsübergänge: Tieftemperatur-  $\leftrightarrow$  Hochtemperaturphase im Zusammenhang mit dem Ordnungsgrad bei RT und der chemischen Zusammensetzung diskutiert. Von Bedeutung sind dabei die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, anhand derer richtungsabhängige, strukturspezifische Wechselwirkungen aufgezeigt werden können (Absch. 2.3). Zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  wurden die metrischen Parameter<sup>16)</sup> in einem Intervall von 10 - 1023 K anhand von TT- und HT-XRPD sowie Neutronenbeugung (Absch. 3.2.2.2, 3.2.2.3) ermittelt und ihre relative Änderung gegenüber den Raumtemperaturdaten berechnet. Diese sind für  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> (Probe Eu22; SGV2-Methode) und seinen Mischkristall LA2,4S (Probe EM31,  $x = 0,20$ ; SSR) in Abbildung 4.3.1 aufgetragen. Hier sei darauf hingewiesen, dass die  $\beta$ -Eukryptit-Phase in der Eu22-Probe zweifach fraktioniert ist. Nach der Rietveld-Analyse zeigen die Fraktionen einen unterschiedlichen Strukturordnungsgrad und liegen mit einem  $\beta'/\beta$ -Gewichtsverhältnis von 0,3 vor ( $\beta$ -Fraktion: Typ III,  $\beta'$ -Fraktion: Typ II). Im Folgenden wird das thermische Verhalten dieser Fraktionen miteinander verglichen<sup>17)</sup>.

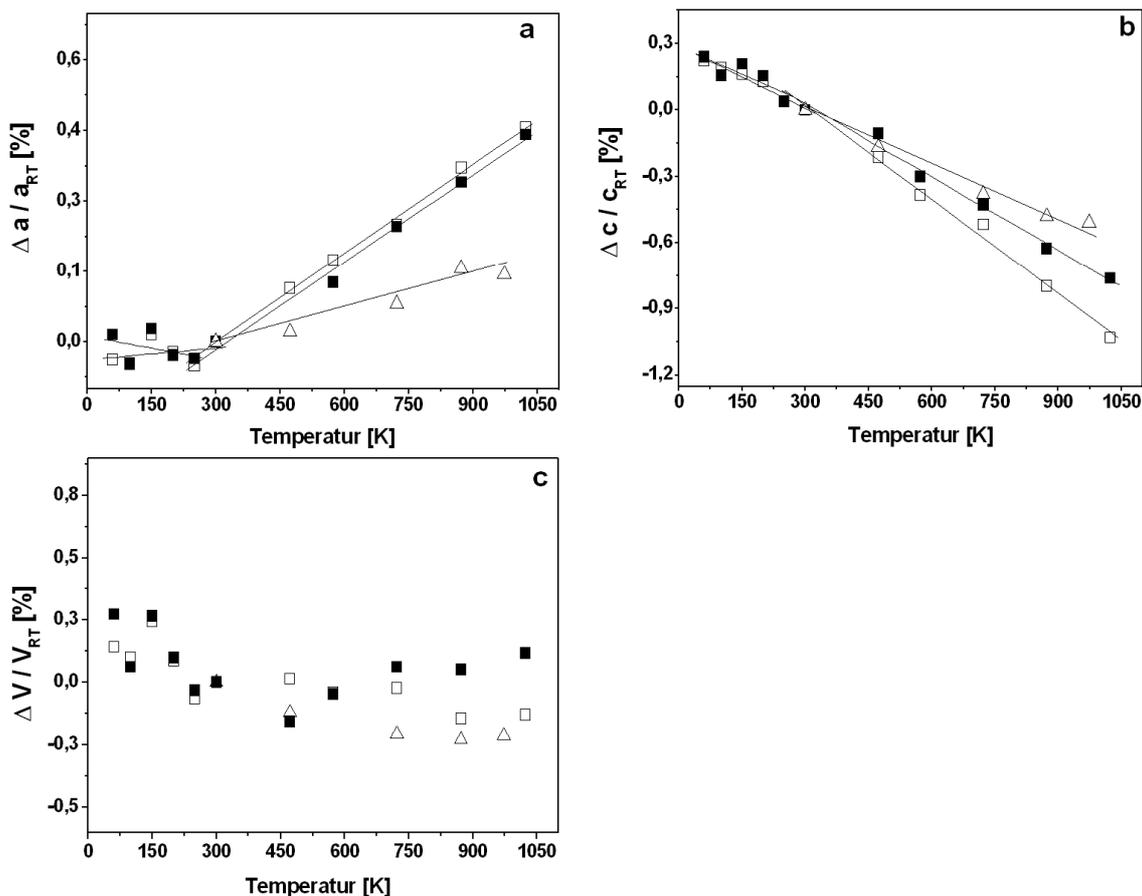


Abb. 4.3.1: Relative Änderungen der Metrik von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> und seinem Mischkristall in einem Temperaturbereich von 60 - 1023 K (XRPD-Daten).

(□) und (■)  $\beta$ -Fraktion bzw.  $\beta'$ -Fraktion von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> (Probe Eu22), 60 - 1023 K;  
 (Δ) LA2,4S (Probe EM31,  $x = 0,20$ ), 298 - 973 K.

Das Gitterkonstantenverhalten von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> als Typ III zeigt unter steigender Temperatur eine mit den bisherigen Arbeiten übereinstimmende Tendenz ([TSC72], [XHY99], [LJ00]): die  $c$ -Achse nimmt im zu untersuchenden Temperaturbereich kontinuierlich ab, während  $a$  von 60 bis 298 K konstant ist und ab Raumtemperatur bis ca. 1000 K zunimmt. Mit dem gesunkenen Ordnungsgrad und dem erhöhten Si-Gehalt ergibt sich ein weniger steiler Kurvenverlauf der Parameter. Das daraus resultierende Zellvolumen von geordnetem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> sinkt von 60 K bis RT, bleibt aber über einen Temperaturbereich zwischen 298 - 1000 K, im Falle von LA2,4S oberhalb 473 K, nahezu konstant.

<sup>16)</sup> Alle bestimmten metrischen Parameter sind in Tab. B9 - B11/ Anh. B-IV zusammengefasst.

<sup>17)</sup> Da nach der Rietveld-Analyse der RT-Phase das Vorliegen von zwei Fraktionen gefunden wurde (s. Absch. 4.1.2, 4.1.3), stützte sich die Verfeinerung der TT- und HT-Beugungsdaten jeweils auf eine zweifache Fraktionierung. Die  $\beta$ -Fraktion wurde als Typ III im Bereich  $60 \leq T \leq 723$  K und als Typ II bei  $T > 723$  K verfeinert, die  $\beta'$ -Fraktion als Typ II in ganzem Temperaturbereich. Bis zum Erreichen einer allmählichen Anpassung wurden die Struktur- und Gitterparameter einer Fraktion im Wechsel mit denen der anderen festgehalten.

Dagegen nimmt  $V$  des Eukryptits als Typ II von 60 bis 473 K ab; für die Temperaturen ab 473 K ergibt sich eine leichte thermische Ausdehnung. Nach Xu et al. [XHY99] durchläuft das Zellvolumen ein Minimum bei Raumtemperatur beim ungeordneten  $\beta$ -Eukryptit (Typ I). Dies korreliert mit den Ergebnissen dieser Arbeit und lässt sich auf eine Abhängigkeit des thermischen Verhaltens vom Unordnungsgrad der Struktur zurückführen.

Die Tabelle 4.3.1 enthält die nach Gl. (2-3) ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Gitterkonstanten der RT-Phase sowie eine Übersicht über diese Parameter, die von anderen Autoren bestimmt wurden. Während systematische Fehler bei absoluten Messungen der Gitterkonstanten mit Hilfe verschiedener Beugungsmethoden und -geräten eine Vergleichbarkeit der aufgelisteten Größen erschweren können, ist zu erwarten, dass diese Fehler sich gleichartig auf beide Gitterkonstanten auswirken und folglich das  $c/a$ -Verhältnis davon unberührt bleibt. Durch dieses Verhältnis könnte eine vorhandene Strukturordnung gut definiert werden: mit Abnahme von  $c/a$  verringert sich der Ordnungsgrad kontinuierlich. Je nach strukturellem Ordnungszustand stimmen die in dieser Arbeit bestimmten Ausdehnungskoeffizienten sowie die entsprechenden  $c/a$ -Werte mit denen von anderen Autoren weitgehend überein (allerdings sind einige Abweichungen bei detaillierter Betrachtung festzustellen). Im Temperaturbereich von 298 bis 973 K sind die relativen Änderungen der  $c$ -Achse in den untersuchten Phasen umso kleiner ( $\Rightarrow \alpha_c$  steigt), je kleiner  $c/a$  ist. Die Abnahme des  $c$ -Parameters bei RT ist auf einen größeren Verkippungswinkel der Si-/Al-Tetraeder entlang der  $c$ -Achse zurückzuführen (Absch. 2.1.1, 2.1.2). Dadurch ergibt sich eine stärkere Anisotropie des thermischen Verhaltens in dieser Kristallrichtung beim "ideal" geordneten Eukryptit, der eine größere  $c$ -Gitterkonstante zeigt.

Die Unterschiede zwischen den  $\alpha_a$ -Werten von  $\beta$ - und  $\beta'$ -Fraktionen können hier nicht als relevant betrachtet werden. Nach Schulz [Sch74] unterscheidet sich das Temperaturverhalten des Eukryptits als Typ II im Vergleich zu III (s. Tab. 4.3.1) durch die gleichzeitigen Veränderungen beider Ausdehnungskoeffizienten. Da die absoluten Änderungen der  $a$ -Gitterkonstante sehr gering sind und ihre Bestimmung in der fraktionierten Probe eine höhere Standardabweichung liefert, soll die Präzisionsbestimmung der  $a$ -Gitterkonstante eher von Schulz übernommen werden. In Bezug auf die Ergebnisse des Abschnitts 4.2.2 ist der strukturelle Zustand von LA2,4S dem von komplett ungeordnetem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> ähnlich. Die in der Arbeit bestimmten Ausdehnungskoeffizienten liegen wie erwartet entsprechend der Zusammensetzung zwischen den in der Tabelle angegebenen Literaturwerten:  $\alpha_{a,c}(\text{LA4S}) < \alpha_{a,c}(\text{LA2,4S}) < \alpha_{a,c}(\beta\text{-LiAlSiO}_4 \text{ Typ I})$ .

| Phase                                                            | $a, c$ [Å]<br>bei RT                                     | $c/a$ | T [K]                 | $\alpha_a$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ] | $\alpha_c$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ] |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> ( $\beta$ ) / III<br>[SGV2, d. A.] | 10,4985(4) <sup>#</sup><br>11,1873(4)                    | 1,066 | 10 - 298              | 0,97                                    | -10,14                                  |
|                                                                  | 10,5002(2)<br>11,1869(6)                                 | 1,065 | 60 - 298<br>298 - 973 | 0,2(2)<br>6,6(2)                        | -11,1(2)<br>-15,9(4)                    |
|                                                                  | 10,5026(8) <sup>* #</sup><br>11,1366(9)                  | 1,060 | 10 - 298              | 1,04                                    | -9,83                                   |
| $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> ( $\beta'$ ) / II<br>[SGV2, d. A.] | 10,505(1) <sup>*</sup><br>11,131(1)                      | 1,060 | 60 - 298<br>298 - 973 | -0,6(2)<br>7,1(6)                       | -10,5(3)<br>-12,3(2)                    |
|                                                                  | 10,4822(2) <sup>*</sup><br>10,9440(4) <sup>*</sup>       | 1,044 | 298 - 973             | 2,6(4)                                  | -8,5(6)                                 |
|                                                                  | Referenz:                                                |       |                       |                                         |                                         |
| $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> / III<br>[XHY99]                   | 10,49710(5) <sup>§</sup><br>11,19513(7)                  | 1,067 | 20 - 298<br>298 - 873 | 1,81<br>7,26                            | -10,95<br>-16,35                        |
|                                                                  | 10,4918(3)<br>11,1749(7)                                 | 1,065 | 273 - 1373            | 7,9                                     | -15,2                                   |
| $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> / III<br>[Sch74] Einkristall       | 10,5015(8)<br>11,185(3)                                  | 1,065 | 273 - 1373            | 7,8(3)                                  | -17,5(2)                                |
| $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> / II<br>[Sch74]                    | 10,5088(6) <sup>*</sup><br>11,147(2)                     | 1,061 | 273 - 1373            | 6,9(4)                                  | -15,5(6)                                |
| $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> / I<br>[XHY99]                     | 10,54204(14) <sup>* §</sup><br>10,98912(28) <sup>*</sup> | 1,042 | 20 - 298<br>298 - 873 | -1,04<br>5,98                           | -8,53<br>-3,82                          |
|                                                                  | 10,43(3) <sup>*</sup><br>10,91(4) <sup>*</sup>           | 1,046 | 298 - 1073            | 1,0(5)                                  | -6,3(5)                                 |

Tab. 4.3.1: Lineare Ausdehnungskoeffizienten und metrische Parameter von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> ( $\beta$ :  $\beta$ -Fraktion und  $\beta'$ :  $\beta'$ -Fraktion; Probe Eu22) und dem Mischkristall LA2,4S (Probe EM31) und die Literaturwerte.

Der  $c/a$ -Wert bezieht sich hier und im Weiteren auf einen verdoppelten Gitterparameter, falls der eine ungeordnete Strukturanordnung in einer und/oder einer anderen Kristallrichtung beschreibt. Mit der Angabe des Ordnungstyps für die LAS-Phasen mit I - III wird lediglich die strukturelle Anordnung (Existenz von Überstrukturreflexen) je nach der Zusammensetzung angedeutet.

I - III Strukturtyp;

\* zum Vergleich mit den anderen sind die Werte verdoppelt ( $2a_d, 2c_d$ );

# Neutronenbeugung, Messtemperatur: 10 K, 298 K;

§ Synchrotronbeugung.

Die Reaktion des  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Gitters auf die Temperatur unterhalb RT weist mit steigendem T eine noch stärkere Kontraktion für beide Fraktionen auf. Allerdings weisen beide Fraktionen vom LiAlSiO<sub>4</sub> untereinander keine relevanten Unterschiede in der Kontraktion auf (sowohl für Röntgen- als auch für Neutronenbeugung). Die Ausdehnungskoeffizienten sind nicht wesentlich größer als die Standardabweichungen. Obwohl  $\alpha_c$  und  $\alpha_a$  im Fall der Neutronenbeugung durch nur zwei Temperaturen (10 und 298 K) ermittelt wurden, findet man eine gute Korrelation zwischen den Werten beider Beugungsmethoden. Ist ein höherer Unordnungsgrad in der RT-Phase vorhanden, könnte dadurch eine Änderung der Ausdehnungskoeffizienten auftreten (vgl. Angaben von [XHY99]).

in Tab. 4.3.1). Die negative thermische Ausdehnung des  $\beta$ -Eukryptits zwischen 10 und 250 K wird nach Khosrovani und Sleight [KS99] mit Hilfe des analogen thermischen Verhaltens des  $\beta$ -Quarzes erklärt. Die negative Ausdehnung von  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> oberhalb der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung und die Verkürzung der Si-O-Abstände mit der Temperatur wird auf die zunehmenden Knickschwingungen der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder zurückgeführt.

Ein weiterer Aspekt der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Hochtemperaturbereich, die Reversibilität der thermischen Effekte, sollte diskutiert werden. Es stellt sich die Frage, ob die Reproduzierbarkeit metrischer Größen (als ein Maß des Ordnungszustandes) beim Abkühlen von 1023 (973) K auf 298 K bestätigt wird<sup>18)</sup>. Alle Phasen ( $\beta$ -,  $\beta'$ -Fraktionen und LA2,4S) zeigen ein reversibles Verhalten der Gitterkonstanten, und diese variieren um die angegebenen Standardabweichungen (s. Tab. B9 und B10/ Anh. B-IV). Diese Tatsache ist für den geordneten  $\beta$ -Eukryptit offensichtlich, die strukturelle Umwandlung ist bis  $T \leq 1000$  °C reversibel [TL70]. Es wurde aber erwartet, dass eine Erhöhung des Ordnungsgrads in LA2,4S und  $\beta'$ -Fraktion durch die Temperaturbehandlung während der HT-XRPD-Messungen zustande kommen kann. Dies sollte sich dann in einer signifikanten Abweichung der Gitterkonstanten beim Abkühlungsvorgang auswirken. Ein höherer Ordnungsgrad kann in LA2,4S offensichtlich allein aus der stöchiometrischen Gründen nicht erreicht werden (Al-arme Phase). Im Falle der  $\beta'$ -Fraktion reicht die vorhandene thermische Energie in dem untersuchten Temperaturintervall für einen strukturellen Zustandswechsel zum Typ III wahrscheinlich nicht aus. Wird eine  $\beta$ -Eukryptit-Phase einen höheren Unordnungsgrad bei RT im Vergleich zu der  $\beta'$ -Fraktion aufweisen, kann der Übergang zu einer besser geordneten Struktur durch die Temperaturbehandlung während der HT-XRPD-Messungen nicht ausgeschlossen werden.

### 4.3.2 Thermische Stabilität der Phase

In Abschnitt 2.1.1 wurde bereits geschildert, dass ein eingestellter "idealer" Ordnungszustand bei einer starken thermischen Belastung irreversibel abgebaut werden kann. In der Literatur findet man jedoch allgemeine, nicht systematisierte Angaben. Das Beugungsbild bei RT wird hinsichtlich der  $a$ -Reflexe (nach zweiwöchigem Tempern bei 1300 °C [Sch74]) und möglicherweise auch der  $c$ -Reflexe (zwischen 1000 und 1400 °C [TS70]) in Richtung eines Ordnungsabbaues verändert. Nach Behruzi und Hahn [BH77] wirkt die Temperatur oberhalb 1050 °C "normal" im Sinne der Zerstörung der Ordnung.

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei  $\beta$ -Eukryptit-Proben mit einem vergleichbaren strukturellen Ordnungszustand, Eu42- und Eu22-Proben<sup>19)</sup>, bei 1300 °C bzw. 1100 °C 4 bis 96 h lang an Luft getempert (s. Absch. 3.1.4).

Durch das Tempern bei 1300 °C erweist sich die Eu42-Probe als chemisch instabil, schon nach eintägiger Behandlung wird  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ausgeschieden (s. Abb. 4.3.2-links; die XRD-Aufnahmen sind in Abb. B1/Anh. B-II dargestellt). Dies widerspricht den früheren Arbeiten [Sch74], [TS70], nach denen keine chemischen Veränderungen unter gleichen Bedingungen bis zur Schmelztemperatur (1423 °C [SS82]) stattfinden. Darüber hinaus stellt sich ein zunehmender Fraktionierungsgrad zu höherer Temperdauer heraus. Bis zu vier  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ -Fraktionen können nach 86-stündigem Tempern bei der Rietveld-Analyse verfeinert werden ( $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta'''$ ). Wird der  $\beta$ -Eukryptit bei 1100 °C getempert, bleibt er erwartungsgemäß chemisch beständig. Es treten keine relevanten Veränderungen des quantitativen Fraktionenprofils in den untersuchten Zeiträumen auf (ohne Abbildung; die XRD-Aufnahmen sind der Abb. B2/ Anh. B-II zu entnehmen).

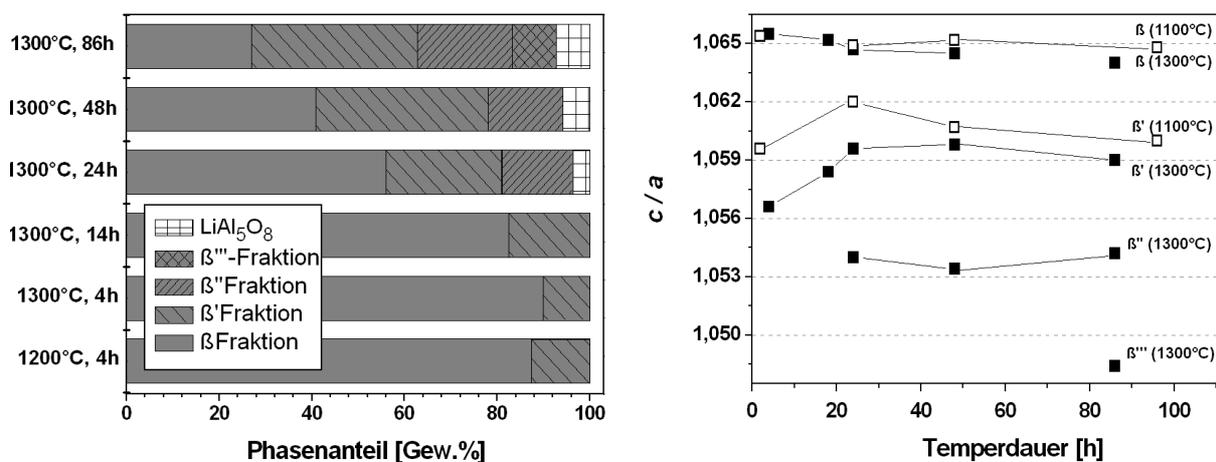


Abb. 4.3.2: Auswirkung der unterschiedlichen Temperdauer auf die quantitative Phasenzusammensetzung der EuS1-Probe bei 1300 °C (links) und das  $c/a$ -Verhältnis bei 1100 und 1300 °C, Eu22- bzw. Eu42-Probe (rechts;  $\beta$ -,  $\beta'$ -,  $\beta''$  und  $\beta'''$ :  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ -Fraktionen). Die Gitterkonstanten der Fraktionen nach dem Tempern bei 1300 °C sind der Tabelle B7/ Anh. B zu entnehmen.

<sup>18)</sup> Die oben gegebenen Parameter, die sich auf HT-XRPD beziehen, wurden aus den Aufheizdaten bestimmt (im Tieftemperaturbereich - aus den Abkühl Daten).

<sup>19)</sup> Die röntgenographische Charakterisierung der Ausgangsproben für die Temperversuche (Eu42 und Eu22) wurde bereits in Absch. 4.2.1.1 bzw. 4.1.3 dargestellt. Beide sind phasenrein und zweifach fraktioniert:  $\beta$ -Fraktion (> 80 Gew.%, Typ III) und  $\beta'$ -Fraktion (Typ II).

Im Nachfolgenden werden die in den Proben verfeinerten  $\beta$ -Eukryptit-Fractionen einzeln diskutiert. Diese unterscheiden sich offensichtlich durch einen verschiedenen strukturellen Un/Ordnungsgrad und/oder die chemische Zusammensetzung. Als Kriterien wurden wiederum die Intensität der Überstruktureflexe, die (Al/Si-O)-Bindungslänge und das  $c/a$ -Verhältnis genommen. Die Abbildung 4.3.2-rechts stellt die Veränderung des  $c/a$ -Verhältnisses für alle in beiden Proben verfeinerten Fractionen je nach der Temperdauer dar und gibt eine gute Übersicht des Fractionenprofils vor und nach dem Tempern.

In der Eu22-Probe und aufgrund der nachfolgenden Ermittlungen in der Eu42-Probe sollten die Fractionen wie  $\beta$  und  $\beta'$  durch das Tempern am wenigsten von stöchiometrischen Abweichungen betroffen werden. Daher können die Ordnung-Unordnungsübergänge grundsätzlich nur durch einen Platzwechsel der Kationen bedingt werden. Durch Tempern bei 1300 °C nimmt die Intensität der  $a$ -Überstruktureflexe im Falle der "ideal geordneten" Eukryptitvariante  $\beta$  ab (für (211)-Reflex bis  $\approx 45\%$ ), während keine signifikanten Veränderungen der  $c$ -Überstruktureflexe auffällig sind (s. Abb. 4.3.3).

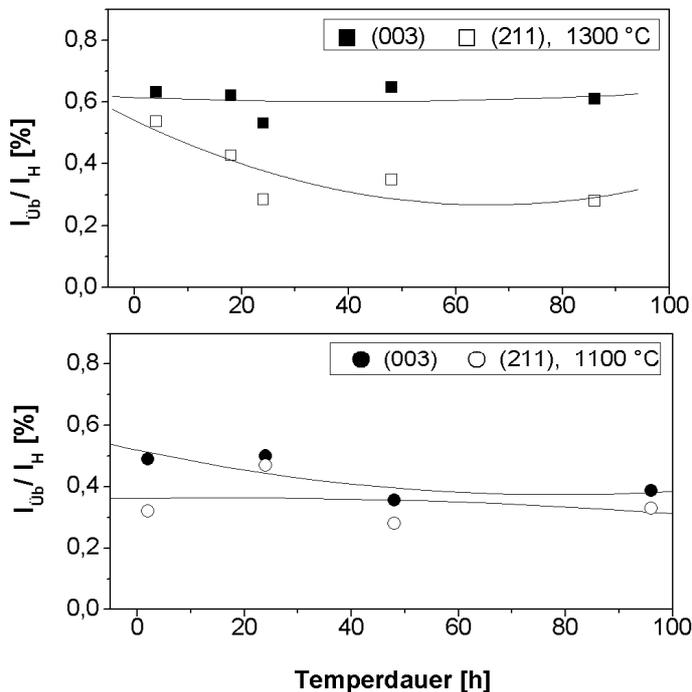


Abb. 4.3.3: Relative Änderung der Intensität der (003)-, (211)-Überstruktureflexe von  $\text{LiAlSiO}_4$  (für  $\beta$ -Fraktion) mit der Temperdauer bei 1300 und 1100 °C.

Die Anpassung wurde mit Polynom 2. Ordnung gemacht (schwarze Kurven). Die Kurven stellen nur eine optische Hilfe dar.  $I_{\text{ÜB}}$ : Intensität der Überstruktureflexe;  $I_{\text{H}}$ : Intensität des Hauptreflexes (2 0 2).

Aus den (Al/Si-O)-Bindungsabständen in den Gerüsttetraedern kann ebenfalls kein Hinweis auf eine mäßige Zu-/Abnahme des Al-/Si-Ordnungsgrades in dem untersuchten Zeitintervall gewonnen werden:

ungetempert: (Al-O) = 1,743(20) Å und (Si-O) = 1,598(19) Å;

getempert: (Al-O) = 1,715(38) Å und (Si-O) = 1,624(29) Å.

Unter Berücksichtigung der angegebenen Standardabweichungen kann eine geringere Abnahme der Ordnung nicht ausgeschlossen werden (dazu vgl. die Literaturdaten in Tab. 4.1.6). Eine verminderte Li-Ordnung soll sich nach Schulz [Sch74] durch eine Verkürzung der Achsenlänge in der  $c$ -Richtung auswirken (bei beibehaltener geordneter Al-/Si-Verteilung). Tatsächlich, wie man in Abb. 4.3.2-rechts sieht, ist eine leichte Abnahme des  $c/a$ -Verhältnisses infolge des verringerten  $c$ -Parameters mit steigender Tempordauer zu beobachten.

Die Änderung der Intensitäten beider Reflextypen sowie die Änderung des  $c/a$ -Verhältnisses sind bei der  $\beta$ -Fraktion der bei 1100 °C getemperten Probe als nicht relevant anzunehmen (s. Abb. 4.3.2-rechts und 4.3.3), d. h. es fallen keine Ordnungs-Unordnungsvorgänge auf. Demzufolge findet der Übergang Ordnung→Unordnung beim Strukturtyp III oberhalb 1100 °C oder bei noch längerer Temperzeit statt, wobei ein viertägiges Temporn bei 1300 °C für eine Verringerung der geordneten Li-Verteilung ausreichend ist<sup>20)</sup>.

Das  $c/a$ -Verhältnis der  $\beta^1$ -Fraktion zeigt sowohl bei 1100 °C als auch bei 1300 °C einen ähnlichen Änderungsverlauf (Abb. 4.3.2-rechts):  $c/a$  nimmt innerhalb der ersten 24 Stunden zu, bleibt danach bei 1300 °C konstant und bei 1100 °C nimmt es leicht ab. Da die Überstrukturreflexe in den XRPD-Aufnahmen meist nicht identifizierbar sind (kleine Phasenanteile, 10 - 35 Gew.%), ist eine genaue Bestimmung des Ordnungstyps direkt aus der Intensität der Überstrukturreflexe nicht möglich. Ausgehend von den metrischen Parametern wurde das Strukturmodell Typ II für die Rietveld-Verfeinerung dieser Fraktion angenommen<sup>21)</sup>. An den  $c/a$ -Parametern ist erkennbar, dass der Ordnungstyp II auch nach viertägigem Temperversuch bei 1100 °C und bei 1300 °C nahezu unverändert bleibt. Also lässt sich betreffs der Temperversuche bei 1100 °C zusammenfassen, dass der geordnete  $\beta$ -Eukryptit unter den angewendeten Temperaturbedingungen weitgehend geordnet und chemisch stabil (bzw. keine erneute Fraktionierung) bleibt.

Beim Temporn auf 1300 °C kam es nach 24h zur Ausbildung einer weiteren  $\beta$ -Eukryptit-Phase  $\beta''$  und nach 86h zu  $\beta'''$ , mit sehr kurzen  $c$ -Achsen und daher einem kleinen  $c/a$ -Wert gegenüber den ursprünglich in der Probe vorhandenen  $\beta$ - und  $\beta^1$ -Fraktionen. Dies kann man aufgrund starker Temperaturbelastung mit einem Verlust an  $\text{Li}_2\text{O}$  und der Bildung eines entsprechend Si-reichen Eukryptits neben Al-reicher Nebenphase  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  erklären<sup>22)</sup>. Eine Literaturstelle [RBH83] weist darauf hin, dass chemische Analysen von den bei 1000 °C eine Woche lang getemperten Kristallen geringere Li-Gehalte ergaben als die von ungetemperten Kristallen (die Autoren geben leider keine genaueren Angaben). Da die Pulverprobe eine viel

größere Oberfläche als ein Einkristall hat, kann es zu einem schnellen Li-Verlust bei 1300 °C und infolgedessen zur chemischen Instabilität kommen. Auf die Datendarstellung der AAS-Elementanalyse in dieser Arbeit wird verzichtet, weil eine genaue Berechnung des Li-Gehaltes in den zu untersuchenden Proben mit einem großen Fehler verbunden ist. Um einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung zu gewinnen, wurde der Li-Verlust aus der quantitativen Phasenanalyse berechnet. Nach dem 86-stündigen Tempern bei 1300 °C ergibt sich ein Unterschuss von 0,77 Mol.% an Li ausgehend von der Stöchiometrie mit Li:Al = 1 : 1 (LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> berücksichtigt). Das entspricht einem  $x \approx 0,18$  in der Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub>-Phase. Einen weiteren Hinweis geben die Gitterkonstanten der β<sup>''</sup>- und β<sup>'''</sup>-Fraktionen. Diese deuten auf eine Zusammensetzung innerhalb der Mischkristallreihe LiAlSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> mit  $x \approx 0,08$  bzw.  $x \approx 0,14$  hin. Der gesamte x-Wert stimmt gut mit dem aus der quantitativen Analyse überein. Nach dem c/a-Verhältnis lassen sich die β<sup>'''</sup>-Fraktion als Typ I und die β<sup>''</sup>-Fraktion eher als Typ II einordnen<sup>23)</sup> (dazu vgl. die in Tab. 4.3.1 aufgelisteten c/a-Werte).

Da diese zeitaufwändigen Temperversuche nicht im Hauptuntersuchungsfeld dieser Arbeit lagen, wurden keine weiteren Experimente durchgeführt. In erster Linie sollte zunächst die Reproduzierbarkeit des beobachteten Verhaltens geprüft werden. Daher kann man aufgrund der hier beschriebenen Untersuchung kaum sagen, dass eine Probe ein thermisches Verhalten entwickelt, das eindeutig einem bestimmten Typ der Kategorie I, II oder III zuzuordnen wäre. Man beobachtet jeweils charakteristische Trends der metrischen Veränderungen je nach den Verschiedenheiten in Ordnungsgrad bzw. Zusammensetzung. Das Diagramm in der Abbildung 4.3.4 gibt eine zusammenfassende schematische Übersicht der oben beschriebenen Untersuchungsergebnisse zum thermischen Verhalten von β-LiAlSiO<sub>4</sub> unter der Temperaturbelastung bei 1300 °C.

<sup>20)</sup> Als Strukturmodell für die β-Fraktion bei der Rietveld-Analyse wurde die Strukturvariante von Typ III in beiden Proben nach allen Temperversuchen verwendet (die Atomkoordinaten und die Gitterparameter wurden alternierend freigegeben).

<sup>21)</sup> Die Atomkoordinaten und die Gitterparameter wurden alternierend freigegeben (auch abwechselnd mit der β-Fraktion).

<sup>22)</sup> Da die Eukryptitprobe bei den Temperversuchen in Form einer gepressten Tablette eingesetzt wurde, findet die Li<sub>2</sub>O-Verdampfung offensichtlich erst von der Tablettenoberfläche statt (⇒ Bildung von β<sup>''</sup>-, β<sup>'''</sup>- Fraktionen). Es ist anzunehmen, dass das Innere der Tablette kein Li-Defizit aufweist.

<sup>23)</sup> Bei der Rietveld-Analyse wurde die Gitterparameter der β<sup>''</sup>- und β<sup>'''</sup>-Fraktionen verfeinert, die Atomkoordinaten wurden nicht freigegeben.

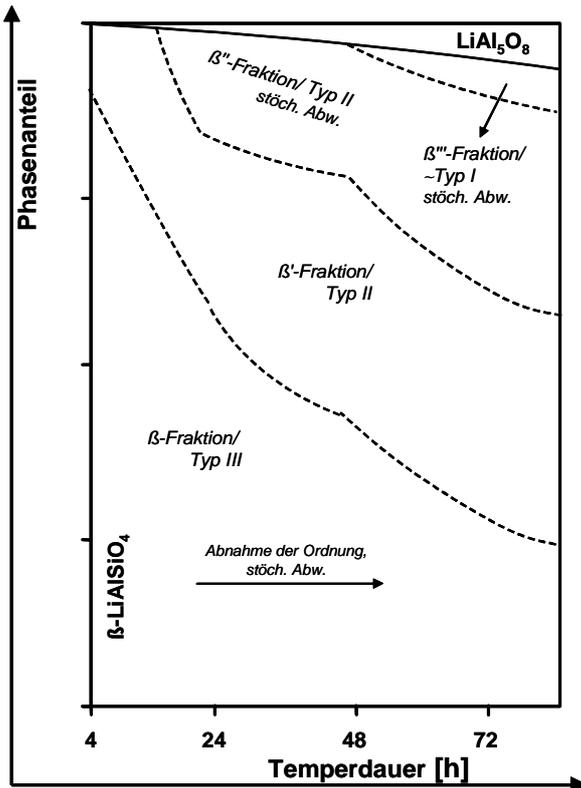


Abb. 4.3.4: Änderung des Phasenprofils der β-Eukryptit-Probe je nach der Temperdauer bei 1300 °C.

----- Trenngrenze zwischen den Existenzbereichen verschiedener β-Eukryptit-Fractionen (s. Text).

## 4.4 Impedanzanalytische Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen von undotierten und ausgewählten dotierten Präparaten dargestellt und diskutiert. Als Modellsysteme wurden die nach der SGV2-Methode und der Festkörperreaktion hergestellten Proben untersucht. Wie die Ergebnisse der XRPD- und REM-Untersuchungen zeigten, weisen die Proben je nach Syntheseverfahren unterschiedliche Produktcharakteristika auf (vgl. Absch. 4.1.2, 4.1.3 und 4.2.1). Am Beispiel von diesen zwei Systemen wurde untersucht, wie stark die Änderungen der  $\text{Li}^+$ -Leitfähigkeit von  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  aufgrund unterschiedlicher präparativer Wege ausfallen können. Um zu einer systematischen Übersicht zu gelangen, wurden an einer Reihe von Proben Messungen durchgeführt. Zum einen wurde die Geometrie (Dicke) der  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ -Proben variiert, zum anderen ihre thermische Behandlung (Kalzinierungstemperatur). Außerdem wurden die zusammensetzungsbedingten Einflüsse auf die Leitfähigkeit am Beispiel von undotierten und Fe-dotierten Mischkristall-Proben untersucht. Zur Interpretation der Messdaten wurden diese einer Ersatzschaltbild-Simulation (Absch. 2.6.1.1) herangezogen. Im Abschnitt 4.4.3 werden die gewonnenen Untersuchungsergebnisse der Modellsysteme miteinander verglichen und ihre Übertragbarkeit auf andere, nasschemisch hergestellte Proben diskutiert.

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen des Mn- oder Cr-dotierten  $\beta$ -Eukryptits, in dem es „electron hopping“ aufgrund des Valenzwechsels vom Dotierung-ion unter dem Sauerstoffpartialdruck geben würde, mussten scheitern. Die Ursachen lagen sowohl in der Probenqualität als auch bei der Dateninterpretation. Eine mehrtägige Kalzinierung bei hoher Temperatur führte zu einer starken Rissbildung und Deformation der Presslinge und machte diese für die IS-Messungen, deren Aussagenkraft von der Qualität der Presslinge bestimmt wird (Absch. 3.2.3.2), ungeeignet. Die Presslinge, die nach der Temperaturbehandlung pulverisiert und erneut zu einer Tablette gepresst wurden, waren nicht ausreichend mechanisch stabil (leicht zerbrechlich). Außerdem ist damit zu rechnen, dass bei diesen Proben die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie erheblich durch andere Faktoren beeinflusst werden. Aufgrund einer starken Fraktionierung bzw. Zersetzung der Zielphase (s. Absch. 4.1.4 und 4.2.3) werden eher die daraus resultierende Zusammensetzungseffekte eine entscheidende Rolle bei den Leitfähigkeitsvorgängen spielen, so dass ein glaubwürdiger Beleg zu „electron hopping“ unwahrscheinlich zu finden sein wird.

#### 4.4.1 Impedanz-Messungen an $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> aus Sol-Gel-Synthese

##### 4.4.1.1 Einfluss der Messtemperatur auf die Impedanz-Ortskurven

In der Tabelle 4.4.1 sind die Dicke und die jeweilige Vorbehandlung der im Folgenden beschriebenen Proben der SGV2-Methode aufgelistet.

| Probe       | Behandlung<br>[°C/h] | d [mm] | d/A   | Probenbezeichnung bei<br>IS-Untersuchungen |
|-------------|----------------------|--------|-------|--------------------------------------------|
| <b>Eu21</b> | 1000/ 2              | 0,90   | 0,059 | <b>Eu21-1</b>                              |
|             |                      | 1,29   | 0,088 | <b>Eu21-2</b>                              |
| <b>Eu22</b> | 1100/ 2              | 0,97   | 0,061 | <b>Eu22-1</b>                              |
| <b>Eu23</b> | 800/ 2               | 1,05   | 0,068 | <b>Eu23-1</b>                              |

Tab. 4.4.1: Zusammenstellung der untersuchten Proben.

Aufgrund einer relativ starken Deformation der Tabletten bei der Kalzinierung wurde die Variation der Tablettendicke der nasschemisch erhaltenen Proben eingeschränkt. Die Probenpräparation und die Messbedingungen sind im Abschnitt 3.2.3.2 bzw. 3.2.3.1 beschrieben. A: Fläche, d: Dicke.

Beim Temperaturanstieg von 100 °C auf 700 °C in Schritten von 25 - 50 °C kommt es zu einer merklichen Änderung des Kurvenverlaufs. Alle prinzipiell erwarteten Halbkreise (s. Absch. 2.6.2) lassen sich nur aus der Analyse von Nyquist-Plot in verschiedenen Temperaturbereichen erfassen. Die Impedanz-Ortskurven des phasenreinen  $\beta$ -Eukryptits (Probe Eu21-1) sind für verschiedene Messtemperaturen in der Abbildung 4.4.1 zusammengefasst. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass bei tiefen Temperaturen (unterhalb 200 °C) eine hohe Probenimpedanz auftritt, so dass kein Halbkreis in den Ortskurven zu sehen ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Impedanz schnell ab, wie es bei einem guten Ionenleiter zu erwarten ist. Ab  $T = 200$  °C zeigen sich die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  der ersten zwei stark überlagerten Halbkreise<sup>24)</sup>. Bei höheren Temperaturen wird der dritte Halbkreis (mit  $R_3$ ) im Niederfrequenzteil sichtbar: ab 250 °C ist eine stark verbogene Linie zu beobachten, zwischen 375 und 550 °C zeichnet sie sich mit einer geringeren Krümmung ab und mit weiter zunehmender Temperatur schließt sich wiederum ein Halbkreis an.

<sup>24)</sup> Die realen und künstlichen elektrischen Komponenten (R, C, Q, L) sowie andere Parameter, die sich auf einen Teilprozess beim Ladungstransport bzw. den jeweiligen Halbkreis beziehen, werden hier und im Weiteren mit einem entsprechenden Unterindex (1 - 3) angegeben.

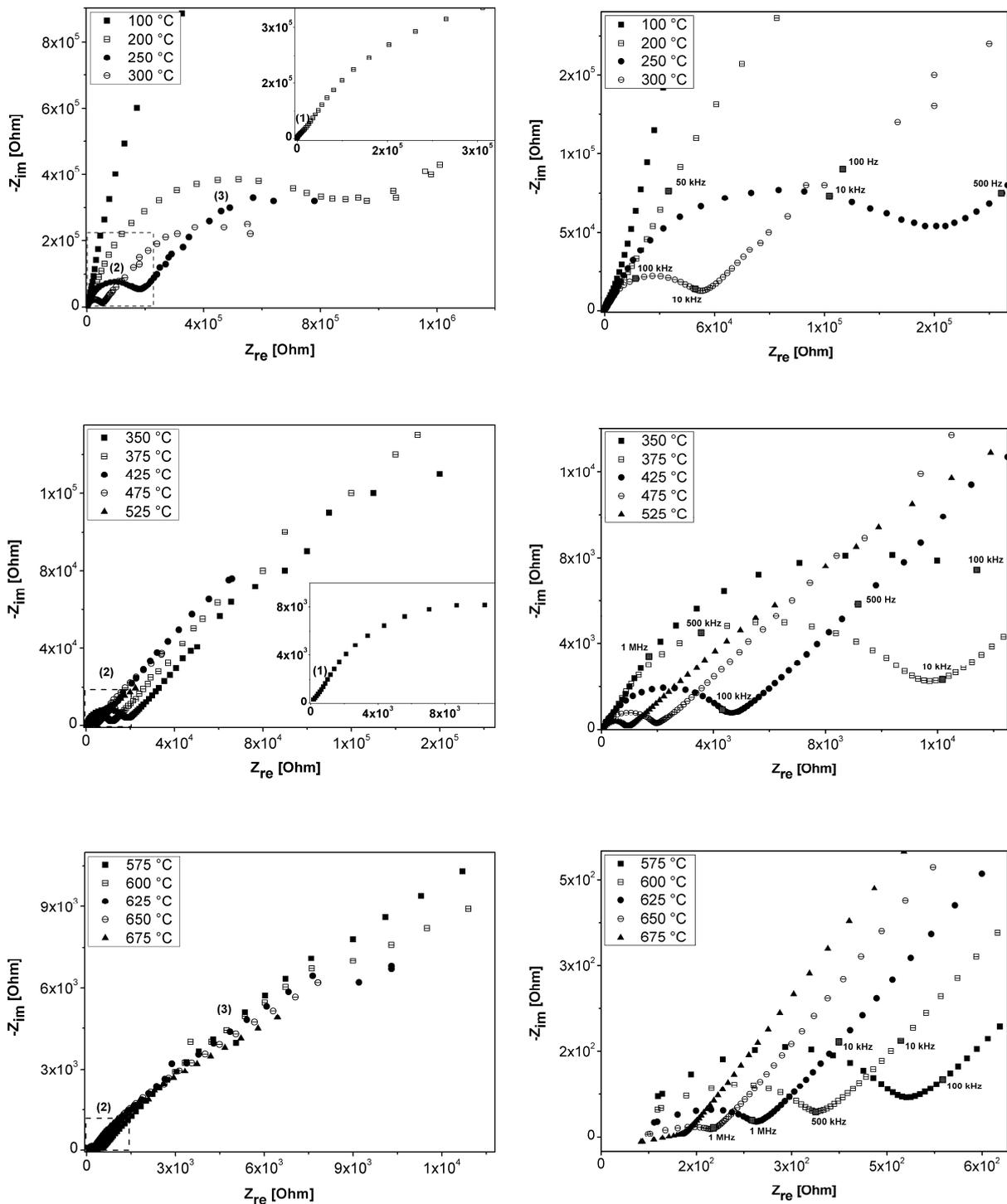


Abb. 4.4.1: Zusammenstellung der Impedanz-Ortskurven von über die SGV2-Methode synthetisiertem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> (Probe Eu21-1) für Messtemperaturen von 100 bis 675 °C. Die rechten Bilder zeigen die in den linken Bildern gestrichelt gekennzeichneten Ausschnitte, wobei die in der oberen/unteren rechten Ecke abgebildeten Kurven den Hochfrequenzteil bei einer der Temperaturen wiedergeben.

(1) - (3) Bezeichnung der Halbkreise der Impedanz-Ortskurven (s. Text)

Die erläuterten Halbkreise lassen sich den folgenden Elementarprozessen zuordnen. Der bei den höheren Frequenzen aufgetauchte Halbkreis (1) ist dem Transport der Ladungsträger im Inneren der kristallinen Körner zuzuschreiben ( $R_1$  - bulk-Widerstand). Der Halbkreis im mittleren Frequenzbereich (2) ist auf den erhöhten Widerstand an den Korngrenzen zurückzuführen. Der dritte Halbkreis (3) bzw. gekrümmte Linie kann durch die bei den niedrigen Frequenzen und erhöhter Temperatur dominierenden Elektrodeneffekte (Elektrodenpolarisation, -reaktion) oder Grenzflächenvorgänge (Elektrode/Probe) hervorgerufen werden. Das bestätigen die bei der ESB-Simulation berechneten Kapazitätswerte (Absch. 4.4.1.2).

Auffällig ist, dass der Durchmesser des Halbkreises, der dem Korngrenzenbeitrag zugewiesen wurde, viel größer ist als der des Kornvolumens. Beginnend von  $T = 450 \text{ °C}$  ist der erste Halbkreis nicht mehr zu erkennen. Mit weiter steigender Temperatur (ab  $600 \text{ °C}$ ) findet eine "Degeneration" der Ortskurven im Hochfrequenzbereich statt, so dass bei  $T = 675 \text{ °C}$  jeder Punkt der Ortskurve mit abnehmender Frequenz eine Zunahme des Imaginärteils zeigt, d. h. die ersten zwei Halbkreise sind praktisch nicht mehr sichtbar im untersuchten Frequenzbereich. Dies lässt sich mit dem Auftreten sehr kleiner Widerstände ( $< 0,5 \text{ k}\Omega$ ) erklären, die ersten Halbkreise können offensichtlich nun bei sehr hohen Frequenzen gemessen werden. Darüber hinaus beobachtet man eine Verschiebung der Messkurve entlang der  $Z_{re}$ -Achse zum Kleinfrequenzbereich oberhalb  $300 \text{ °C}$ , was auf die Zuleitungseffekte zurückzuführen ist. (Absch. 2.6.1.1).

Generell ändern sich die Form der Impedanz-Ortskurven und ihr Temperaturverhalten mit größerer Tablettendicke (Probe Eu21-2) nicht. Wie man in der Abbildung 4.4.2-oben am Beispiel einer Messtemperatur sieht, ist eine vergrößerte Probenimpedanz zu beobachten.

Um das Wirkungsausmaß der thermischen Probenbehandlung nachvollziehen zu können, wurden die IS-Messungen der bei  $800 \text{ °C}$  und  $1100 \text{ °C}$  kalzinierten Proben (Probe Eu23-1 bzw. Eu22-1) durchgeführt. Wiederum zeichnen sich je nach der Messtemperatur zwei bis drei Halbkreise ab, allerdings ist eine Änderung des Kurvenprofils hauptsächlich im Bereich der Korn- und/oder Korngrenzenanteile zu beobachten. Die Abbildung 4.4.2-unten verdeutlicht den Einfluss tiefer  $T_{Kalz}$ : bei einer vergleichbaren Tablettendicke lassen sich die entsprechenden Halbkreise gut voneinander trennen, der Durchmesser des Halbkreises (2) ist viel kleiner. Das heißt, dass die Korngrenzeneffekte nach der thermischen Probenbehandlung bei  $T_{Kalz} > 800 \text{ °C}$  stärker ausgeprägt sind, was auf die größeren Körner und folglich auf die geringeren Kontaktflächen zwischen den Körnern zurückzuführen ist. Dies bestätigen die REM-Untersuchungen: oberhalb  $800 \text{ °C}$  liegen mehr irreguläre Körner vor (vgl. Abb. 4.1.15-

c und 4.1.16-d). In Bezug auf die Ergebnisse der ESB-Simulation liegt der Mittelpunkt des Halbkreises (2) nach der Behandlung bei 800 °C um ca. 10% tiefer als im Falle  $T_{\text{Kalz}} = 1000$  °C (gilt für die Messtemperaturen  $< 400$  °C). Wie im Abschnitt 2.6.2 schon beschrieben wurde, kann eine derartige "Halbkreisdeformation" auf das Abscheiden der Sekundärphasen (amorphe oder kristalline Fremdphasen) an den Korngrenzen oder das Auftreten von Hohlräumen (Poren) hinweisen. Aufgrund der niedrigen  $T_{\text{Kalz}}$  ist eine höhere Probenporosität denkbar. Nach der XRD-Analyse enthält diese Probe ca. 45 Gew.%  $\gamma$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, die Existenz eines restlichen amorphen Bestandteils ist nicht auszuschließen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Dimitrijevic et al. [DDP95], die eine mit  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> vergleichbare Li<sup>+</sup>-Leitfähigkeit bei dem  $\gamma$ -Eukryptit feststellten, kann eine Auswirkung dessen Vorliegens eher im Hochfrequenzteil der Ortskurve erwartet werden. Im Nyquist-Plot lässt sich aber kein zusätzlicher Halbkreis identifizieren. Aus der ESB-Simulation ergibt sich allerdings eine 10%-ige Absenkung des Halbkreises (1) unterhalb der Abszisse (Halbkreises (1) bei der Probe Eu21-1 ist hingegen "ideal", s. Absch. 4.4.1.2). Deutlich sind auch die Folgen der Probenbehandlung bei 1100 °C, was einen Anstieg des Widerstandes bewirkt. Die Widerstandserhöhung äußert sich hauptsächlich im Bereich des Korngrenzenanteils.

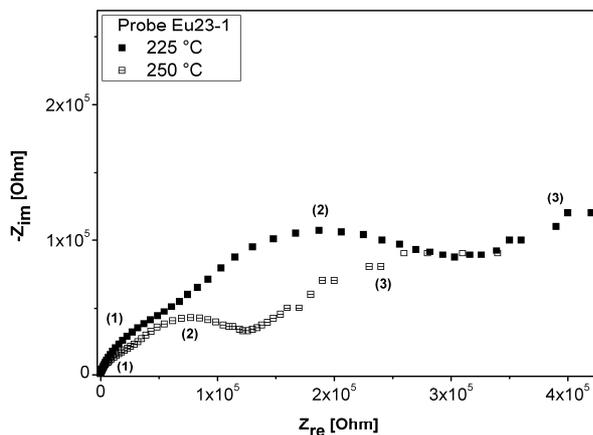
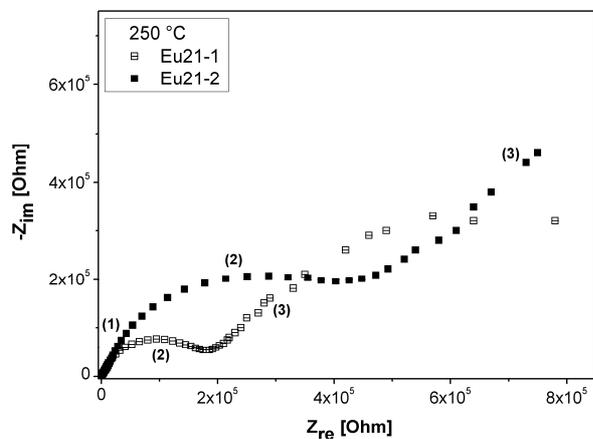
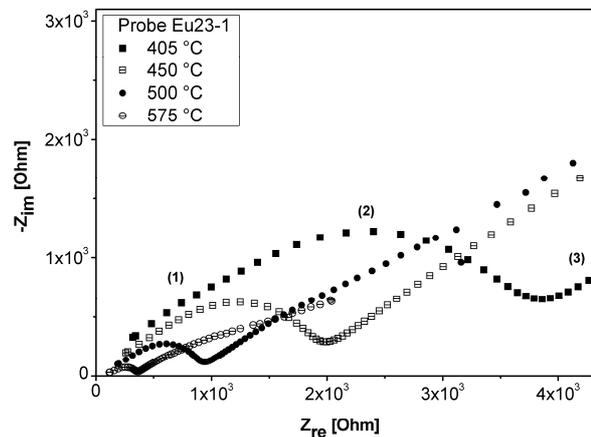


Abb. 4.4.2: Einfluss der Tablettendicke (oben; Proben Eu21-1, Eu21-2) und der thermischen Probenbehandlung bei 800 °C (unten; Probe Eu23-1) auf die Form der Ortskurven (am Beispiel einiger Temperaturen). Für untere Abbildung rechts: bei der Messtemperatur 405 °C und 450 °C ist der niederfrequente Bereich nicht abgebildet.



#### 4.4.1.2 Simulation durch das Ersatzschaltbild

Jeder Halbkreis einer Impedanz-Ortskurve eines polykristallinen Festkörpers ist der Parallelschaltung eines Widerstandes  $R$  und einer Kapazität  $C$  oder, im Falle des abgesenkten Halbkreises, eines CP-Elementes  $Q$  (statt  $C$ ) zuzuordnen (s. Abschn. 2.6). In der Abbildung 4.4.3 sind die Ersatzschaltbilder (ESB) aus den  $(RC/Q)$ -Gliedern, die generell zur Anpassung verschiedener Kurvenprofile der untersuchten Proben angewendet werden konnten, schematisch dargestellt. Die Verfeinerungen wurden mittels des Programms *Equivalent Circuit* (Abschn. 3.2.3.3) durchgeführt.

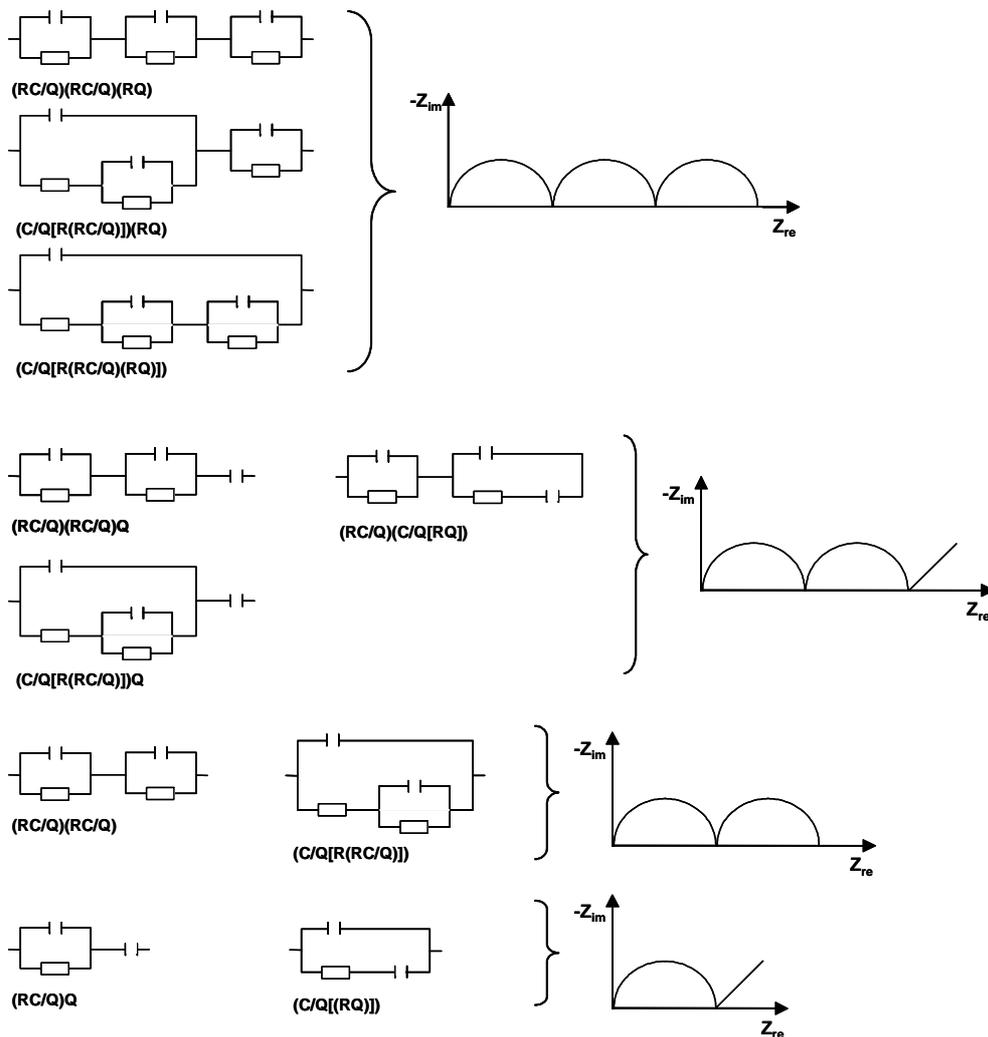


Abb. 4.4.3: Die Ersatzschaltbilder zur Anpassung der beobachteten Typen von Impedanz-Ortskurven (Ortskurven sind idealisiert gezeichnet); die linke Seite von ESB entspricht dem Hochfrequenzbereich der Ortskurve. Die ESB-Schemata, die gleiche oder ähnliche Dispersion liefern, unterscheiden sich in der Anordnung der  $(RC/Q)$ -Glieder.

Zur Anpassung der hoch- und niederfrequenten Halbkreise wurde die reine Kapazität  $C$  oder CPE  $Q$  verwendet ( $\Rightarrow$  als " $C/Q$ " in ESB geschrieben, im Text wird dies präzisiert). Im Falle der hohen Messtemperaturen wurde darüber hinaus der Schaltkreis im hochfrequenten Teil durch die seriell geschaltete Induktivität  $L$  oder den Vorwiderstand  $R_0$  zur Beseitigung der Störung von der Zuleitung erweitert.

Die Tabelle 4.4.2 gibt eine Übersicht der Ersatzschaltkreise, mit deren Hilfe die Ortskurven von bei 1000 °C behandeltem reinem  $\beta$ -Eukryptit (Probe Eu21-1) je nach der Messtemperatur zufriedenstellend angepasst werden konnten. Hier wurden zwei verschiedene Anordnungsvarianten von (RC/Q)-Elementen verwendet, die eine (Reihe A) nur mit serieller Verknüpfung von Elementen, die andere (Reihe B) mit der kombinierten Serien- und Parallelschaltung. Es zeigte sich nämlich im Verlauf der Untersuchungen, dass die komplexe Reihe B zur Simulation von Plots mit schlecht aufgelösten Halbkreisen eher geeignet war.

| T [°C]  | ESB                            |                                 |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|
|         | Reihe A                        | Reihe B                         |
| 200-300 | $(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$  | $(C_1[R_1(R_2 Q_2)])(R_3 Q_3)$  |
| 325-350 | $L(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$ | $L(C_1[R_1(R_2 Q_2)])(R_3 Q_3)$ |
| 375-425 | $L(R_1 C_1)(R_2 Q_2)Q_3$       | $L(C_1[R_1(R_2 Q_2)])Q_3$       |
| 450-525 | $L(R_2 Q_2)Q_3$                | $L(Q_2[R_2 Q_3])$               |
| 550-575 | $L(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$          | $L(Q_2[R_2(R_3 Q_3)])$          |
| 600-650 | $L(R_2 C_2)(R_3 Q_3)$          | $L(C_2[R_2(R_3 Q_3)])$          |

Tab. 4.4.2: Die je nach Messtemperatur angepassten Ersatzschaltbilder für  $\beta$ -Eukryptit, Probe Eu21-1 (vgl. Abb. 4.4.3).

Die eckigen Klammern in der ESB-Darstellung repräsentieren die seriell geschalteten Komponenten und die runden Klammern die Parallelschaltung.

Folgende Resultate der Simulation durch ein Ersatzschaltbild der Reihe A und B lassen sich für die Probe Eu21-1 zusammenfassen. Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle C1/Anh. C-III für verschiedene Messtemperaturen zusammengefasst.

- Die in der Tabelle 4.4.2 angegebenen ESB der Reihe A und B für einen Temperaturbereich liefern mit einer gleichen Parameteranzahl eine analoge Dispersion aber bessere Fitkriterien der NLLS-Verfeinerung ( $\chi^2$ , Standardabweichung, relativer Fehler; Abschn. 3.2.3.3) als andere, ebenfalls probierte ESB aus der Abbildung 4.4.3 (vgl. auch Tab. 4.4.3). In der Abbildung 4.4.4 sind die gemessenen und simulierten Ortskurven am Beispiel einiger Messtemperaturen dargestellt.
- In Bezug auf die  $\chi^2$ -Werte erhält man keine relevanten Unterschiede der Fitqualität durch die Anpassung der "äquivalenten" ESB; die Größenordnung von bestimmtem  $\chi^2$  beschreibt die Signifikanz der Verfeinerung (s. Tab. 4.4.3). Was die Standardabweichung der ESB-Parameter betrifft, sind einige Abweichungen festzustellen. Wird das Schaltbild mit dem  $(C_1[R_1(R_2 Q_2)])$ -Glied (Reihe B) verfeinert, liefert die Verfeinerung kleinere Standardabweichungen der C-, R-Parameter vor allem der ersten Halbkreise<sup>25)</sup>. Dies gilt

für  $200 \leq T \text{ °C} \leq 425$ . Bei höheren Messtemperaturen sind die Standardabweichungen derjenigen Komponenten annähernd gleich denen, die im Falle der Serienschaltung der (RC/Q)-Glieder (Reihe A) erhalten wurden. Die in der Abbildung 4.4.5 dargestellten relativen Fehler der  $Z_{re}$ - und  $Z_{im}$ -Werte in der Abhängigkeit von der Frequenz spiegeln ebenso diese Tendenz wieder. Daher ist anzunehmen, dass bei einer nicht ausreichenden Unterschiedlichkeit der Relaxationszeiten  $\tau$  bzw. einer starken Überlagerung der Halbkreise wie bei den Halbkreisen (1) und (2) eine kombinierte ESB-Anordnung zur Parameteranpassung besser geeignet ist. Die bei den mittleren und niedrigen Frequenzen wiedergegebenen Teilprozesse (Korngrenzen- bzw. Elektrodeneffekte) sind gut voneinander in der Ortskurve trennbar, d. h.  $\tau_{gb}^{-1} \gg \tau_e^{-1}$ , die Messwerte können genau so gut nach beiden ESB-Anordnungstypen angepasst werden.

| T [°C] | ESB                                                                                                                                                                                                                                                       | Frequenz      | $\chi^2$                                                                                                             |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 200    | <b><math>(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)</math></b><br><b><math>(C_1[R_1(R_2 Q_2)])(R_3 Q_3)</math></b>                                                                                                                                                       | 80 Hz - 5 MHz | $2,05 \cdot 10^{-4}$<br>$1,47 \cdot 10^{-4}$                                                                         |
| 325    | <b><math>L(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)</math></b><br><b><math>L(C_1[R_1(R_2 Q_2)])(R_3 Q_3)</math></b><br>$R_0(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$ <sup>1)</sup><br>$R_0(C_1[R_1(R_2 Q_2)])(R_3 Q_3)$ <sup>1)</sup><br>$(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$ <sup>1)</sup> | 8 Hz - 10 MHz | $1,48 \cdot 10^{-4}$<br>$1,29 \cdot 10^{-4}$<br>$6,01 \cdot 10^{-4}$<br>$5,95 \cdot 10^{-4}$<br>$9,18 \cdot 10^{-4}$ |
| 400    | <b><math>L(R_1 C_1)(R_2 Q_2)Q_3</math></b><br><b><math>L(C_1[R_1(R_2 Q_2)]Q_3)</math></b><br>$L(R_1 C_1)(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$ <sup>2)</sup>                                                                                                                 | 6 Hz - 10 MHz | $1,95 \cdot 10^{-4}$<br>$2,01 \cdot 10^{-4}$<br>$2,22 \cdot 10^{-4}$                                                 |
| 475    | <b><math>L(R_2 Q_2)Q_3</math></b><br><b><math>L(Q_2[R_2 Q_3])</math></b>                                                                                                                                                                                  | 5 Hz - 10 MHz | $1,94 \cdot 10^{-4}$<br>$1,69 \cdot 10^{-4}$                                                                         |
| 550    | <b><math>L(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)</math></b><br><b><math>L(Q_2[R_2(R_3 Q_3)])</math></b><br>$L(R_2 Q_2)Q_3$ <sup>3)</sup>                                                                                                                                      | 5 Hz - 10 MHz | $1,59 \cdot 10^{-4}$<br>$1,35 \cdot 10^{-4}$<br>$7,30 \cdot 10^{-4}$                                                 |
| 625    | <b><math>L(R_2 C_2)(R_3 Q_3)</math></b><br><b><math>L(C_2[R_2(R_3 Q_3)])</math></b><br>$L(R_2 Q_2)(R_3 Q_3)$ <sup>4)</sup><br>$L(R_2 C_2)Q_3$ <sup>3)</sup>                                                                                               | 8 Hz - 8 MHz  | $2,33 \cdot 10^{-4}$<br>$2,03 \cdot 10^{-4}$<br>$2,64 \cdot 10^{-4}$<br>$1,08 \cdot 10^{-3}$                         |

Tab. 4.4.3: Vergleich des Gütefaktors der Verfeinerung  $\chi^2$  bei den verschiedenen ESB-Anordnungen und -Parametern (Probe Eu21-1).

Die fett gedruckten Schaltbilder sind aus Tabelle 4.4.2.

- 1) eine höhere Standardabweichung der R-, C-Parameter und ein im hochfrequenten Bereich gestiegener relativer Fehler von  $Z_{re}$  und  $Z_{im}$ ;
- 2) ein nicht signifikanter  $R_3$ -Wert;
- 3) große relative Fehler im niederfrequenten Bereich;
- 4) eine hohe Standardabweichung des  $Q_2$ -wertes.

<sup>25)</sup> Es sei allerdings betont, dass die Standardabweichung dieser Parameter für beide Anordnungstypen generell bei <10 % lag.

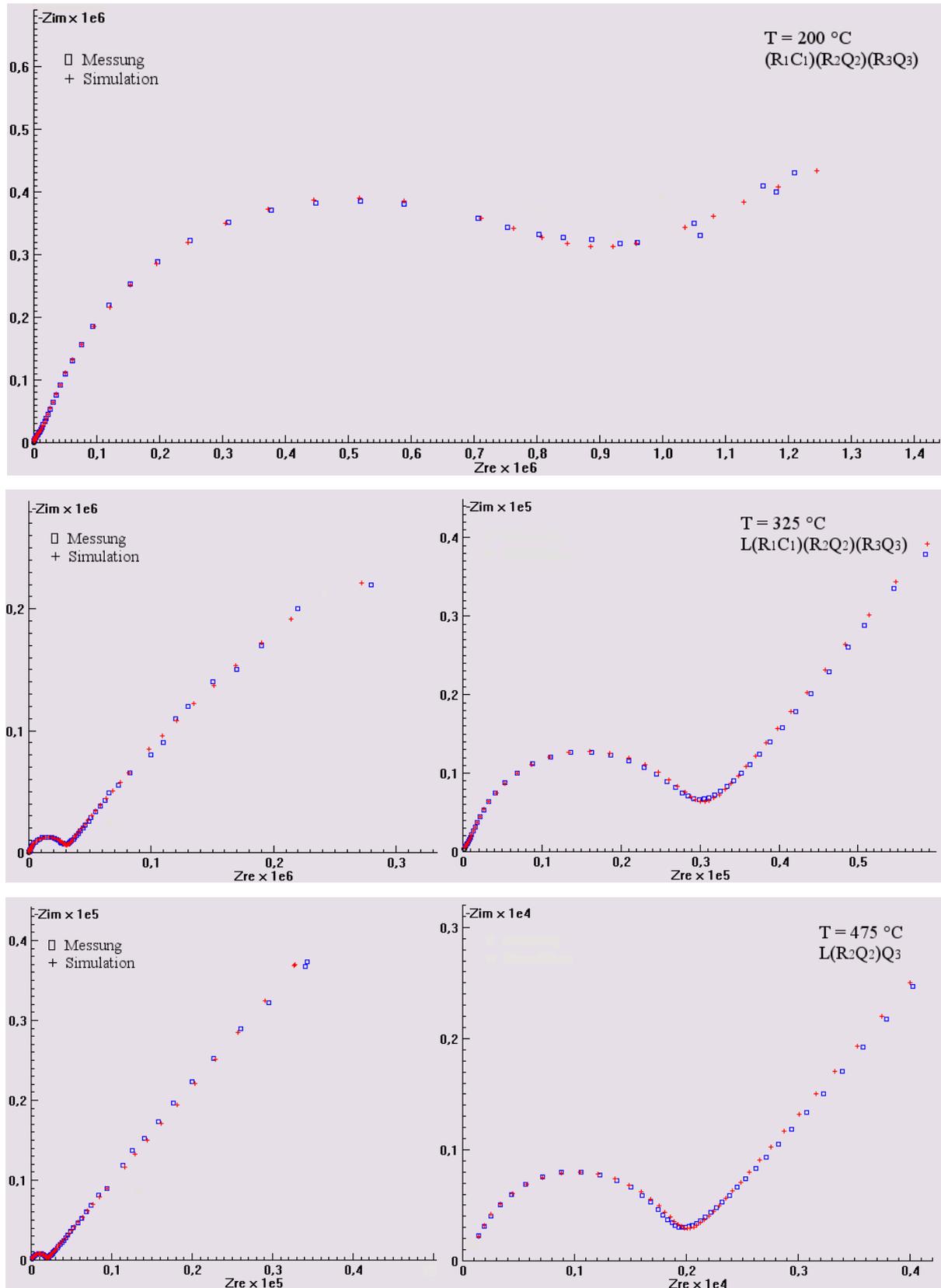


Abb. 4.4.4: Die gemessenen und simulierten Ortskurven der Probe Eu21-1 bei 200 °C, 325 °C und 475 °C ( $Z_{re}$ ,  $-Z_{im}$  in OhM; ESB der Reihe A).

Für  $T = 325$  °C und 475 °C gilt:

rechts: gesamter Frequenzbereich, links: Hoch- und Mittelfrequenzbereich.

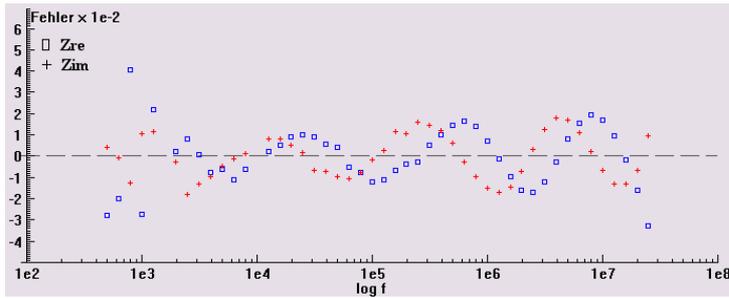
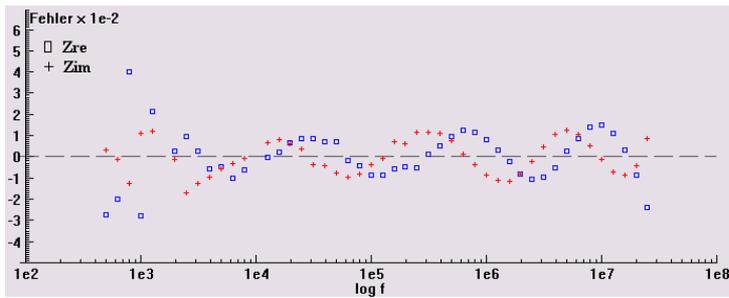
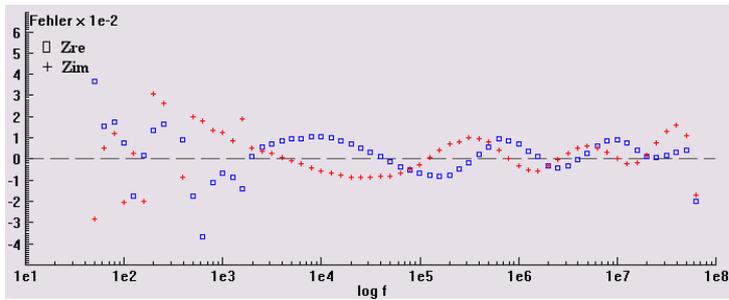


Abb. 4.4.5: Der relative Fehler der Real- und Imaginärteilwerte bei verschiedenen Messtemperaturen (200 - 625 °C; Probe Eu21-1).

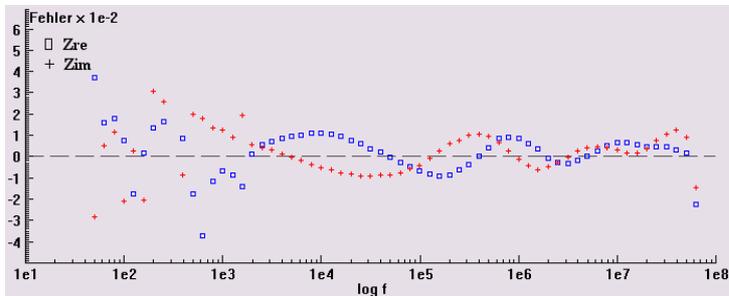
T = 200 °C  
(R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>)



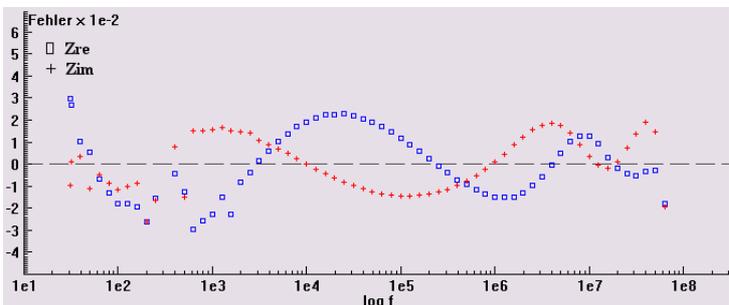
T = 200 °C  
(C<sub>1</sub>[R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)])(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>)



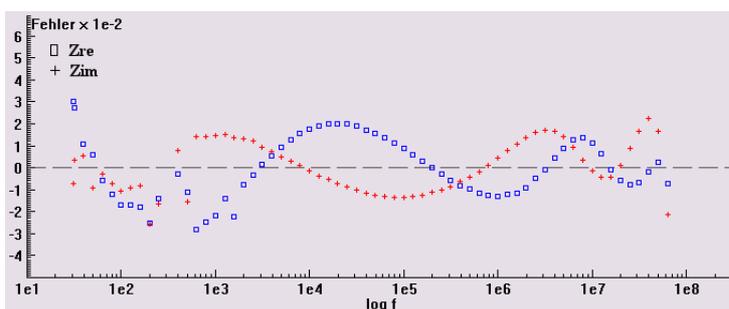
T = 325 °C  
L(R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>)



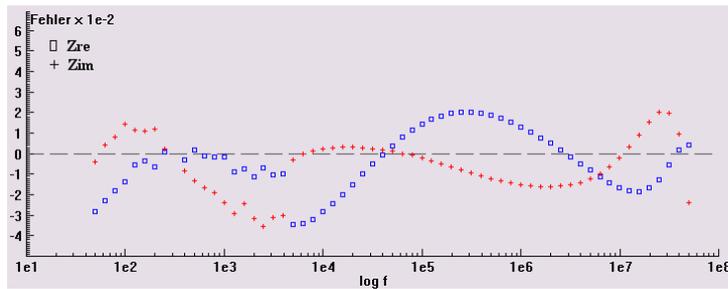
T = 325 °C  
L(C<sub>1</sub>[R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)])(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>)



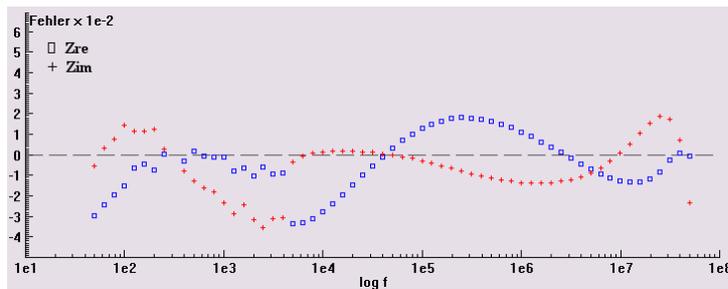
T = 475 °C  
L(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)Q<sub>3</sub>



T = 475 °C  
L(Q<sub>2</sub>[R<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>])



$T = 625 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $L(R_2C_2)(R_3Q_3)$



$T = 625 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $L(C_2[R_2(R_3Q_3)])$

Wie man in der Abbildung 4.4.5 sieht, ist der relative Fehler kleiner als 4 %. Im Allgemeinen steigt die Ungenauigkeit der Anpassung bei hohen Messtemperaturen und kleinen Frequenzen an.

- Da die Messpunkte bei den hohen Frequenzen zur Verfeinerung herangezogen werden müssen, ist die Beseitigung der störenden Zuleitungseffekte, die sich oberhalb 300 °C bemerkbar machen, notwendig. Ein ESB mit der seriell geschalteten Induktivität L im hochfrequenten Teil wurde aufgrund der besseren Fittkriterien für die entsprechenden Messtemperaturen in beiden ESB-Anordnungstypen angenommen. (s. Tab. 4.4.3, vgl. dabei die Verfeinerungen ohne L oder mit einem Vorwiderstand  $R_0$ ; beide beschreiben keine physikalischen Prozesse in den Proben, s. Anh. C-II).
- Die "äquivalenten" ESB der Reihen A und B ergeben eine analoge temperaturbedingte Änderungstendenz der berechneten Parameter sowie sehr ähnliche Werte. Die berechneten Widerstände ( $R_1 - R_3$ ) zeigen eine starke Abnahme:  $R_1$  von  $\sim 10^{+4}$  bis  $10^{+2}$ ,  $R_2$  von  $10^{+5}$  bis  $10^{+2}$  und  $R_3$  von  $10^{+6}$  bis  $10^{+4}$  Ohm. Die Kapazität  $C_1$  ist im pF-Bereich und weist eine leichte Steigerung mit der Temperatur auf. Beim zweiten Halbkreis erkennt man keine klare Veränderung des kapazitiven Beitrages ( $V_2 \sim 10^{-11}$  F). Der Exponent  $n_2$ <sup>26)</sup> weist auf eine ca. 10-12%-ige Halbkreisabsenkung bei niedrigeren Temperaturen hin. Eine deutliche Zunahme des kapazitiven Beitrages stellt man im Tieffrequenzbereich fest ( $V_3$ : von  $10^{-9}$  bis  $10^{-6}$  F,  $n_3$ : von 0,70 bis 0,52). Somit erweist sich der Halbkreis (1) im ganzen untersuchten Temperaturbereich als "ideal" ( $\Rightarrow C_1$  in ESB), weitere zwei mit dem unterhalb der Realteilachse abgesetzten Mittelpunkt

erweisen sich als "deformiert" ( $\Rightarrow Q_2$  bzw.  $Q_3$ ). Bei hohen Temperaturen (oberhalb 550 °C) geht  $Q_2$  in einen Kondensator ( $C_2$ ,  $n_2 \approx 1$ ) über, d. h., dass die Frequenzabhängigkeit nicht mehr zu berücksichtigen ist. Die Kabelinduktivität berechnet sich zu  $\sim 10^{-7}$  H.

- Unter Berücksichtigung der Kapazitätsbeiträge im untersuchten Temperaturintervall kann die Änderung des niederfrequenten Messkurvenausschnitts auf Grenzflächenvorgängen Elektrode/Probe beruhen. Diese wurden nach Macdonald [Mac87] der Inhomogenität der Grenzflächen, z. B. Ecken, Kanten und Stufen zwischen der Probe und den Elektroden, zugeschrieben. Es ist nicht auszuschließen, dass bei Temperaturen oberhalb 500 °C eine Reaktion an der Elektrodenoberfläche abläuft und eine erneute Krümmung des niederfrequenten Kurventeils hervorgerufen wird.

Die Messkurven für den Fall höherer Behandlungstemperatur (Probe Eu22-1) sowie größerer Tablettendicke (Probe Eu21-2) lassen sich im untersuchten Temperaturbereich zufriedenstellend nach den ESB-Reihen anpassen, die in der Tabelle 4.4.2 für die Probe Eu21-1 aufgelistet sind. Dabei müssen die geltenden Temperaturintervalle nur zu höheren Werten verschoben werden (um ca. 50 - 100 °C). Bei der Temperaturerhöhung zeigt sich in diesen Proben eine der Probe Eu21-1 ähnliche Änderungstendenz der ESB-Parameter.

Die Ortskurven des bei 800 °C kalzinierten Präparats (Probe Eu23-1), die generell drei Halbkreise enthalten, können sehr gut in Bezug auf obere Behauptungen durch den Schaltkreistyp der Reihe B ( $C_1/Q[R_1(R_2Q_2)](R_3Q_3)$ ) simuliert werden. Die Verwendung vom ESB-Typ der Reihe A ergibt etwas höhere  $\chi^2$ -Werte und Standardabweichungen der Parameter der Halbkreise (1) und (2). Hier wurde auch eine andere Anordnungsvariante angewendet: ( $C_1/Q_1[R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)]$ ) (vgl. Abb. 4.4.3). Diese ist dann nützlich, wenn die Elektrode/Probe-Vorgänge nicht dominieren (z. B. bei niedriger Messtemperatur). In dem Fall liefert dieses ESB die mit den ESB der Reihe B vergleichbaren Fitkriterien und Parametergrößen (daher wird die Glaubwürdigkeit der Simulationsergebnisse nach ESB der Reihe B bestätigt). Eine Absenkung der beiden ersten Halbkreise unterhalb der  $Z_{re}$ -Achse bei tiefen Messtemperaturen ( $\approx 15\%$  für (1) und  $\approx 20\%$  für (2)) und bei hohen Messtemperaturen nur des Halbkreises (2) wurde festgestellt; dies wurde bereits in Abschnitt 4.4.1.1 diskutiert.

Die Simulationsergebnisse sind für die Proben Eu21-2 und Eu23-1 in den Tabellen C2 - C4/ Anh. C-III zusammengefasst.

<sup>26)</sup> Die Parameter V und n beschreiben das CP-Element Q (s. Gl. (2-39)).

#### 4.4.1.3 Spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie

Nach der Behandlung bei 1000 °C lassen sich aus dem Halbkreis (1) in Abhängigkeit von der Tablettendicke bis 425 oder 525 °C, aus dem Halbkreis (2) im gesamten Temperaturbereich die spezifischen Ionenleitfähigkeiten des  $\beta$ -Eukryptits  $\sigma_1$  ( $= \sigma_b$ ) bzw.  $\sigma_2$  ( $= \sigma_{gb}$ ) bestimmen. Ihre Temperaturabhängigkeit ist als Arrhenius-Auftragung in der Abbildung 4.4.6 dargestellt. Das hergestellte feinkörnige phasenreine  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> erweist sich bei hohen Temperaturen wie erwartet als ein guter Ionenleiter. Die berechneten Korn-Leitfähigkeiten liegen zwischen den  $\sigma$ -Werten, die für den Li<sup>+</sup>-Transport im Einkristall entlang und senkrecht der  $c$ -Achse bei der Einkristall-Messung bekannt sind. Dies ist aufgrund verschiedener Kristallorientierung in einem polykristallinen Material zu erwarten. An der Korngrenze nimmt die Leitung um eine bis zwei Größenordnungen ab. Man findet eine gute Übereinstimmung der  $\sigma_2$ -Werte im ganzen Temperaturintervall unter der Verwendung der verschiedenen ESB-Anordnungstypen (Reihe A, B). Die bei höheren Messtemperaturen etwas größeren Abweichungen von  $\sigma_1$  sind durch eine höhere Anpassungsungenauigkeit der überlagerten hochfrequenten Halbkreise der Ortskurven verursacht (s. Absch. 4.4.1.4). Keine erhebliche Auswirkung auf  $\sigma$  ergibt sich durch Kalzinierung bei 1000 °C der unterschiedlich dicken Tabletten.

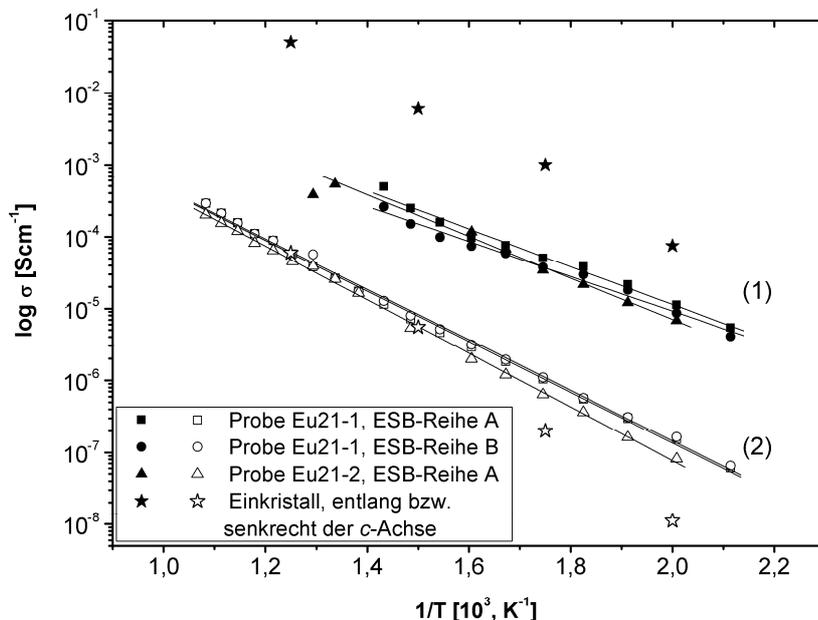


Abb. 4.4.6: Die spezifische Leitfähigkeit von bei 1000 °C behandeltem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> für die verschiedenen Tablettendicken (Proben Eu21-1 und Eu21-2); die Einkristalldaten, hier als Referenz, sind [AST77] entnommen. Je nach der ESB-Reihe sind die aus den Halbkreisen (1) und (2) ermittelten Werte dargestellt.

Aus der Abbildung 4.4.6 können verschiedene Aktivierungsenergien abgeleitet werden je nachdem wie sich die Temperaturabhängigkeiten in den verschiedenen ESB-Typen (A, B) oder in der Tablettendicke abbilden lassen (s. Tab. 4.4.4). Die Aktivierungsenergien stimmen im Rahmen des angegebenen Fehlers überein, so dass die  $E_a$ -Werte recht sinnvoll erscheinen.

Die Teilleitfähigkeiten lassen sich eindeutig durch die thermische Probenbehandlung bei der niedrigen sowie bei der höheren Kalzinierungstemperatur beeinflussen. Nach der Behandlung bei 800 °C (Probe Eu23-1) erhält man die um weniger als eine Dekade gestiegenen Werte für die Korngrenzen, dagegen tiefere Werte für das Korninnere<sup>27)</sup> (s. Abb. 4.4.7). Die Geraden streuen etwas in ihren Steigungen, gehen aber bei 400 - 500 °C ineinander über<sup>28)</sup>. Das Tempern von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> bei 1100 °C (Probe Eu22-1) führt hingegen zu einer Abnahme von  $\sigma$  an den Korngrenzen um etwa eine Größenordnung, die Kornleitfähigkeit bleibt fast unverändert (ohne Abbildung). Die Korngrenzen können sowohl blockierende als auch fördernde Wirkung haben: fördernd, weil im Bereich der Korngrenzen eine höhere Unordnung und Defektkonzentration gegeben ist (wie z. B. im Falle  $T_{\text{Kalz}} = 800$  °C), blockierend, weil u. U. Kontakte unterbrochen sind. Hier scheint das Kornwachstum so stattzufinden, dass mit dem Wachstum der Kristallite unter steigender  $T_{\text{Kalz}}$  eine Volumenschrumpfung im Bereich der ehemaligen Korngrenzen besteht und somit Risse auftreten. Dieses temperaturbedingte Verhalten bestätigen die REM-Untersuchungen, auf diese wurde bereits im Abschnitt 4.4.1.1 eingegangen. Außerdem kann eine Erhöhung des Korngrenzenwiderstands durch das thermische Ausheilen von Korngrenzen-Defekten beim Tempern verursacht werden: je mehr Defekte im Gitter vorhanden sind, umso höhere Ionenleitung ist möglich.

Eine leichte Zunahme von  $E_a$  mit abnehmender Kalzinierungstemperatur (s. Tab. 4.4.4) widerspricht der erwarteten Änderungstendenz (Zunahme von  $E_a$  mit zunehmender  $T_{\text{Kalz}}$ ). Möglicherweise liegt das an einer geringeren Datenpunktenanzahl, somit wird die Lage der Geraden durch die Anfang- und Endpunkte des Temperaturintervalls beeinflusst. Die Aktivierungsenergien von  $\sigma_2$  sind generell um ca. 30 % höher als die von  $\sigma_1$ .

---

<sup>27)</sup> Die  $\sigma$ -Werte, die aus der Kurvenanpassung mittels ESB verschiedener Typen (Reihe A und B) bestimmt wurden, streuen relativ stark. Über eine höhere Fehleranfälligkeit der Parameter aus der Anpassung mittels der in der Serie geschalteten (RC/Q)-Gliedern (Reihe A) wurde im vorangehenden Abschnitt berichtet. Diese werden daher bei der Diskussion der entsprechenden Probe nicht berücksichtigt. Zudem zeigen die Untersuchungen zur thermischen Stabilität des  $\beta$ -Eukryptits vom Typ III (s. Absch. 4.3), dass keine irreversible Veränderung des Ordnungsgrades aufgrund der thermischen Behandlung bei  $T < 1000$  °C stattfindet.

| Probe  | Behandlung<br>[°C/h] | ESB-<br>Reihe | $E_a$ [eV]      |                 |
|--------|----------------------|---------------|-----------------|-----------------|
|        |                      |               | Halbkreis (1)   | Halbkreis (2)   |
| Eu21-1 | 1000/ 2              | A             | $0,58 \pm 0,06$ | $0,78 \pm 0,04$ |
|        |                      | B             | $0,54 \pm 0,06$ | $0,78 \pm 0,04$ |
| Eu21-2 |                      | A             | $0,64 \pm 0,05$ | $0,83 \pm 0,04$ |
| Eu23-1 | 800/ 2               | B             | $0,67 \pm 0,07$ | $0,90 \pm 0,05$ |

Tab. 4.4.4: Zusammenstellung der Aktivierungsenergien  $E_a$  der Teilleitfähigkeiten der über die SGV2-Methode erhaltenen Proben. Zur Probenbezeichnung s. Tab. 4.4.1. Der zur Bestimmung von  $E_a$  berücksichtigte Temperaturbereich wurde mit den Geraden in Abb. 4.4.6 und 4.4.7 verdeutlicht. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der linearen Regression der Messpunkte.

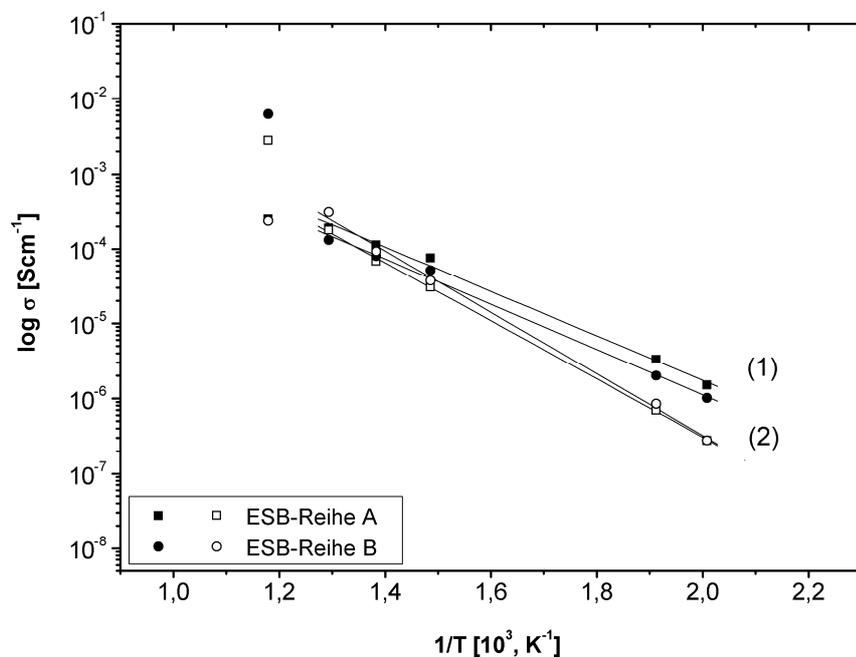


Abb. 4.4.7: Die spezifische Leitfähigkeit des bei 800 °C behandelten Präparats (Probe Eu23-1). Je nach der ESB-Reihe sind die aus den Halbkreisen (1) und (2) ermittelten Leitfähigkeiten dargestellt<sup>27), 28)</sup>.

<sup>28)</sup> Der bei hoher Messtemperatur beobachtete Sprung von  $\sigma$  kann möglicherweise aufgrund einer irreversiblen Veränderung der Probe stattfinden. Es kann in Bezug auf die Untersuchungen des thermischen Verhaltens von unterschiedlich geordnetem  $\beta$ -Eukryptit (Absch. 4.3.1) angenommen werden, dass die Realbauparameter und der Ordnungsgrad (auch die Korngröße, die Porosität der Probe usw.) der bei 800 °C behandelten Probe durch die thermische Behandlung während der IS-Messungen noch zu beeinflussen sind. Dies wirkt dann auf die Steigung der Geraden aus.

Am Beispiel der drei Proben Eu21-1, Eu22-1 und Eu23-1 lässt sich auch der strukturbedingte Einflussfaktor auf die Ionenleitfähigkeit, der sich hier hauptsächlich in der Korn-Leitfähigkeit  $\sigma_1$  wiedergibt, diskutieren. In Bezug auf XRPD-Untersuchungen (Absch. 4.1.3.2) ist die  $\beta$ -Eukryptit-Phase der reinen Proben (Eu21-1 und Eu22-1) dem Strukturtyp III zuzuordnen<sup>29)</sup>. Dies ist daher für eine vergleichbare  $\sigma_1$ -Leitfähigkeit dieser Proben verantwortlich. Nach Nagel und Böhn [NB82] nimmt die Ionenleitfähigkeit mit der Herabsetzung des Ordnungsgrades der Struktur zu:  $\sigma_{\text{ges}}(\beta\text{-LiAlSiO}_4, \text{nah zum Typ II}) > \sigma_{\text{ges}}(\beta\text{-LiAlSiO}_4, \text{Typ III})$ <sup>30)</sup>. Aber bei einem noch stärker ungeordneten  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> (nahe zum Typ I) bestimmen Dongur et al. [DDP88] eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit. In einem stöchiometrischen  $\beta$ -Eukryptit vom Typ III, wo jede zweite Tetraederlücke im Strukturkanal mit Li<sup>+</sup> besetzt ist, ist ein Li<sup>+</sup>-Sprung in einen Nachbarkanal wegen der starken Coulomb-Abstoßung sehr unwahrscheinlich; daraus resultiert die wesentlich geringere Leitfähigkeit senkrecht zu *c* [NB82]. Offensichtlich besitzt der Kristall mit einer statistisch nahen Li-Verteilung eine höhere Ionenbeweglichkeit insbesondere senkrecht zu den Strukturkanälen. Unter Berücksichtigung der Angaben von Dongur et al. [DDP88] können kleinere  $\sigma_1$ -Werte der Probe Eu23-1 im Vergleich zu den anderen zwei Proben auf einen geringeren Ordnungsgrad (Typ I ~ II) zurückzuführen sein. Dies korreliert mit den XRPD-Untersuchungen (s. Absch. 4.1.3.1 und 4.1.3.2).

Direkte Einflüsse der in der Probe Eu23-1 röntgenographisch nachgewiesenen  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Fraktionen oder des  $\gamma$ -Eukryptits (s. Abb. 4.1.13 und Tab. 4.1.2) auf die Ionenleitfähigkeit der  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Keramik konnten hier nicht erfasst werden<sup>31)</sup>.

Auf die Wiedergabe der Leitfähigkeiten und ihrer Aktivierungsenergien für den Halbkreis (3) (Elektrodenprozesse, s. Absch. 4.4.1.1) wird aufgrund der wenigen auswertbaren Punkte verzichtet.

<sup>29)</sup> Der Einfluss der röntgenographisch nachgewiesenen  $\beta'$ -Fraktion in den Proben Eu21 und Eu21 (20 - 30 Gew.%) lässt sich aus den IS-Untersuchungen nicht erfassen.

<sup>30)</sup> Während  $\beta$ -Eukryptit-Kristall mit scharfen *a*-Überstrukturreflexen als eindimensionaler Ionenleiter betrachtet werden kann, bei dem die Leitfähigkeit parallel zu den Strukturkanälen um etwa 2-3 Dekaden höher liegt als senkrecht dazu, zeigen die Einkristalle mit diffusen Reflexen nur noch eine geringere Anisotropie der Leitfähigkeit [NB82]. Auch ist die Leitfähigkeit insgesamt (|| und  $\perp$  zu *c*) bei diesen Kristallen um etwa eine Dekade höher als bei Kristallen mit scharfen *a*-Überstrukturreflexen.

<sup>31)</sup> Dongur et al. [DDP88] weist auf eine Zunahme der Ionenleitfähigkeit der gemischten  $\gamma/\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Keramik mit steigendem Gehalt von  $\gamma$ -LiAlSiO<sub>4</sub> hin.

#### 4.4.2 Impedanz-Messungen an $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ aus Festkörperreaktion

##### 4.4.2.1 Einfluss der Messtemperatur auf die Impedanz-Ortskurven

In der Tabelle 4.4.5 sind die Dicke und die jeweilige Vorbehandlung der im Folgenden beschriebenen Proben aufgelistet. Die bereits bei den nasschemisch erhaltenen Präparaten beschriebene Veränderung der Kurvenform mit zunehmender Messtemperatur (vgl. Abschn.4.4.1.1) ist ebenfalls bei den über die Festkörperreaktion erhaltenen phasenreinen  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Produkten mit  $0 \leq x \leq 0,10$  gut zu erkennen. Die Ortskurven geben ebenfalls die Prozesse im Korn, an den Korngrenzen und an der Elektrode/Probe-Grenzfläche innerhalb des Messtemperaturbereichs (200 - 725 °C) wieder. Allerdings erhält man bei einer vergleichbaren Tablettendicke eine stark gestiegene Probenimpedanz (insbesondere bei niedrigen Messtemperaturen). Der Halbkreis (2), der dem Ladungstransport an den Korngrenzen zuzuordnen ist, dominiert in einem größeren Temperaturintervall. Zumindest überlagert er sich mit dem Halbkreis am hochfrequenten Ende der Messkurve. Die Abbildung 4.4.8 zeigt die Ortskurven im untersuchten Temperaturbereich am Beispiel des stöchiometrischen  $\beta$ -Eukryptits. Die Tabelle 4.4.5 enthält die Daten der untersuchten Proben.

Bei erhöhten Tablettendicken von  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  bleibt der temperaturbedingte Messkurvenverlauf erhalten. Die Halbkreise im hohen und mittleren Frequenzbereich lassen sich deutlich voneinander trennen, alle drei sind unabhängig von der Dicke erst ab 300 °C zu beobachten. Der erste Halbkreis ist bei den Proben Eu41-2 und Eu41-3 bis zu einer Messtemperatur von 500 - 550 °C identifizierbar, bei der dünnsten Tablette verschwindet er oberhalb 425 °C. Die Impedanz der Korngrenzen verringert sich dagegen in dickeren Tabletten. Als Beispiel ist die Ortskurve, die bei 400 °C für die Probe Eu41-3 aufgenommen wurde, in der Abbildung 4.4.9-links dargestellt.

| Probe | x    | Behandlung<br>[°C/ h] | d [mm] | d/A   | Probenbezeichnung bei<br>IS-Untersuchungen |
|-------|------|-----------------------|--------|-------|--------------------------------------------|
| Eu41  | 0    | 1200/ 4               | 1,01   | 0,066 | Eu41-1                                     |
|       |      |                       | 1,44   | 0,094 | Eu41-2                                     |
|       |      |                       | 1,87   | 0,120 | Eu41-3                                     |
| EM11  | 0,05 | 1200/ 4               | 0,95   | 0,062 | EM11-1                                     |
| EM21  | 0,10 | 1200/ 4               | 1,03   | 0,064 | EM21-1                                     |

Tab. 4.4.5: Zusammenstellung der untersuchten  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Proben.

Da die IS-Untersuchungen der Mischkristall-Proben nicht im Hauptfeld der Untersuchungen dieser Arbeit lagen, wurde diese auf die Messung der ~1 mm dicken Tabletten beschränkt. Die Probenpräparation und die Messbedingungen sind im Abschnitt 3.2.3.2 bzw. 3.2.3.1 beschrieben. A: Fläche, d: Dicke.

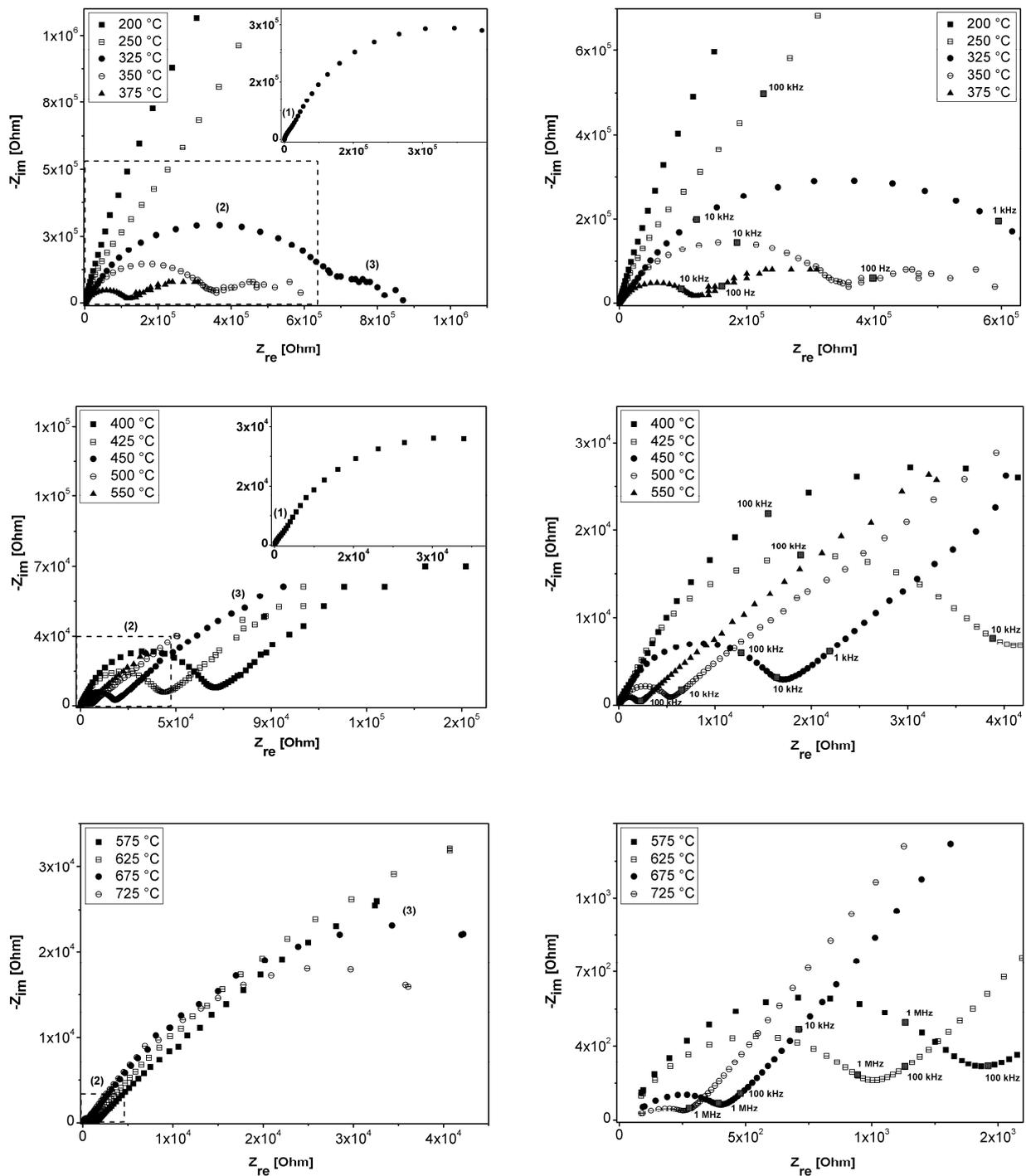


Abb. 4.4.8: Zusammenstellung der Impedanz-Ortskurven von über die Festkörperreaktion synthetisiertem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> (Probe Eu41-1) für Messtemperaturen von 200 °C bis 725 °C. Die rechten Bilder zeigen die in den linken Bildern gestrichelt gekennzeichneten Ausschnitte, wobei die in der oberen rechten Ecke abgebildeten Kurven den Hochfrequenzteil bei einer der Temperaturen wiedergeben.

(1) - (3) Die Halbkreise der Impedanz-Ortskurven (s. Text)

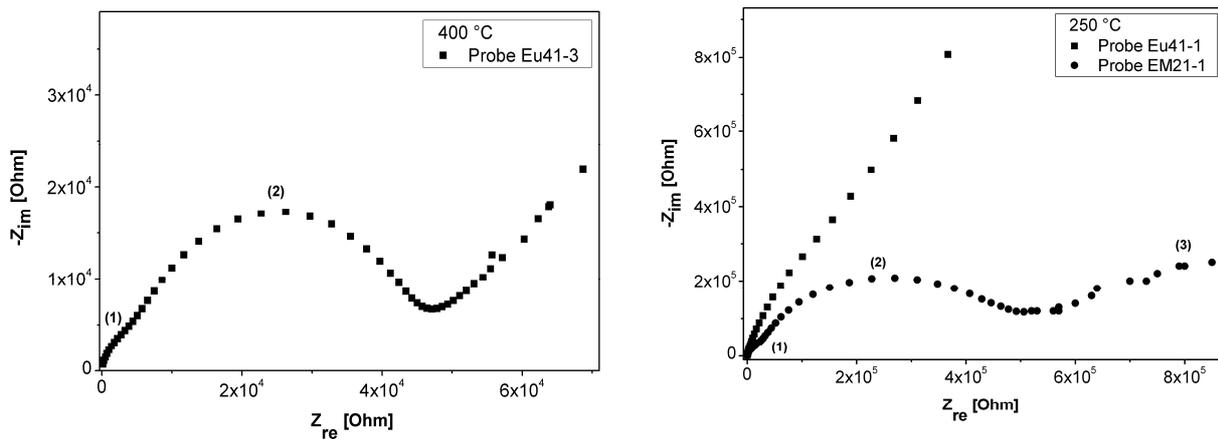


Abb. 4.4.9: Einfluss der Tablettendicke (links; Probe Eu41-3) und der Probenzusammensetzung (rechts; Proben Eu41-1, EM21-1) auf die Form der Impedanz-Ortskurven.

Bei der Probe Eu41-3 (linke Abbildung) ist der niederfrequente Bereich der Ortskurve nicht abgebildet.

Mit steigendem Molenbruch von  $\text{SiO}_2$  nimmt die Probenimpedanz enorm ab, so dass sich eine zu einem Halbkreis schließende Ortskurve bei niedrigeren Messtemperaturen abzeichnet: für  $x = 0$  bei  $T = 300 \text{ °C}$ , für  $x = 0,10$  bei  $T = 250 \text{ °C}$  (vgl. Abb. 4.4.9-rechts). Der Durchmesser der ersten beiden Halbkreise unterscheidet sich in dieser Probenreihe bei niedrigeren Temperaturen um bis zu einer Größenordnung. Während der Erhöhung der Messtemperatur senken sich die Impedanzen der Mischkristall-Proben nicht einheitlich, sie nähern sich jedoch oberhalb von  $600 \text{ °C}$  an.

#### 4.4.2.2 Simulation durch das Ersatzschaltbild

Zur Simulation der Ortskurven sind Ersatzschaltkreise mit der komplett seriellen oder kombinierten Gestaltung der (RC/Q)-Glieder gut geeignet. Im Unterschied zu den Schaltbildern aus der Reihe A und B, die in der Tabelle 4.4.2 für nasschemisch erhaltene Probe aufgelistet wurden, variiert hier die nötige Zahl der RC/Q-Glieder (zu Beginn des Temperaturanstiegs genügen eigentlich zwei davon). Die vergleichbaren Schaltbilder ergeben sich nun erst bei höheren Messtemperaturen. Für eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Proben (bezüglich der Zusammensetzung) werden im Weiteren die Ergebnisse der Simulation nur durch den seriell angeordneten Ersatzschaltkreis (Reihentyp A) dargestellt. Die Beschreibung der Kurvenformänderung je nach der Messtemperatur und der Probenzusammensetzung der untersuchten  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Proben wurde im Abschnitt 4.4.3.1 gegeben.

Folgende Resultate der ESB-Simulation lassen sich zusammenfassen. Die verfeinerten ESB-Komponenten sind in den Tabellen C5 - C8/ Anh. C-III zusammengefasst.

- Das Verhalten aller Proben in einem Temperaturbereich von 200 - 300 °C lässt sich durch zwei (RC/Q)-Glieder darstellen - ( $R_1C_1/Q_1$ ) und ( $R_2Q_2$ ), die den Ladungstransport im Korninneren und an der Korngrenze wiedergeben.
- Durch ein drittes seriell geschaltetes ( $R_3Q_3$ )-Glied muss der obere Schaltkreis bei erhöhten Temperaturen ( $T \geq 300$  °C) erweitert werden. Bei der Temperaturerhöhung bis 550 - 600 °C lässt sich der niederfrequente Kurvenausschnitt nur durch  $Q_3$  anpassen, oberhalb dieser Temperatur wird  $R_3$  wieder messbar.
- Ab 450 °C bei einer kleinen Tablettendicke ( $d \approx 1$  mm, s. Tab. 4.4.5) und ab 525 - 575 °C bei dickeren Tabletten wurde das ( $R_1C_1$ )-Glied aus dem ESB weggelassen (Halbkreis (1) ist nicht mehr identifizierbar).
- Zur Beseitigung der Zuleitungseffekte, die sich bei  $T > 300$  °C äußern, wurden die ESB im hochfrequenten Teil durch die seriell geschaltete Induktivität L erweitert.
- Bei der Betrachtung der ESB-Parameter ändert sich deren Verhalten unter steigender Messtemperatur je nach der Tablettendicke oder Zusammensetzung grundsätzlich nicht. Die ( $R_1C_1/Q_1$ )- und ( $R_2Q_2$ )-Glieder bleiben in einer guten Korrelation für alle Proben: während der Widerstand mit steigender Temperatur sinkt, nimmt die Kapazität leicht zu oder bleibt unverändert. Der Widerstand des dritten Halbkreises tendiert eher dazu abzunehmen. Bei den dicken Proben lässt sich jedoch kein klarer Gang aufgrund der geringeren Anzahl an Datenpunkten nachvollziehen. Der V-Parameter von  $Q_3$  nimmt eindeutig zu. Generell liegen die  $R_1$ - und  $R_2$ -Werte im Bereich von  $10^{+5}$  -  $10^{+2}$  bzw.  $10^{+6}$  -  $10^{+2}$  Ohm,  $R_3$  beträgt  $10^{+5}$  -  $10^{+4}$  Ohm. C-, V-Parameter variieren zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-11}$  F,  $10^{-11}$  und  $10^{-10}$ ,  $10^{-8}$  und  $10^{-6}$  für die Teilprozesse, die sich im hohen, mittleren bzw. niedrigen Frequenzteil der Ortskurve abbilden.
- Der Halbkreis (1) erweist sich als "ideal", der Mittelpunkt der Halbkreise (2) und (3) liegt unterhalb der Abszisse bei den meisten Temperaturen (um 10 - 15 % bzw. 30 - 50 %). Mit der steigenden Dicke verlagert sich der Mittelpunkt des ersten Halbkreises bis 250 - 325 °C um 10 - 15 % unterhalb der Abszisse, bei erhöhten Temperaturen geht er in einen reinen Kondensator ( $C_1$ ) über.

### 4.4.2.3 Spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie

Die Arrhenius-Auftragung der aus den ersten zwei Halbkreisen berechneten spezifischen Leitfähigkeiten des stöchiometrischen  $\beta$ -Eukryptits ist in der Abbildung 4.4.10 für unterschiedlich dicke Tabletten dargestellt. Je nach Tablettendicke ändert sich die Korn-Leitfähigkeit  $\sigma_1$  nicht relevant. Hingegen beobachtet man eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit an den Korngrenzen  $\sigma_2$ , so steigt sie bei den Proben Eu41-2 und Eu41-3 um ca. eine halbe Größenordnung. Die Mikrostrukturparameter einer dickeren Probe (wie z. B. Korngröße, -form und Kontaktflächen zwischen diesen Körnern) sowie deren Veränderung werden während der thermischen Behandlung offensichtlich weniger als die einer dünneren Tablette beeinflusst (vgl. Abb. 4.2.3). Die  $E_a$ -Änderung mit der Tablettendicke ist erwartungsgemäß gering und gibt in etwa die Fehlergrenzen wieder (s. Tab. 4.4.6).

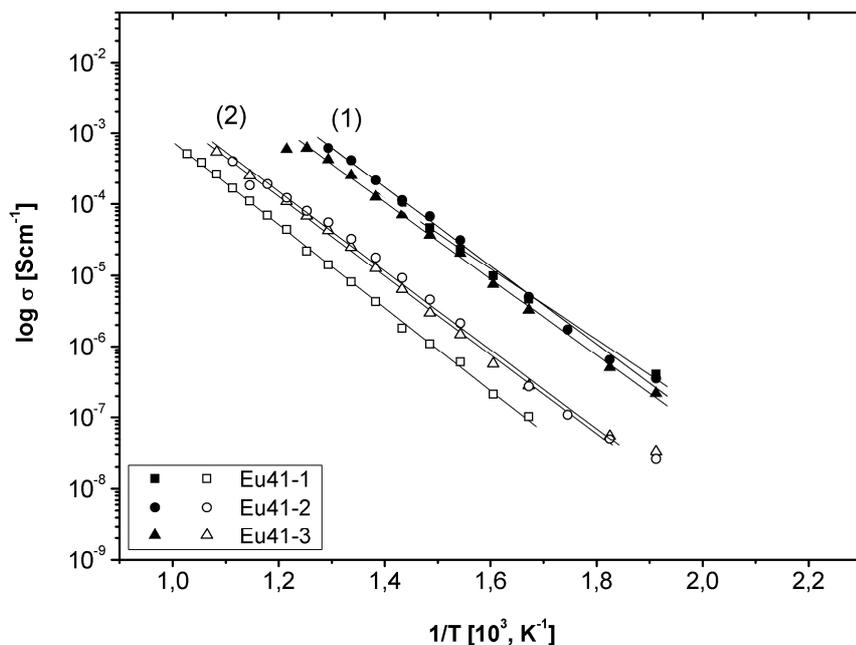


Abb. 4.4.10: Die spezifische Leitfähigkeit von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> für unterschiedliche Tablettendicke, die aus den Halbkreisen (1) und (2) nach der ESB-Reihe A ermittelt wurde.

Die Veränderung der  $\text{Li}^+$ -Leitfähigkeit von  $\beta$ -Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub> aufgrund der Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  gegen  $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$  ist in der Abbildung 4.4.10 zu sehen. Unterhalb 500 °C erhöhen die nicht stöchiometrischen Proben ihre Leitfähigkeitswerte erheblich. Ein Li-Unterschuss von 10 Atom.% führt zu einer Zunahme von  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  beispielweise bei 325 °C ( $1000/T = 1,67 \text{ K}^{-1}$ ) um eine Dekade. Bei hoher Temperatur nähern sich die Leitfähigkeitswerte der untersuchten

Proben (im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich keine relevante Veränderung der Differenz zwischen den  $\sigma_1$ -Werten für  $x = 0$  und  $x = 0,05$ ).

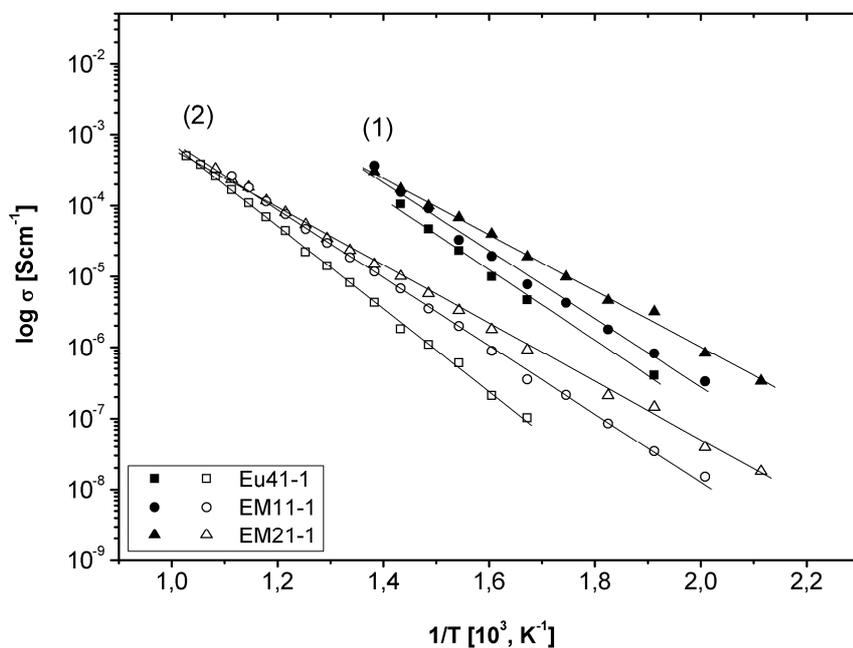


Abb. 4.4.11: Die spezifische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$  mit  $0 \leq x \leq 0,10$  die aus den Halbkreisen (1) und (2) nach der ESB-Reihe A ermittelt wurde.  
Eu41-1:  $x = 0$ ; EM11-1:  $x = 0,05$ ; EM21-1:  $x = 0,10$ .

| Probe  | $E_a$ [eV]      |                 |
|--------|-----------------|-----------------|
|        | Halbkreis (1)   | Halbkreis (2)   |
| Eu41-1 | $1,10 \pm 0,07$ | $1,29 \pm 0,04$ |
| Eu41-2 | $1,22 \pm 0,07$ | $1,23 \pm 0,07$ |
| Eu41-3 | $1,19 \pm 0,04$ | $1,23 \pm 0,05$ |
| EM11-1 | $1,06 \pm 0,06$ | $1,06 \pm 0,04$ |
| EM21-1 | $0,88 \pm 0,04$ | $0,92 \pm 0,04$ |

Tab. 4.4.6: Zusammenstellung der Aktivierungsenergien  $E_a$  der Teilleitfähigkeiten der  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Proben ( $0 \leq x \leq 0,10$ ). Zur Probenbezeichnung s. Tab. 4.4.5.

Eu41-1, -2, -3:  $x = 0$ ; EM11-1:  $x = 0,05$ ; EM21-1:  $x = 0,10$ .

Der zur Bestimmung von  $E_a$  berücksichtigte Temperaturbereich wurde mit den Geraden in Abb. 4.4.10 und 4.4.11 verdeutlicht. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der linearen Regression der Messpunkte.

Die oben erläuterten Zusammenhänge zwischen der  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Zusammensetzung und der  $\text{Li}^+$ -Leitung finden in der Literatur Bestätigung. Das Maximum der Ionenleitfähigkeit wurde von Nagel und Böhm [NB82] bei einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt gefunden, der etwas größer ist als der im stöchiometrischen  $\beta$ -Eukryptit -  $x = 0,07$ . Die Autoren stellten eine analoge Wirkung des Ordnungsgrades und der chemischen Zusammensetzung auf die Ionenleitfähigkeit im Einkristall hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit und Anisotropie fest (s. Absch. 4.4.1.3, Fußnote 30). Eine Abweichung von der Stöchiometrie macht die Li-Sprünge in einen Nachbarkanal möglich, als Folge steigt die Leitfähigkeit senkrecht zur  $c$ -Achse. Auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt sich also, dass ein Li-Unterschuss oder ein reduzierter Ordnungsgrad (beide nur in einem bestimmten Maße) in Analogie zur Temperaturerhöhung einen Anstieg der Ionenleitfähigkeit begünstigen können.

Wie aus der Tabelle 4.4.6 ersichtlich ist, benötigt die Probe mit  $x = 0,10$  eine deutlich geringere Aktivierungsenergie der Teilleitfähigkeiten als dies bei den Proben mit kleinerem  $x$  der Fall ist (bei vergleichbarer Tablettendicke). Nagel und Böhm beobachteten aber eine Aktivierungsenergie von 0,79 eV unabhängig von der Zusammensetzung sowie der Kristallrichtung für  $x = 0$ ,  $x = 0,07$ ,  $x = 0,17$  und  $x = 0,22$  [NB82]. Analoges Verhalten gilt für  $\sigma_1$  der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben mit  $x = 0$  und  $x = 0,05$ . Da die Aktivierungsenergie von der Probenbehandlung und der Synthese abhängig ist und unterschiedliche Temperaturintervalle zu deren Bestimmung hier und bei [NB82] gewählt wurden, kann daraus vermutlich eine unterschiedliche Steigerung der Geraden bei hohem  $x$  resultieren.

Auf die Wiedergabe der Leitfähigkeiten und ihrer Aktivierungsenergien für den Halbkreis (3) (Elektrodenprozesse, s. Absch. 4.4.2.1) wird aufgrund der wenigen auswertbaren Punkte verzichtet.

#### 4.4.2.4 Einfluss der Dotierung

In der Tabelle 4.4.7 sind die Dicke, die jeweilige Vorbehandlung und die Zusammensetzung der ausgewählten Fe-dotierten LAS-Proben<sup>32)</sup> aufgelistet. In Nyquist-Plots dieser Proben ist eine den undotierten LAS-Präparaten ähnliche Kurvenformveränderung mit zunehmender Messtemperatur gut zu erkennen (vgl. Absch. 4.4.3.1). Die Abbildung 4.4.12 zeigt die Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Leitfähigkeit im Korninnern  $\sigma_1$  und an den Korngrenzen  $\sigma_2$  (s. Halbkreis (1) bzw. (2)). Die Aktivierungsenergien dazu sind der Tabelle 4.4.8 zu entnehmen. Die nach ESB verfeinerten Parameter sind in den Tabellen C9 - C10/ Anh. C-III zusammengefasst.

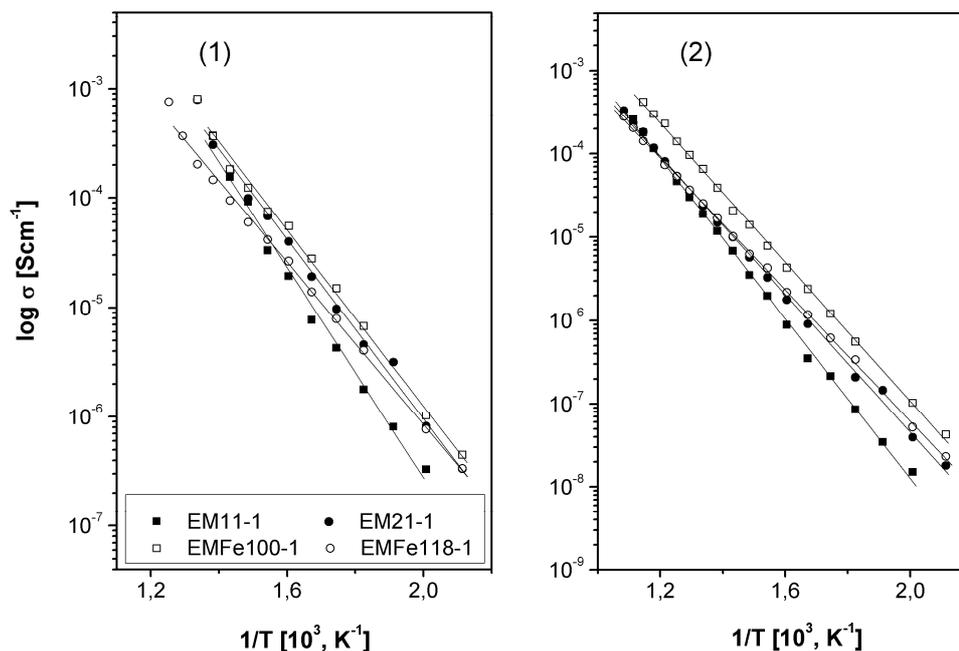


Abb. 4.4.12: Die spezifische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$  mit  $0 \leq x \leq 0,20$  und  $y = 0,05$ , die aus den Halbkreisen (1) und (2) nach der ESB-Reihe A ermittelt wurde. Die  $\sigma$ -Werte der undotierten LAS-Proben sollen hier zu einem besseren Probenvergleich dienen.

| Probe   | x/ y       | Behandlung<br>[°C/ h] | d [mm] | d/A   | Probenbezeichnung bei<br>IS-Untersuchungen |
|---------|------------|-----------------------|--------|-------|--------------------------------------------|
| EMFe100 | 0,10/ 0,05 | 1100/ 4               | 1,07   | 0,073 | EMFe100-1                                  |
| EMFe118 | 0,20/ 0,05 | 1100/ 4               | 1,03   | 0,066 | EMFe118-1                                  |

Tab. 4.4.7: Zusammenstellung der untersuchten  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Proben. A: Fläche, d: Dicke.

| Probe     | $E_a$ [eV]      |                 |
|-----------|-----------------|-----------------|
|           | Halbkreis (1)   | Halbkreis (2)   |
| EMFe100-1 | $0,88 \pm 0,06$ | $0,91 \pm 0,04$ |
| EMFe118-1 | $0,80 \pm 0,02$ | $0,87 \pm 0,02$ |

Tab. 4.4.8: Zusammenstellung der Aktivierungsenergien  $E_a$  der Teilleitfähigkeiten der  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Proben.

Der zur Bestimmung von  $E_a$  berücksichtigte Temperaturbereich wurde durch die Geraden in Abb. 4.4.10 und 4.4.11 verdeutlicht. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der linearen Regression der Messpunkte.

<sup>32)</sup> Um Verfälschung der Dotierungsauswirkung auf die Leitfähigkeit durch andere Stör-/Einflussfaktoren zu minimieren, werden hier die Ergebnisse der IS-Untersuchungen von röntgenographisch phasenreinen Proben diskutiert.

Beim Vergleich von dotierten und undotierten Proben (s. Abb. 4.4.12) kann kein signifikanter Unterschied in den Korn-Leitfähigkeiten und daher keine Auswirkung der Fe-Dotierung gefunden werden<sup>33)</sup>. Bei der Probe EMFe118-1 ist die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme mit dem Li<sup>+</sup>-Unterschuss ( $x = 0,20$ ) zu erklären. In Bezug auf Literaturangaben und Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit ist dies generell bei  $x > 0,1$  der Fall (vgl. Absch. 4.4.3.3). Eine "indirekte" Auswirkung der Dotierung zeigt sich bei der Korngrenzen-Leitfähigkeit. Nach der Behandlung bei einer Kalzinierungstemperatur von 1100 °C<sup>34)</sup> sind die blockierenden Korngrenzeneffekte wie z. B. geringere Kontaktflächen zwischen den stark gewachsenen, irregulär geformten Körnern in den Fe-dotierten Proben offensichtlich in einem geringeren Maße ausgeprägt als dies in undotierten Proben der Fall ist. Daraus resultiert eine höhere Leitung an den Korngrenzen; beispielsweise erhöht sich  $\sigma_2$  der Probe EMFe100-1 um etwa eine halbe Dekade im Vergleich zur analogen undotierten Probe.

Die Fe-dotierten und undotierten Proben weisen eine im Rahmen des Fehlers vergleichbare  $E_a$  beider Teilleitfähigkeiten auf.

---

<sup>33)</sup> Bei den XRPD-Untersuchungen zum Ordnungsgrad wurde ebenso keine erhebliche Auswirkung der Fe-Dotierung auf die Kationenverteilung festgestellt (s. Absch. 4.2.3.1). Wie auch die entsprechende undotierte Probe zeigt die EMFe118 Probe keine Überstruktur, etwas kleinere Intensität der  $c$ -Überstrukturreflexe wurde bei der Probe EMFe100 bestimmt.

<sup>34)</sup> Wie die XRPD-Untersuchungen zeigten, bilden sich die phasenreinen, Fe-dotierten LAS-Präparate bereits bei 1100 °C. Phasenreine, undotierte LAS-Präparate sind unter einem analogen Temperaturprogramm erst ab 1200 °C zu identifizieren (vgl. Absch. 4.2.1.1 und 4.2.3.1); bei  $x = 0,20$  wurde sogar keine phasenreine Probe erhalten.

### 4.4.3 Zusammenfassender Vergleich der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Ionenleitfähigkeit der untersuchten Modellsysteme - Proben, die nach der SGV2-Methode und der Festkörperreaktion synthetisiert wurden - gegenübergestellt.

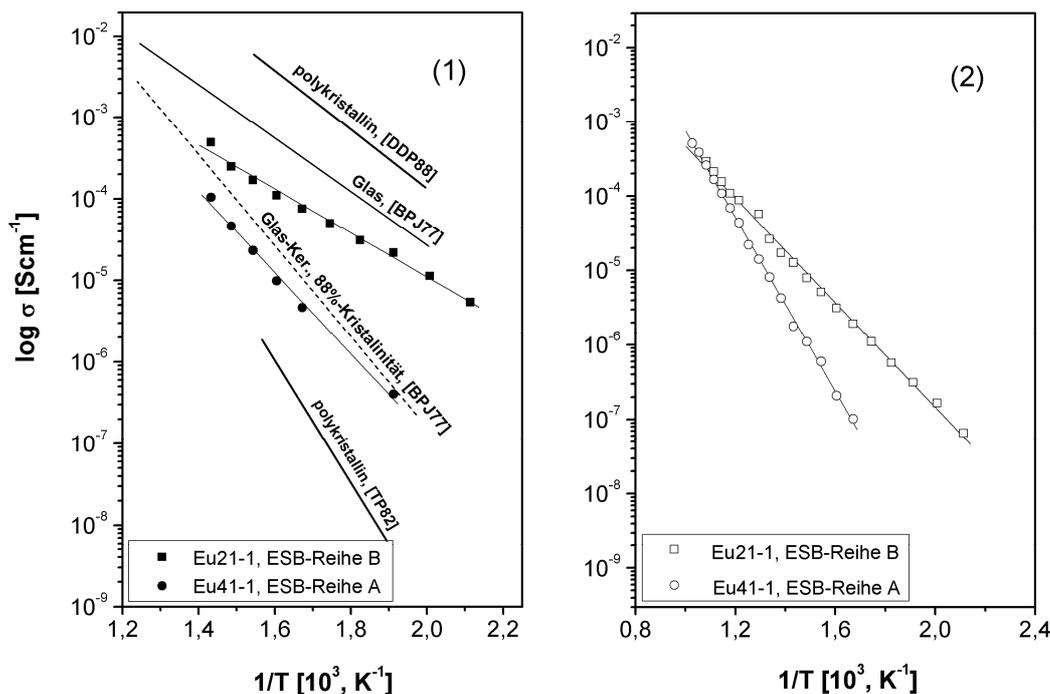


Abb. 4.4.13: Die spezifische Leitfähigkeit von nach der SGV2- und SSR-Methode hergestelltem  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  (Proben Eu21-1 bzw. Eu41-1), die aus den Halbkreisen (1) und (2) für die  $\text{Li}^+$ -Leitung im Korninneren bzw. an den Korngrenzen ermittelt wurde. Zusätzlich sind die Literaturdaten zur Leitfähigkeit von  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  - Glas, Glas-Keramik, polykristallin - angegeben.

Die Abbildung 4.4.13 zeigt die spezifische Ionenleitfähigkeit der phasenreinen  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ -Keramikprodukte je nach Synthese in einem Temperaturintervall von 250 - 700 °C. Unabhängig von der Synthesevariante ist das Verhältnis der Teilleitfähigkeiten wie folgt:  $\sigma_b > \sigma_{gb}$ . Solches Verhalten wird oft bei polykristallinen Proben beobachtet und deutet darauf hin, dass der Stromweg durch die Körner und über die Korngrenzen geht hinweg (im Falle  $\sigma_{gb} > \sigma_b$  verläuft der Strom überwiegend entlang der Korngrenzen). Beim feinkristallinen, über die SGV2-Methode synthetisierten  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$  wurde im Vergleich zum grobkristallinen nach der Festkörperreaktion erhaltenen eine um bis zu zwei Größenordnungen höhere Ionenleitfähigkeit und eine kleinere Aktivierungsenergie beobachtet. Somit stellt sich eine

unterschiedliche Detailstruktur der Körner und Korngrenzen bei den über verschiedene Synthesen erhaltenen Präparaten heraus. In der Tabelle 4.4.9 sind die Ergebnisse der Produktcharakterisierung (in Stichworten) und die  $\sigma$ -Werte bei ausgewählten Messtemperaturen einiger Proben zusammengefasst.

| Methode | Probe     | Behandl.<br>[°C/ h]                           | Produkt-<br>charakteristika                                                                                  | T<br>[°C] | $\sigma$ [Scm <sup>-1</sup> ] |                      |
|---------|-----------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------|----------------------|
|         |           |                                               |                                                                                                              |           | Halbkreis<br>(1)              | Halbkreis<br>(2)     |
| SGV2    | Eu21-1    | 1000/ 2h<br>kleine<br>Aufheiz-/<br>Abkühlrate | phasenrein, Typ III/<br>145 nm/ feinkörnig,<br>mittelmäßiger AG,<br>leicht irreguläre<br>kugelförm. Teilchen | 250       | $1,80 \cdot 10^{-5}$          | $3,14 \cdot 10^{-7}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 425       | $4,91 \cdot 10^{-4}$          | $1,27 \cdot 10^{-5}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 475*      | $5,28 \cdot 10^{-4}$          | $2,78 \cdot 10^{-5}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 550       | n.i.                          | $8,82 \cdot 10^{-5}$ |
| SGV2    | Eu23-1    | 800/ 2h<br>kleine<br>Aufheiz-/<br>Abkühlrate  | nicht phasenrein,<br>2 Frakt.: Typ I, II/<br>80 nm/ feinkörnig,<br>niedriger AG,<br>kugelförm. Teilchen      | 250       | $2,00 \cdot 10^{-6}$          | $8,47 \cdot 10^{-7}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 400       | $5,15 \cdot 10^{-5}$          | $3,75 \cdot 10^{-5}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 450       | $7,92 \cdot 10^{-5}$          | $9,24 \cdot 10^{-5}$ |
| SSR     | Eu41-1    | 1200/ 4h<br>große<br>Aufheiz-/<br>Abkühlrate  | phasenrein, Typ III/<br>grobkristallin/<br>grobkörnig, stark<br>irreguläre Kornform                          | 250       | $4,03 \cdot 10^{-7}$          | a.M.                 |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 325       | $4,65 \cdot 10^{-6}$          | $1,02 \cdot 10^{-7}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 425       | $1,05 \cdot 10^{-4}$          | $1,79 \cdot 10^{-6}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 550       | n.i.                          | $3,40 \cdot 10^{-5}$ |
| SSR     | EM21-1    | 1200/ 4h<br>große<br>Aufheiz-/<br>Abkühlrate  | X                                                                                                            | 225       | $8,18 \cdot 10^{-7}$          | $3,93 \cdot 10^{-8}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 425       | $1,73 \cdot 10^{-4}$          | $9,96 \cdot 10^{-6}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 550       | n.i.                          | $8,09 \cdot 10^{-5}$ |
| SSR     | EMFe100-1 | 1100/ 4<br>große<br>Aufheiz-/<br>Abkühlrate   | X                                                                                                            | 225       | $1,02 \cdot 10^{-6}$          | $1,03 \cdot 10^{-7}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 425       | $1,83 \cdot 10^{-4}$          | $2,06 \cdot 10^{-5}$ |
|         |           |                                               |                                                                                                              | 550       | n.i.                          | $2,31 \cdot 10^{-4}$ |

Tab. 4.4.9: Auswirkung der Synthese, der thermischen Behandlung und der Zusammensetzung auf die Leitfähigkeit im Korninneren (1) und an den Korngrenzen (2) von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> und seinem Mischkristall am Beispiel einiger Messtemperaturen.

In der Spalte "Produktcharakteristika" sind angegeben: Phasenreinheit, Ordnungstyp von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> und Kristallitgröße (XRPD) sowie Korngröße (fein- oder grobkörnig) und -form, Agglomerierungsgrad (AG) (REM); zur Charakterisierung s. Absch. 4.1.2.3, 4.1.3.2 und 4.1.3.3. n.i.: Halbkreis ist nicht identifizierbar; a.M.: Widerstände liegen außerhalb des Messbereiches.

\* Angaben entsprechen der Probe Eu21-2; die  $\sigma$ -Werte der Proben Eu21-1 und Eu21-2 unterscheiden sich nicht relevant (s. Absch. 4.4.3.1);

Mögliche Ursache für die Zunahme der Kornwiderstände, also für die Abnahme von  $\sigma_b$ , beim grobkristallinen  $\beta$ -Eukryptit ist eine niedrigere Defektkonzentration im Kornvolumen als die beim feinkristallinen  $\beta$ -Eukryptit. Das lässt sich mit der Art der thermischen Probenbehandlung bei der SSR begründen: die Defekte im Gitter werden durch eine längere

Behandlungsdauer reduziert. Zudem nimmt der Defektanteil mit Zunahme der Kristallitgröße aufgrund verminderter Zahl der Grenzflächen ab. Weniger Defekte bedeuten weniger Sprungmöglichkeiten für die Ionen woraus eine Erhöhung des Ohm'schen Widerstandes resultiert. Rückschlüsse über die Li-Leitfähigkeit können auch aus dem strukturellen Ordnungsgrad des  $\beta$ -Eukryptits erhalten werden. Obwohl beide  $\beta$ -Eukryptit-Phasen dem Typ III zugeordnet wurden, besitzt das feinkristalline  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> eine kleinere Intensität der Überstrukturreflexe (s. Absch. 4.1.3.2 und 4.2.2). Dies kann auf einen etwas höheren Defektanteil im Kristallgitter bzw. auf reine Ordnung-Unordnungsvorgänge zurückgeführt werden; beides begünstigt die Ionenleitfähigkeit (vgl. Absch. 4.4.1.3).

Trotz  $\sigma_b > \sigma_{gb}$  ist der Gesamtwiderstand dieser Proben durch den Korngrenzwiderstand erheblich erhöht. Beim Ladungstransport von einem Korn zum anderen muss an den Korngrenzen eine Energiebarriere überwunden werden. Mit steigenden Kornabständen oder Korngrößen nimmt die Energiebarriere zu. Es stellt sich erwartungsgemäß heraus, je feiner die Kornstruktur ist, desto höher ist die Korngrenzen-Leitfähigkeit:  $\sigma_{gb}(\text{Eu21-1}) > \sigma_{gb}(\text{Eu41-1})$  (s. Abb. 4.4.13 und Tab. 4.4.9). Unter Berücksichtigung der Produktcharakteristika und der Bedingungen der thermischen Probenbehandlung je nach Syntheseroute sind hier zwei Einflussfaktoren zu nennen, die eine Zunahme von  $\sigma_{gb}$  bei der Probe Eu21-1 verursachen können. Das sind eine höhere Unordnung und Defektkonzentration im Bereich der Korngrenzen und eine größere Berührungsfläche zwischen den Körnern, die eine geringere Größe und eine kugelähnliche Form aufweisen. Beim langsamen Aufheizen während der IS-Messung werden diese Effekte offensichtlich kompensiert, so dass bei Messtemperaturen oberhalb 550 °C die Korngrenzwiderstände der Proben Eu21-1 und Eu41-1 ungefähr gleich groß sind.

Die oben genannten Einflussfaktoren auf  $\sigma_{gb}$  sind auch bei den anderen Präparaten beider Methoden gut nachvollziehbar. Wie aus der Tabelle 4.4.9 hervorgeht, zeigen die Proben nach einer "milden" Temperaturbehandlung (z. B. bei einer niedrigen  $T_{\text{Kalz}}$ ) eine höhere Leitfähigkeit an den Korngrenzen (s. Proben Eu21-1 und Eu23-1; EM21-1 und EMFe100-1).

Exemplarisch ist in Tabelle 4.4.9 am Beispiel der Probe EM21-1 zu sehen, wie stark die beiden Teilleitfähigkeiten durch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung erhöht werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine gute Korrelation zwischen der Li<sup>+</sup>-Leitfähigkeit (im Korninneren sowie an den Korngrenzen) und den untersuchten, syntheseabhängigen Produktcharakteristika der Modellsysteme besteht. Bei der nasschemischen SGV2-Methode ist es gelungen den Probenwiderstand wesentlich zu senken.

Eine "milde" Temperaturbehandlung (Einsatz einer möglichst niedrigeren Temperatur und/oder kürzeren Behandlungsdauer) erlaubt insbesondere die Korngrenzwiderstände zu reduzieren. Dies gilt für beide Modellsysteme.

Diese Zusammenhänge lassen sich auch auf die wenigen Literatureinträge zur Ionenleitfähigkeit von polykristallinem  $\beta$ -Eukryptit anwenden; die Literaturdaten sind in der Abbildung 4.4.13 dargestellt. Dort besitzt das  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, welches nach einer Festkörperreaktion mit einer intensiveren Hochtemperaturbehandlung als in dieser Arbeit hergestellt wurde, eine niedrige Leitfähigkeit (vgl. polykristallin nach [TP82]). Im Falle einer Hydrothermalsynthese wurde eine sogar höhere Ionenleitfähigkeit bestimmt als im Glas (vgl. polykristallin nach [DDP88]). Nach den angegebenen Gitterkonstanten können diese beiden  $\beta$ -Eukryptite dem Ordnungstyp II zugeordnet werden. Obwohl die Autoren die Leitfähigkeit den Vorgängen im Korninneren zugeordnet haben, ist zu vermuten, dass diese zusätzlich durch die Korngrenzeffekte beeinflusst werden<sup>35</sup>). Die Leitfähigkeitswerte in Glas und Glas-Keramik [BPJ77] veranschaulichen den Einfluss steigender Probenkristallinität auf den Ladungstransport (Li<sup>+</sup>-Leitfähigkeit wird geringer).

Die aus den Modellsystemen gewonnene Information erlaubt die Beweglichkeit von Li<sup>+</sup>-Ionen und die Transportmechanismen in den Präparaten vorherzusagen, die in dieser Arbeit nach anderen, nasschemischen Synthesen hergestellt wurden. Wird zur Herstellung des  $\beta$ -Eukryptit-Keramikproduktes die Citrat-Methode angewendet, so kann eine vergleichbare oder sogar eine höhere Ionenleitfähigkeit als bei den Proben der SGV2-Methode erwartet werden. Dies ist mit besseren prozessbezogenen Charakteristika des Produktes zu begründen: kleinere Kristallitgröße (ca. 80 nm), engere Kristallitgrößenverteilung, höhere Mikroverzerrung sowie Feinkörnigkeit und geringerer Agglomerierungsgrad. Im Gegenteil dazu ist mit einer Abnahme der Li<sup>+</sup>-Beweglichkeit, besonders an den Korngrenzen, bei den Proben zu rechnen, die nach dem SGV1-Verfahren synthetisiert wurden, denn dieser  $\beta$ -Eukryptit zeigt Grobkristallinität, eine geringere Mikroverzerrung des Gitters sowie eine höhere Agglomeration der großen, nicht regulären Körner. Eine nähere Charakterisierung dieser Proben ist in den Abschnitten 4.1.2.3, 4.1.3.2 und 4.1.3.3 gegeben.

---

<sup>35)</sup> In allen erwähnten Veröffentlichungen wurden die Korngrenzeffekte nicht diskutiert. Die nur von Tinda et al. [TP82] präsentierten Ortskurven enthalten einen Halbkreis, der sehr stark unter der Abszisse abgesenkt ist. Dies kann u. a. auf die Existenz eines zweiten Halbkreises hindeuten, der den Korngrenzen zuordnen wäre. Dabei sind die entsprechenden Relaxationszeiten so ähnlich, dass diese Halbkreise nicht trennbar sind. Ein ähnliches Ortskurvenprofil wurde bei den IS-Untersuchungen dieser Arbeit beobachtet, wenn die Proben einer sehr intensiven Temperaturbehandlung unterzogen wurden. Solche Korngrenzeffekte sind auch für die Glas-Keramik, die von Biefeld et al. [BPJ77] untersucht wurde, denkbar.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dotierte und undotierte keramische  $\beta$ -Eukryptit-Produkte im Hinblick auf ihre Eignung als Elektrolyt für eine Hochtemperatur-Batterie nach verschiedenen Syntheseverfahren hergestellt und charakterisiert. Der Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses spezifischer Syntheseparameter auf anwendungsorientierte Materialcharakteristika und Eigenschaften der Zielphasen wie die Phasenreinheit, die mikroskopische Gefügestruktur bzw. die Realbau- und Strukturparameter (Kristallitgröße und ihre Verteilung, Ordnungsgrad der Struktur)

Zur Herstellung von feinkristallinen Produkten wurden die bereits in der Literatur beschriebenen nasschemischen Wege der  $\beta$ -Eukryptit-Synthese (zwei Varianten der Sol-Gel-Methode) optimiert und außerdem neue, nasschemische Syntheseverfahren (Citrat- und Acetat-Methoden) erprobt. Die Charakterisierung der Produkte nach den verschiedenen Synthesestadien (Lyogele, pyrolysierte Xerogele, Kalzinierungsprodukte) ermöglichte die Bestimmung der Auswirkung der Prozessparameter und -bedingungen wie z. B. Edukte, Prozesstemperatur und Bedingungen der thermischen Behandlung auf das Endprodukt. Die  $\beta$ -Eukryptit-Präparate wurden zusätzlich nach einer herkömmlichen Festkörperreaktion synthetisiert. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie stark die Änderungen der Materialcharakteristika und der physikalischen Eigenschaften aufgrund unterschiedlicher präparativer Wege ausfallen können. Ein tiefgehendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe einer Reihe von festkörperanalytischen Methoden wie Röntgenpulverdiffraktometrie (auch Synchrotronbeugung), Neutronenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie, Pyknometrie, Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse erarbeitet. Diese wurden durch die Analysen in der Lösung (Untersuchungen zur Gelbildung) ergänzt. Zur quantitativen Metallanalyse im Zielprodukt wurden atomemissions- und absorptionsspektroskopische Methoden verwendet.

Die gewonnenen Untersuchungsergebnisse führen zu dem Schluss, dass die am Materialaufbau beteiligten Phasen, das mikrostrukturelle Verhalten und die strukturellen Parameter des  $\beta$ -Eukryptits nicht durch einen einzigen Einflussfaktor zu bestimmen sind, sondern in einem engen Zusammenhang mit gewissen Syntheseparametern und -bedingungen stehen. Dies zeigt sich besonders bei den nasschemischen Syntheseverfahren. Hier spielen die Eduktkomponenten und Gelbildungsbedingungen eine entscheidende Rolle. Die Untersuchungen zeigten, dass die Mikrostruktur eines

Lyogelproduktes sich bzgl. der Verteilungshomogenität auf atomarem Niveau stark durch den pH-Wert und/oder das Wasser/Metallalkoholat-Verhältnis beeinflussen lässt. Daher wird das qualitative Phasenmuster der Kalzinierungsprodukte - vor allem die Möglichkeit ein phasenreines Produkt zu erhalten - bereits während der Lyogel-/Xerogelbildung bestimmt. Durch die Optimierung dieser Parameter gelang es bei der SGV2-Methode die  $\beta$ -Eukryptit-Präparate mit einer guten Homogenität auf atomarem Niveau zu erhalten. Ein stark vermehrtes Auftreten der Nebenphasen in den Kalzinierungsprodukten, wie es im Falle der Acetat-Route beobachtet wurde, lässt daher auf eine schlechte Homogenität auf atomarem Niveau der gebildeten Lyogele schließen.

Bei der Untersuchung der Xerogele und Kalzinierungsprodukte stellte sich heraus, dass die thermische Behandlung einen enormen Einfluss auf die sowohl nasschemisch als auch festkörperchemisch synthetisierten Präparate hat. Ihre Auswirkung auf verschiedene Präparatcharakteristika ist jedoch unterschiedlich.

Die thermoanalytischen Daten der auf dem nasschemischen Wege erhaltenen Proben zeigten die komplexen Verbrennungsvorgänge und veranschaulichen deutlich den Vorteil einer Vorpyrolyse zur Verbesserung der Kalzinierungsergebnisse. Eine Optimierung der Temperaturregime (Temperaturhöhe, Aufheiz- und Abkühlrate, Temperdauer) ist erforderlich. Die XRPD-Untersuchungen ergaben, dass die Variante 2 der Sol-Gel-Methode (Alkoholat-Variante; SGV2) und die Citrat-Methode aus den insgesamt vier durchgeführten nasschemischen Syntheseverfahren die beste Effizienz bezüglich der Phasenreinheit bei einer "milden" Temperaturbehandlung ( $T_{\text{Kalz}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , kleine Aufheiz- und Abkühlrate) zeigten. Ihr folgt, mit einer höheren Kalzinierungstemperatur ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und einer längeren Behandlungszeit, in Analogie zur Festkörperreaktion, die Variante 1 der Sol-Gel-Methode (SGV1). Die Acetat-Route ist zum Gewinn von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> ungeeignet: anstelle von stöchiometrischem  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> bildet sich eine Si-reiche Mischkristallphase, keines der angewendeten Temperaturregime macht es möglich den Fremdphasenanteil relevant zu reduzieren. Bei der Festkörperreaktion (SSR) wurde erwartungsgemäß nach einer Hochtemperaturbehandlung das röntgenographisch phasenreine Zielprodukt  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> erhalten. Die gute Reinheit der erhaltenen  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Produkte wurde zusätzlich durch sehr geringe röntgenographische und pyknometrische Dichteunterschiede bestätigt. Die röntgenographische Phasenanalyse zeigte, dass die Phasenentwicklung durch die Temperaturbehandlung gezielt beeinflusst werden kann, jedoch in einem begrenzten Maße (z. B. Fall der Acetat-Synthese).

Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen zeigten, dass die nasschemisch hergestellten, undotierten Proben sich bzgl. der Mikrostrukturparameter - Korngröße und -form, Agglomerierungs- und Porositätsgrad - je nach der Synthesevariante als sehr variabel erweisen. Auffällig ist eine deutliche Abhängigkeit dieser Parameter von der Behandlungstemperatur. Bessere anwendungsorientierte Charakteristika der Mikrostruktur wurden unter den Bedingungen der Citrat- und auch SGV2-Methode erhalten.

Die Rolle der thermischen Behandlung ist für solche Eigenstoffcharakteristika des  $\beta$ -Eukryptits wie struktureller Ordnungsgrad, metrische und Realbauparameter enorm und entscheidend. Die Strukturanalyse zeigte, dass unabhängig von der Synthesevariante die Ordnungsvorgänge im  $\beta$ -Eukryptit relativ langsam ablaufen (bei den nasschemischen Methoden von einem völlig ungeordneten Strukturzustand bei tiefer  $T_{\text{Kalz}}$  bis zum geordneten bei höherer  $T_{\text{Kalz}}$ ) und bis zu einem gewissen Grad anhand der thermischen Behandlung manipulierbar sind. Die Aufheiz-/Abkühlrate und Temperdauer scheinen hier daher von besonderer Relevanz zu sein: je größer sie werden, umso höher ist der Ordnungsgrad der Struktur. Eine derartige Behandlung fördert allerdings ein schnelles Kristallitwachstum und ist für die Herstellung von feinkristallinen Keramikprodukten ungünstig. Die Optimierung der Temperaturbedingungen erlaubte ein relativ gut geordnetes, feinkristallines  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> nach der SGV2- und Citrat-Methode herzustellen ( $L_{\text{vol}} \approx 150$  bzw.  $L_{\text{vol}} \approx 80$  nm).

Die röntgenographische Phasenanalyse stellte einen weiteren Faktor - Bildung des homogen geordneten  $\beta$ -Eukryptits - fest, der bei der Optimierung der thermischen Behandlung berücksichtigt werden muss. In der Vielzahl der untersuchten Proben wurden lokal auftretende Gebiete mit abweichender Strukturunordnung oder Zusammensetzung nachgewiesen (Fraktionierungseffekt der  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>-Phase). Verantwortlich für die Existenz solcher "Inhomogenitäten" sind eine rasche Kalzinierung der Präparate und/oder der Nebenphasen, bei deren Abbau lokale Nichtstöchiometrien auftreten. Es wurde bestätigt, dass der Fraktionierungseffekt stark von der Art der Temperaturbehandlung abhängig und vor allem für die nasschemisch hergestellten Proben typisch ist. Der Fraktionierungsgrad ist daher als eine der Materialcharakteristika anzunehmen.

Die Versuche zur Substitution von Al gegen  $M = \text{Cr, Mn}$  wurden nach den SGV2- und Citrat-Methoden und gegen Fe nach der Festkörperreaktion durchgeführt. Sowohl bei den nasschemischen Verfahren als auch bei der Festkörperreaktion findet die Substitution in einem geringeren Maße statt (bis 10 Atom.%), dabei ist eine mehrtägige Behandlung bei hoher Temperatur erforderlich. Als Folge dieser Temperaturbelastung wurde eine zunehmende Fraktionierung bzw. Zersetzung der Zielphase unter Li-Verlust beobachtet.

Aufgrund dieser Ergebnisse sowie der nicht erfüllbaren Qualitätsvoraussetzung der Presslinge mussten die impedanzspektroskopischen Untersuchungen des dotierten  $\beta$ -Eukryptits, bei dem es „electron hopping“ aufgrund des Valenzwechsels des Dotierungsions unter dem Sauerstoffpartialdruck geben würde, scheitern.

Zur Interpretation des beobachteten Fraktionierungseffektes wurden im Rahmen der Arbeit zusätzlich die Proben mit einem anderen  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis als 1:1:2 sowie ihre dotierte Variante nach der Festkörperreaktion hergestellt und anhand von XRPD charakterisiert. Die erhaltenen strukturellen Daten dieser  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ -Mischkristallphasen (Metrik, Ordnungsgrad der Struktur) wurden zur röntgenographischen Phasenanalyse der dotierten und undotierten stöchiometrischen  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ -Präparate herangezogen. Es wurde festgestellt, dass die Dotierungsaufnahme bei  $M = \text{Cr}, \text{Fe}$  unter einem Eduktansatz mit  $0 < x \leq 0,20$  in  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$  etwas schneller abläuft (ohne mehrtägige Kalzinierung) als mit  $x = 0$  und vermutlich mit einem größeren Platzvermögen einer Al-armen Struktur zu begründen ist. Die röntgenographische Untersuchung der hergestellten Dotierungsvarianten zeigte, dass die Dotierungen generell in Richtung einer Herabsetzung des strukturellen Ordnungsgrades wirken.

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität von  $\beta$ - $\text{LiAlSiO}_4$ , die hinsichtlich deren Eignung als Hochtemperatur-Feststoffelektrolyt von Wichtigkeit waren, zeigten eine gute thermische Belastbarkeit bis zu  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz zu in der Literatur angegebenen Daten für Einkristalle fand Zersetzung der Phase nach eintägigem Tempern bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  statt. Dabei wurden charakteristische Trends der metrischen Veränderungen je nach den Verschiedenheiten im Ordnungsgrad bzw. Zusammensetzung beobachtet. Anhand von TT- und HT-XRPD wurde ein reversibles thermisches Verhalten von metrischen Größen des  $\beta$ -Eukryptits in einem Intervall von  $20 - 1023\text{ K}$  nicht nur im Falle einer komplett geordneten Struktur (Typ III), sondern auch im Falle einer nur im Al/Si-Teilgitter geordneten Struktur (Typ II), bestimmt. Somit wurde die thermische Stabilität der Struktur vom Typ II in angegebenem Temperaturintervall bestätigt. Die berechneten Ausdehnungskoeffizienten korrelieren mit dem strukturellen Ordnungsgrad und stimmen mit den Literaturangaben überein.

Die elektrischen Eigenschaften ( $\text{Li}^+$ -Leitfähigkeit) der Keramikprodukte wurden mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Als Modellsysteme wurden die nach der SGV2-Methode und der SSR hergestellten Proben untersucht.

Im analysierten Temperaturbereich zeigten die Proben bei der Auftragung der spezifischen Widerstände in der komplexen Ebene bis zu drei Halbkreise. Diese sind (mit

abnehmender Frequenz) dem Korninneren, den Korngrenzen und den Elektroden zuzuordnen. Zur Verfeinerung der Messdaten wurden generell die Ersatzschaltkreise ESB mit zwei verschiedenen Anordnungsvarianten der (RC/Q)-Elemente verwendet, die eine nur mit serieller Verknüpfung von Elementen, die andere mit der kombinierten Serien- und Parallelschaltung. Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen ESB-Elemente wurde eingehend untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die kombinierte Variante zur Simulation von Plots mit schlecht aufgelösten (überlagerten) Halbkreisen eher geeignet war. Sind die Kapazitäten von Korn und Korngrenzen einander ähnlich, überlagern sich die zugehörigen Halbkreise. Die Überlagerungsstärke ist von der thermischen Probenbehandlung abhängig und nimmt mit der steigenden Behandlungstemperatur zu.

Beim feinkristallinen, über die SGV2-Methode synthetisierten  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> wurde im Vergleich zum grobkristallinen nach der Festkörperreaktion erhaltenen eine höhere Li<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit (um bis zu zwei Größenordnungen bei T < 300 °C) und eine kleinere Aktivierungsenergie beobachtet (bei 425 °C: für SGV2 -  $\sigma = 4,91 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und für SSR -  $\sigma = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; E<sub>a</sub> = 0,58 eV bzw. 1,10 eV). Die Korngrenz Widerstände verringern jedoch die Leitfähigkeit erheblich. Unabhängig von der Synthesvariante, aber in einem unterschiedlichen Maße, erhöhen sich diese mit zunehmender Behandlungstemperatur als Folge des Defektausheilens oder der Minimierung der Kontaktfläche zwischen den Körnern (auch Kontaktunterbrechung). Nach der SGV2-Synthese ist es gelungen die Leitfähigkeit an den Korngrenzen um bis zu einer Größenordnung zu erhöhen.

Mit dem Li<sup>+</sup>-Unterschuss von bis zu 10 Atom.% wurde eine gestiegene Li<sup>+</sup>-Leitfähigkeit mit einer thermischen Aktivierungsenergie von 0,88 eV gemessen. In den untersuchten Fe-dotierten Mischkristall-Präparaten wurde keine dotierungsbedingte Veränderung der Ionenleitfähigkeit festgestellt.

Eine gute Korrelation wurde zwischen den untersuchten Materialeigenschaften und den anhand der Impedanzspektroskopie ermittelten Größen festgestellt. Die gewonnene Information der Modellsysteme erlaubt die Beweglichkeit von Li<sup>+</sup>-Ionen und die Transportmechanismen in anderen, nasschemischen Präparaten vorherzusagen. Wird zur Herstellung des  $\beta$ -Eukryptit-Keramikproduktes die Citrat-Methode angewendet, so kann eine vergleichbare oder sogar eine bessere Ionenleitfähigkeit als bei den Proben der SGV2-Methode erwartet werden. Im Gegenteil dazu ist mit einer Abnahme der Li<sup>+</sup>-Beweglichkeit, besonders an den Korngrenzen, bei den Proben zu rechnen, die nach dem SGV1-Verfahren synthetisiert wurden.

## 6 Ausblick

Für weitere Untersuchungen liegt das Interesse sowohl im Bereich der Präparation als auch der Messmethoden. Bei den durchgeführten nasschemischen Synthesen zeichnen sich einige Verbesserungsmöglichkeiten ab, was Minimierung der Kristallitgröße und der Kalzinierungstemperatur sowie Erhöhung der Phasenreinheit betrifft. Die genannten Parameter können durch den Einsatz von anderen Edukten, z. B. statt der anorganischen Li- und Al-Salze die Alkoholate, oder von anderen Komplexbildnern, wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (welche gute Komplexierungsfähigkeit für viele Kationen besitzt; EDTA-Methode) verbessert werden. Aufgrund guter Übertragbarkeit der Citrat-Methode ist die Erprobung der Diol-(Polyol)-Synthesevariante denkbar, die für die Herstellung von nanoskaligen binären, ternären Metalloxiden unter niedrigen Temperaturen bereits eingesetzt wurde. Von Interesse dabei wäre ebenfalls, ob die Dotierung von  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> einfacher durchgeführt werden kann. Anschließend sollen die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern, Materialcharakteristika der Keramikprodukte und deren physikalischen (thermischen) Eigenschaften bei den neuen oder modifizierten Synthesewegen überprüft werden.

Im Hinblick auf eine zusammensetzungsbedingte Verbesserung/Modifizierung der elektrischen Eigenschaften von  $\beta$ -Eukryptit können weitere Dotierungsvarianten (z. B. mit Vanadium) untersucht werden.

Auf der Seite der Messmethoden sind weitere ergänzende Untersuchungen mit Hilfe von Neutronen- und Synchrotronbeugung für ein tiefgehendes Verständnis der strukturellen Wechselwirkungen in den dotierten  $\beta$ -Eukryptiten zu nennen.

Die in dieser Arbeit festgestellte Hochtemperatur-Degeneration des  $\beta$ -Eukryptits macht weitere detaillierte Untersuchungen seines thermischen Verhaltens notwendig, um die auftretenden Ordnung-Unordnungsphänomene unter einer Temperaturbelastung genauer zu bestimmen.

Aufbauend auf den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen eröffnet sich ein anderer Untersuchungsbereich - neue Synthesewege zur Herstellung des  $\gamma$ -Eukryptits, der sich auch als ein guter Ionenleiter erweist [DDP95].

---

## Anhang

### **A Tabellarische Übersicht der Synthesen und Präparate**

### **B Kristallstrukturdaten und Daten der Beugungsmethoden**

- B-I Kristallstrukturdaten von dotiertem und undotiertem  $\beta$ -Eukryptit und seinem Mischkristall aus der Literatur und dieser Arbeit
- B-II XRPD-Aufnahmen von dotiertem und undotiertem  $\beta$ -Eukryptit und seinen Mischkristallen
- B-III Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen: XRPD bei Raumtemperatur
- B-IV Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen: Tief- und Hochtemperatur-Diffraktometrie
- B-V Zusätzliche Information zu den Auswerteprogrammen *Topas* und *FormFit*

### **C Impedanzspektroskopie: Theorie und experimentelle Daten**

- C-I Zur mikroskopischen Betrachtung der Leitfähigkeit
- C-II Impedanzspektroskopische Daten: Theorie (Beispiele)
- C-III Experimentelle impedanzspektroskopische Daten

## A Tabellarische Übersicht der Synthesen und Präparate

| Methode                                         | Zusammensetzung    | Edukte                                                                                                                                     | Präparation                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Mechanische- und Temperaturbehandlung                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>I. Nasschemisches Verfahren</b>              |                    |                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Sol-Gel-Methode Variante 1</b><br><br>(SGV1) | $\text{LiAlSiO}_4$ | Metallformiate<br>$\text{CHO}_2\text{Li}$ , $(\text{CHO}_2)_3\text{Al}$<br>und Si-Alkoholat<br>$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ | Homogenisierung von Li- und Al-Formiatlösungen (10%-ige wässrige Lösungen) mit Si-Alkoholat in Wasser bei RT ( $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Si-Alk.}) \approx 300$ ; unter Rühren) → mehrstündige Hydrolyse bei 80 °C (Rückflusskühler) → Gelausbildung (80 °C) → Xerogelausbildung (Trocknen an der Luft bei 100 °C)<br><br>Li- und Al-Formiatlösungen wurden durch Lösen von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ bzw. frisch ausgefälltem $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Ameisensäure hergestellt.                                                                                                                                           | Pyrolyse des Xerogels bei 500°C 2h (Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min) → Mahlvorgang → Pressen zu Tabletten → <u>Kalzinieren:</u><br><u>Temperaturregime a:</u> je 100 °C bei 600-1300°C 2h<br><u>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min);</u><br><u>Temperaturregime b:</u> je 100 °C bei 1000-1200°C 2h, 16h<br><u>(Aufheiz-, Abkühlrate 3 °C/min)</u> |
| <b>Sol-Gel-Methode Variante 2</b><br><br>(SGV2) | $\text{LiAlSiO}_4$ | Metallalkoholate<br>$\text{CH}_3\text{OLi}$ ,<br>$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$ und<br>$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$     | Lösen von Metallalkoholaten in Methanol ( $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{M-Alkoholat})=10$ ) bei 60 °C (Rückflusskühler und $\text{N}_2$ -Atmosphäre) → Hydrolyse über eine kontrollierte Wasserzugabe (RT) → Gelausbildung (RT) → Xerogelausbildung (Trocknen an der Luft bei 60 °C)<br><br><i>E1-Synthesevorschrift:</i> $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{LiAlSiO}_4) = 8$<br><i>E2-Synthesevorschrift:</i> $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{LiAlSiO}_4) = 15$<br><i>E3-Synthesevorschrift:</i> $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{LiAlSiO}_4) = 20$<br><i>E4-Synthesevorschrift:</i> $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{LiAlSiO}_4) = 25$ | Pyrolyse des Xerogels bei 500°C 2h (Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min) → Mahlvorgang → Pressen zu Tabletten → <u>Kalzinieren:</u><br><u>je 100 (50) °C bei 650-1100°C 2h</u><br><u>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min)</u>                                                                                                                           |

|                                            |                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            | <b>LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub></b><br><b>M = Cr, Mn</b><br><b>0,05 ≤ y ≤ 0,30</b> | CH <sub>3</sub> OLi, (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> Al,<br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> Si und<br>Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O/<br>Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | analog zu LiAlSiO <sub>4</sub> , <i>E3-Synthesevorschrift</i> ;<br>Metallsalz wurde mit den Metallalkoholaten<br>zusammengegeben.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | analog zu LiAlSiO <sub>4</sub> ;<br><u>Kalzinieren:</u><br>je 100 (50) °C bei 650-1200°C 2h,<br>bei 1100 °C auch bis 6 Tagen<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min)                                                                                                                                                                                 |
| <b>Citrat-<br/>Methode</b><br><br>(Citrat) | <b>LiAlSiO<sub>4</sub></b>                                                                           | Anorganische Salze<br>LiNO <sub>3</sub> ,<br>Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O und<br>Si-Alkoholat<br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> Si                                                                        | Lösen von LiNO <sub>3</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O in Ethylenglykol<br>(im molaren Verhältnis 1 zu 90) bei 50 °C →<br>Homogenisierung der Lösung mit dem Si-<br>Alkoholat und Zitronensäure (15-fach molare<br>Menge) bei 50 °C (Rückflusskühler, Rühren) →<br>mehrstündiges Kochen bei 80 °C → Gelausbildung<br>(Sandbad, 200 °C) → Xerogelausbildung (360 °C<br>1h, an der Luft)                                                                                                                                           | Pyrolyse des Xerogels bei 550°C 1h<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min) →<br>Mahlvorgang → Pressen zu Tabletten →<br><u>Kalzinieren:</u><br>je 100 (50) °C bei 650-1100°C 2h<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min)                                                                                                                                    |
|                                            | <b>LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub></b><br><b>M = Cr</b><br><b>y = 0,05</b>            | LiNO <sub>3</sub> ,<br>Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O,<br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> Si und<br>Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O                                                     | analog zu LiAlSiO <sub>4</sub> ;<br>Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O wurde zusammen mit anderen<br>Salzen gegeben.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | analog zu LiAlSiO <sub>4</sub> ;<br><u>Kalzinieren:</u><br>je 100 °C bei 800-1100°C 2h bis 6 Tagen<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min)                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Acetat-<br/>Methode</b><br><br>(Acetat) | <b>LiAlSiO<sub>4</sub></b>                                                                           | Metallacetate<br>CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Li<br>AlOH(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·<br>2H <sub>2</sub> O und Si-<br>Alkoholat (CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> Si                                          | <i>Variante A1 (A1-Acetat):</i><br>Lösen von CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Li und AlOH(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O<br>in 50%-iger Essigsäure bei 50 °C →<br>Homogenisierung der Lösung mit der Si-Alkoholat<br>bei 50 °C (Rückflusskühler, Rühren) → 5-<br>stündiges Kochen bei 90 °C → Bildung der<br>gelartigen Suspension → Xerogelausbildung<br>(Verdampfen im Sandbad, 90 °C)<br><br><i>Variante A2 (A2-Acetat):</i><br>analog zur Variante A1; statt 50%-iger Essigsäure<br>Verwendung von 80%-iger Essigsäure | Pyrolyse des Xerogels bei 500°C, 2h<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min) →<br>Mahlvorgang → Pressen zu Tabletten →<br><u>Kalzinieren:</u><br><i>Temperaturregime a:</i> je 100 (50) °C bei<br>650-1300°C 2h<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 5°C/min);<br><i>Temperaturregime b:</i> je 100 °C bei 1000-<br>1200°C 16h<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 3 °C/min) |
| <b>II. Festkörperchemisches Verfahren</b>  |                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Festkörper-<br/>reaktion</b>            | <b>Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub></b><br><b>0 ≤ x ≤ 0,20</b>          | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub><br>(Hydrargillit) und<br>SiO <sub>2</sub> (amorph)                                                                                                                            | Homogenisierung von Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub><br>mit Diethylether im Achatmörser → Verdunsten<br>des Ethers (RT)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Vorkalzinieren bei 700 °C 4h (Aufheiz-,<br>Abkühlrate 2,5°C/min) → Mahlvorgang →<br>Pressen zu Tabletten → <u>Kalzinieren:</u>                                                                                                                                                                                                                 |

|       |                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                |                                                                                                                                                        |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|       |                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                       |                                | je 100 °C bei 800-1300 °C 4h<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 2 °C/min)                                                                                        |
| (SSR) | $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$<br>M = Cr, Mn, Fe<br>$0 \leq x \leq 0,20$<br>$0,05 \leq y \leq 0,10$ | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> ,<br>SiO <sub>2</sub><br>Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O/<br>Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O/<br>Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O | analog zu LiAlSiO <sub>4</sub> | analog zu LiAlSiO <sub>4</sub> ;<br>Kalzinieren:<br>je 100 °C bei 700-1300 °C 4h,<br>bei 1300 °C auch bis 1-5 Tagen<br>(Aufheiz-, Abkühlrate 2 °C/min) |

Tab. A1: Übersicht der Synthesen, die im Rahmen der Arbeit zur Herstellung von dotierten und undotierten  $\beta$ -Eukryptiten und Mischkristallphasen angewendet wurden.

Angaben in der Spalte "Zusammensetzung" beziehen sich auf nominelle Eduktzusammensetzung.

Zur ausführlichen Synthesebeschreibung siehe den Text (Absch. 3.1).

| Probe   | M/ x/ y*       | Synthese | T [°C]/<br>Dauer [h] | Produkt    | Zusammen-<br>setzung                                                         |
|---------|----------------|----------|----------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Eu11    | -/ 0/ -        | SGV1     | 1200/ 16*            | rein       | $\text{Li}_{0,99}\text{Al}_{0,98}\text{Si}_{0,98}\text{O}_4$                 |
| Eu21    | -/ 0/ -        | SGV2     | 1000/ 2              | rein       | –                                                                            |
| Eu22    | -/ 0/ -        | SGV2     | 1100/ 2              | rein       | $\text{Li}_{1,00}\text{Al}_{0,99}\text{Si}_{1,03}\text{O}_4$                 |
| Eu23    | -/ 0/ -        | SGV2     | 800/ 2               | nicht rein | –                                                                            |
| Eu31    | -/ 0/ -        | Citrat   | 1000/ 2              | rein       | –                                                                            |
| Eu32    | -/ 0/ -        | Citrat   | 1100/ 2              | rein       | $\text{Li}_{0,97}\text{Al}_{0,97}\text{Si}_{1,01}\text{O}_4$                 |
| Eu41    | -/ 0/ -        | SSR      | 1200/ 4              | rein       | –                                                                            |
| Eu42    | -/ 0/ -        | SSR      | 1300/ 4              | rein       | $\text{Li}_{0,99}\text{Al}_{1,02}\text{Si}_{0,98}\text{O}_4$                 |
| EM11    | -/ 0,05/ -     | SSR      | 1200/ 4              | rein       | $\text{Li}_{0,94}\text{Al}_{0,95}\text{Si}_{1,06}\text{O}_4$                 |
| EM21    | -/ 0,10/ -     | SSR      | 1200/ 4              | rein       | $\text{Li}_{0,92}\text{Al}_{0,90}\text{Si}_{1,12}\text{O}_4$                 |
| EM31    | -/ 0,20/ -     | SSR      | 1100/ 18             | nicht rein | $\text{Li}_{0,78}\text{Al}_{0,79}\text{Si}_{1,17}\text{O}_4$                 |
| EuCr25  | Cr/ 0/ 0,06    | SGV2     | 1100/ 120            | nicht rein | –                                                                            |
| EuCr26  | Cr/ 0/ 0,10    | SGV2     | 1100/ 144            | nicht rein | –                                                                            |
| EuCr33  | Cr/ 0/ 0,05    | Citrat   | 1100/ 72             | nicht rein | –                                                                            |
| EuCr57  | Cr/ 0/ 0,05    | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EuCr59  | Cr/ 0/ 0,05    | SSR      | 1300/ 48             | nicht rein | –                                                                            |
| EuCr71  | Cr/ 0/ 0,10    | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EuCr73  | Cr/ 0/ 0,10    | SSR      | 1300/ 72             | nicht rein | –                                                                            |
| EuFe51  | Fe/ 0/ 0,05    | SSR      | 1200/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn23  | Mn/ 0/ 0,05    | SGV2     | 1100/ 72             | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn24  | Mn/ 0/ 0,10    | SGV2     | 1100/ 120            | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn64  | Mn/ 0/ 0,05    | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn66  | Mn/ 0/ 0,05    | SSR      | 1300/ 48             | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn67  | Mn/ 0/ 0,05    | SSR      | 1300/ 120            | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn77  | Mn/ 0/ 0,10    | SSR      | 1100/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EuMn80  | Mn/ 0/ 0,10    | SSR      | 1300/ 72             | nicht rein | –                                                                            |
| EMCr88  | Cr/ 0,05/ 0,05 | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMCr106 | Cr/ 0,10/ 0,05 | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMCr107 | Cr/ 0,10/ 0,05 | SSR      | 1300/ 24             | nicht rein | –                                                                            |
| EMCr125 | Cr/ 0,20/ 0,05 | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMFe82  | Fe/ 0,05/ 0,05 | SSR      | 1200/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMFe100 | Fe/ 0,10/ 0,05 | SSR      | 1100/ 4              | rein       | $\text{Li}_{0,92}\text{Al}_{0,87}\text{Fe}_{0,05}\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$ |
| EMFe118 | Fe/ 0,20/ 0,05 | SSR      | 1100/ 4              | rein       | $\text{Li}_{0,80}\text{Al}_{0,76}\text{Fe}_{0,05}\text{Si}_{1,19}\text{O}_4$ |
| EMFe136 | Fe/ 0,20/ 0,10 | SSR      | 1100/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMMn92  | Mn/ 0,05/ 0,05 | SSR      | 1200/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMMn113 | Mn/ 0,10/ 0,05 | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |
| EMMn132 | Mn/ 0,20/ 0,05 | SSR      | 1300/ 4              | nicht rein | –                                                                            |

Tab. A2: Übersicht der Präparate, die im Text mit einem Kürzel angegeben werden.  
 Spalte "M/ x/ y\*": Dotierungskation/ x-Wert in  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ / nominaler y-Wert in  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ ;  
 Spalte "T/ Dauer": Kalzinierungstemperatur/ Haltezeit bei dieser Temperatur;  
 Spalte "Produkt": quantitative Produktzusammensetzung in Bezug auf die Zielphase, deren Zusammensetzung der Angaben der zweiten Spalte entsprechen soll;  
 Spalte "Zusammensetzung": Daten der Elementanalyse (AAS, ICP-OES; s. Abschn. 3.2.1.1).

\* Temperaturregime *b*.

## B Kristallstrukturdaten und Daten der Beugungsmethoden

### B-I Kristallstrukturdaten von dotiertem und undotiertem $\beta$ -Eukryptit und seinem Mischkristall aus der Literatur und dieser Arbeit

| Atom | Wyckoff Pos. | x         | y         | z         | Besetzung |
|------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Li1  | 3 b          | 0         | 0         | 0,5       | 1         |
| Li2  | 3 c          | 0,5       | 0         | 0         | 1         |
| Li3  | 6 f          | 0,5       | 0         | 0,3271(7) | 1         |
| Si1  | 6 g          | 0,2481(4) | 0         | 0         | 1         |
| Si2  | 6 i          | 0,2480(2) | 0,4960(4) | 0         | 1         |
| Al1  | 6 h          | 0,2510(5) | 0         | 0,5       | 1         |
| Al2  | 6 j          | 0,2517(3) | 0,5034(6) | 0,5       | 1         |
| O1   | 12 k         | 0,1120(3) | 0,1985(3) | 0,2421(2) | 1         |
| O2   | 12 k         | 0,0969(3) | 0,6983(2) | 0,2603(2) | 1         |
| O3   | 12 k         | 0,6008(3) | 0,7073(2) | 0,2623(2) | 1         |
| O4   | 12 k         | 0,6098(2) | 0,2010(3) | 0,2506(3) | 1         |

Gitterparameter:  $a = 10,502(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 11,185(5) \text{ \AA}$

Tab. B1: Strukturparameter des  $\beta$ -Eukryptits vom Typ III, Raumgruppe  $P6_22$  [ICSD, #32595].

| Atom | Wyckoff Pos. | x          | y          | z         | Besetzung |
|------|--------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Li   | 3 a          | 0          | 0          | 0         | 1         |
| Al   | 3 d          | 0,5        | 0          | 0,5       | 1         |
| Si   | 3 c          | 0,5        | 0          | 0         | 1         |
| O    | 12 k         | 0,2105(15) | 0,4046(13) | 0,7456(4) | 1         |

Gitterparameter:  $a = 5,269(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 11,105(5) \text{ \AA}$

Tab. B2: Strukturparameter der Hochtemperaturphase des  $\beta$ -Eukryptits ( $\sim$ Typ II), Raumgruppe  $P6_22$  [ICSD, #22014].

| Atom  | Wyckoff Pos. | x         | y         | z   | Besetzung |
|-------|--------------|-----------|-----------|-----|-----------|
| Li    | 3 a          | 0         | 0         | 0   | 1         |
| Si/Al | 3 c          | 0,5       | 0         | 0   | 1         |
| O     | 6 j          | 0,2011(2) | 0,4022(3) | 0,5 | 1         |

Gitterparameter:  $a = 5,25102(7) \text{ \AA}$ ;  $c = 5,49456(14) \text{ \AA}$

Tab. B3: Strukturparameter des  $\beta$ -Eukryptits vom Typ I, Raumgruppe  $P6_22$  [XHY99].

| Atom | Wyckoff Pos. | x         | y          | z   | Besetzung |
|------|--------------|-----------|------------|-----|-----------|
| Li   | 3 a          | 0         | 0          | 0   | 0,382     |
| Al   | 3 c          | 0,5       | 0          | 0   | 0,44      |
| Si   | 3 c          | 0,5       | 0          | 0   | 0,56      |
| O    | 6 j          | 0,2041(5) | 0,4082(10) | 0,5 | 1         |

Gitterparameter:  $a = 5,238(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 5,472(1) \text{ \AA}$

Tab. B4: Strukturparameter vom  $\beta$ -Li<sub>0,8</sub>Al<sub>0,8</sub>Si<sub>1,2</sub>O<sub>4</sub>-Mischkristall, Raumgruppe  $P6_22$  [ICSD, #24896].

**$\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, Probe Eu21 (SGV2-Methode, 1000 °C 2h):**

| Atom                                             | x          | y          | z          | Besetzung |
|--------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------|
| Li1                                              | 0          | 0          | 0,5        | 1         |
| Li2                                              | 0,5        | 0          | 0          | 1         |
| Li3                                              | 0,5        | 0          | 0,3305(64) | 1         |
| Si1                                              | 0,2490(20) | 0          | 0          | 1         |
| Si2                                              | 0,2491(16) | 0,4983(33) | 0          | 1         |
| Al1                                              | 0,2502(19) | 0          | 0,5        | 1         |
| Al2                                              | 0,2507(17) | 0,5013(34) | 0,5        | 1         |
| O1                                               | 0,1169(19) | 0,2025(29) | 0,2425(10) | 1         |
| O2                                               | 0,0941(19) | 0,7002(23) | 0,2649(15) | 1         |
| O3                                               | 0,6032(26) | 0,7036(25) | 0,2557(16) | 1         |
| O4                                               | 0,6092(24) | 0,2010(36) | 0,2472(11) | 1         |
| R <sub>wp</sub> = 14,47; R <sub>exp</sub> = 9,03 |            |            |            |           |

 **$\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, Probe Eu11 (SGV1-Methode, 1200 °C 16h):**

| Atom                                             | x           | y          | z           | Besetzung |
|--------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|-----------|
| Li1                                              | 0           | 0          | 0,5         | 1         |
| Li2                                              | 0,5         | 0          | 0           | 1         |
| Li3                                              | 0,5         | 0          | 0,3296(36)  | 1         |
| Si1                                              | 0,2483(10)  | 0          | 0           | 1         |
| Si2                                              | 0,24858(79) | 0,4972(16) | 0           | 1         |
| Al1                                              | 0,2507(11)  | 0          | 0,5         | 1         |
| Al2                                              | 0,25082(80) | 0,5016(16) | 0,5         | 1         |
| O1                                               | 0,1169(12)  | 0,2037(17) | 0,24330(54) | 1         |
| O2                                               | 0,1029(13)  | 0,7007(13) | 0,25834(85) | 1         |
| O3                                               | 0,5979(12)  | 0,7076(12) | 0,26927(74) | 1         |
| O4                                               | 0,6126(13)  | 0,2038(19) | 0,24911(60) | 1         |
| R <sub>wp</sub> = 11,42; R <sub>exp</sub> = 6,94 |             |            |             |           |

 **$\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, Probe Eu41 (SSR, 1200 °C 4h):**

| Atom                                             | x           | y          | z           | Besetzung |
|--------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|-----------|
| Li1                                              | 0           | 0          | 0,5         | 1         |
| Li2                                              | 0,5         | 0          | 0           | 1         |
| Li3                                              | 0,5         | 0          | 0,3300(52)  | 1         |
| Si1                                              | 0,2478(14)  | 0          | 0           | 1         |
| Si2                                              | 0,24794(97) | 0,4959(19) | 0           | 1         |
| Al1                                              | 0,2518(14)  | 0          | 0,5         | 1         |
| Al2                                              | 0,2506(10)  | 0,5012(21) | 0,5         | 1         |
| O1                                               | 0,1182(17)  | 0,2048(24) | 0,24310(85) | 1         |
| O2                                               | 0,1032(18)  | 0,7002(18) | 0,2598(14)  | 1         |
| O3                                               | 0,5964(16)  | 0,7077(18) | 0,2686(13)  | 1         |
| O4                                               | 0,6148(19)  | 0,2051(28) | 0,24862(93) | 1         |
| R <sub>wp</sub> = 11,23; R <sub>exp</sub> = 7,54 |             |            |             |           |

 **$\beta$ -Li<sub>0,8</sub>Al<sub>0,8</sub>Si<sub>1,2</sub>O<sub>4</sub>, Probe EM31 (SSR, 1100 °C 18h):**

| Atom                                             | Np | x           | y           | z   | Besetzung |
|--------------------------------------------------|----|-------------|-------------|-----|-----------|
| Li                                               | 3  | 0           | 0           | 0   | 0,382     |
| Al                                               | 3  | 0,5         | 0           | 0   | 0,44      |
| Si                                               | 3  | 0,5         | 0           | 0   | 0,56      |
| O                                                | 6  | 0,20688(27) | 0,41376(54) | 0,5 | 1         |
| R <sub>wp</sub> = 12,33; R <sub>exp</sub> = 9,02 |    |             |             |     |           |

Tab. B5.1: Strukturparameter von in dieser Arbeit über die Sol-Gel-Methoden oder SSR hergestellten  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> Typ III und  $\beta$ -Li<sub>0,8</sub>Al<sub>0,8</sub>Si<sub>1,2</sub>O<sub>4</sub> (Rietveld-Verfeinerung).

**Probe EuMn23:**

| Atom                                                 | x          | y          | z          | Besetzung |
|------------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------|
| Li1                                                  | 0          | 0          | 0,5        | 1         |
| Li2                                                  | 0,5        | 0          | 0          | 1         |
| Li3                                                  | 0,5        | 0          | 0,3030(43) | 1         |
| Si1                                                  | 0,2478(24) | 0          | 0          | 1         |
| Si2                                                  | 0,2493(18) | 0,4986(37) | 0          | 1         |
| Al1                                                  | 0,2514(26) | 0          | 0,5        | 0,952(14) |
| Mn1                                                  | "          | "          | "          | 0,048     |
| Al2                                                  | 0,2517(17) | 0,5035(34) | 0,5        | 0,952(14) |
| Mn2                                                  | "          | "          | "          | 0,048     |
| O1                                                   | 0,1217(28) | 0,2055(43) | 0,2406(11) | 1         |
| O2                                                   | 0,1020(33) | 0,7032(28) | 0,2622(22) | 1         |
| O3                                                   | 0,5988(30) | 0,7076(27) | 0,2693(19) | 1         |
| O4                                                   | 0,6138(32) | 0,2032(49) | 0,2469(12) | 1         |
| $R_{wp} = 15,03; R_{exp} = 10,42; R_{Bragg} = 12,25$ |            |            |            |           |

**Probe EuMn24:**

| Atom                                                | x          | y          | z          | Besetzung |
|-----------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------|
| Li1                                                 | 0          | 0          | 0,5        | 1         |
| Li2                                                 | 0,5        | 0          | 0          | 1         |
| Li3                                                 | 0,5        | 0          | 0,2950(58) | 1         |
| Si1                                                 | 0,2497(29) | 0          | 0          | 1         |
| Si2                                                 | 0,2500(18) | 0,5000(36) | 0          | 1         |
| Al1                                                 | 0,2505(29) | 0          | 0,5        | 0,913(20) |
| Mn1                                                 | "          | "          | "          | 0,087     |
| Al2                                                 | 0,2519(16) | 0,5037(32) | 0,5        | 0,913(20) |
| Mn2                                                 | "          | "          | "          | 0,087     |
| O1                                                  | 0,1321(27) | 0,2072(42) | 0,2310(19) | 1         |
| O2                                                  | 0,1043(41) | 0,7066(31) | 0,2633(27) | 1         |
| O3                                                  | 0,6050(43) | 0,7035(38) | 0,2518(31) | 1         |
| O4                                                  | 0,6153(33) | 0,2033(47) | 0,2427(21) | 1         |
| $R_{wp} = 11,62; R_{exp} = 10,05; R_{Bragg} = 7,13$ |            |            |            |           |

**Probe EuCr25:**

| Atom                                                 | x          | y          | z          | Besetzung |
|------------------------------------------------------|------------|------------|------------|-----------|
| Li1                                                  | 0          | 0          | 0,5        | 1         |
| Li2                                                  | 0,5        | 0          | 0          | 1         |
| Li3                                                  | 0,5        | 0          | 0,3391(39) | 1         |
| Si1                                                  | 0,2496(29) | 0          | 0          | 1         |
| Si2                                                  | 0,2501(16) | 0,5002(33) | 0          | 1         |
| Al1                                                  | 0,2494(27) | 0          | 0,5        | 0,904(19) |
| Cr1                                                  | "          | "          | "          | 0,096     |
| Al2                                                  | 0,2513(15) | 0,5026(31) | 0,5        | 0,904(19) |
| Cr2                                                  | "          | "          | "          | 0,096     |
| O1                                                   | 0,1216(27) | 0,2052(40) | 0,2439(13) | 1         |
| O2                                                   | 0,0987(27) | 0,7047(29) | 0,2686(23) | 1         |
| O3                                                   | 0,6053(36) | 0,7065(32) | 0,2609(25) | 1         |
| O4                                                   | 0,6146(32) | 0,2038(44) | 0,2454(14) | 1         |
| $R_{wp} = 16,40; R_{exp} = 12,37; R_{Bragg} = 12,99$ |            |            |            |           |

Tab. B5.2: Strukturparameter von in dieser Arbeit über die SGV2-Methode hergestelltem Mn-/Cr-dotierten  $\beta$ -Eukryptit (Proben EuMn23, EuMn24 und EuCr25;  $\beta$ -Fraktion) (Rietveld-Verfeinerung).

## B-II XRPD-Aufnahmen von dotiertem und undotiertem $\beta$ -Eukryptit und seinen Mischkristallen

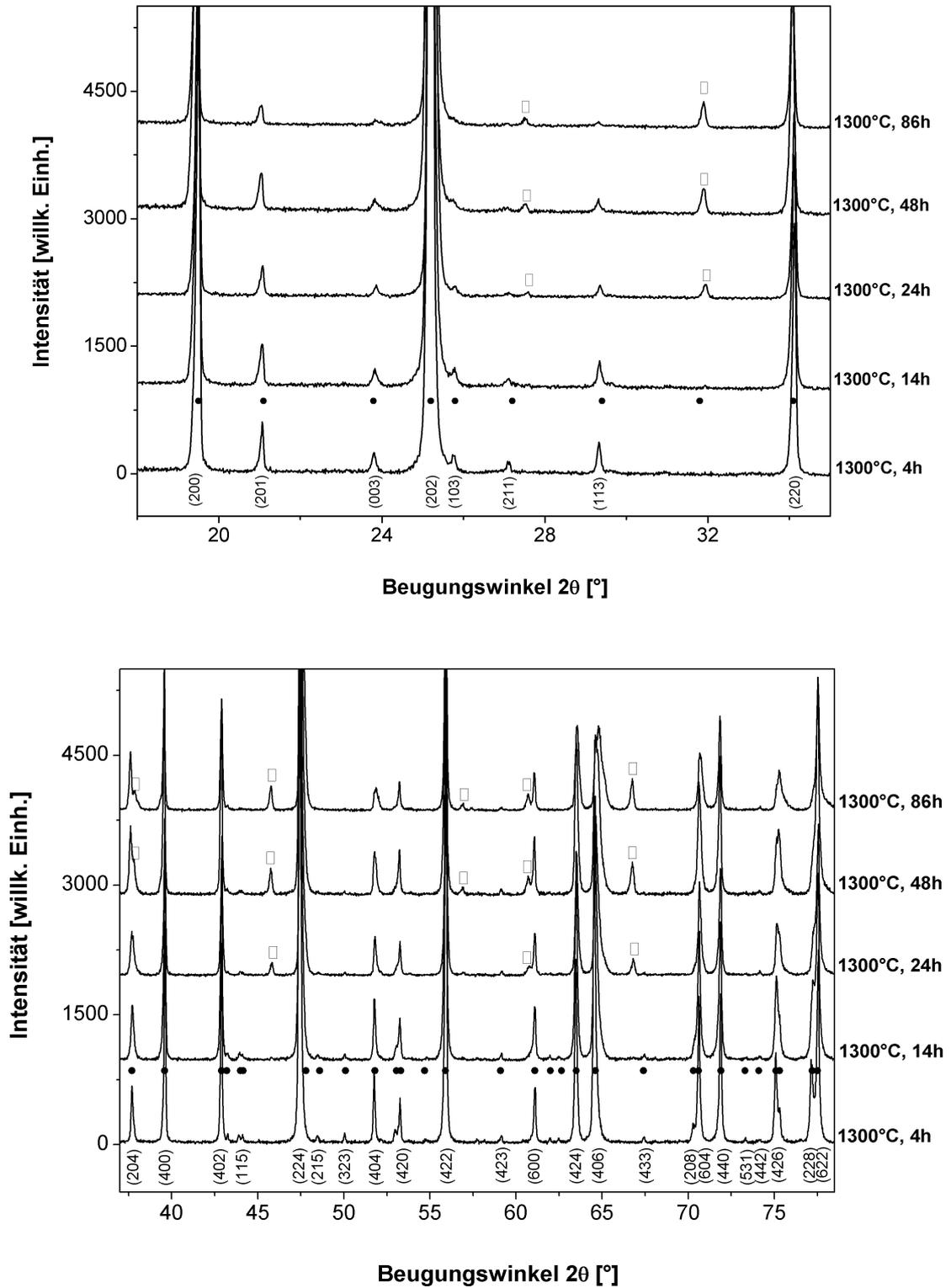


Abb. B1:  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> bei unterschiedlicher Temperdauer bei 1300 °C (Startprobe Eu42). Messzeit am D-5000 12 Stunden.

(•):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (□): LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

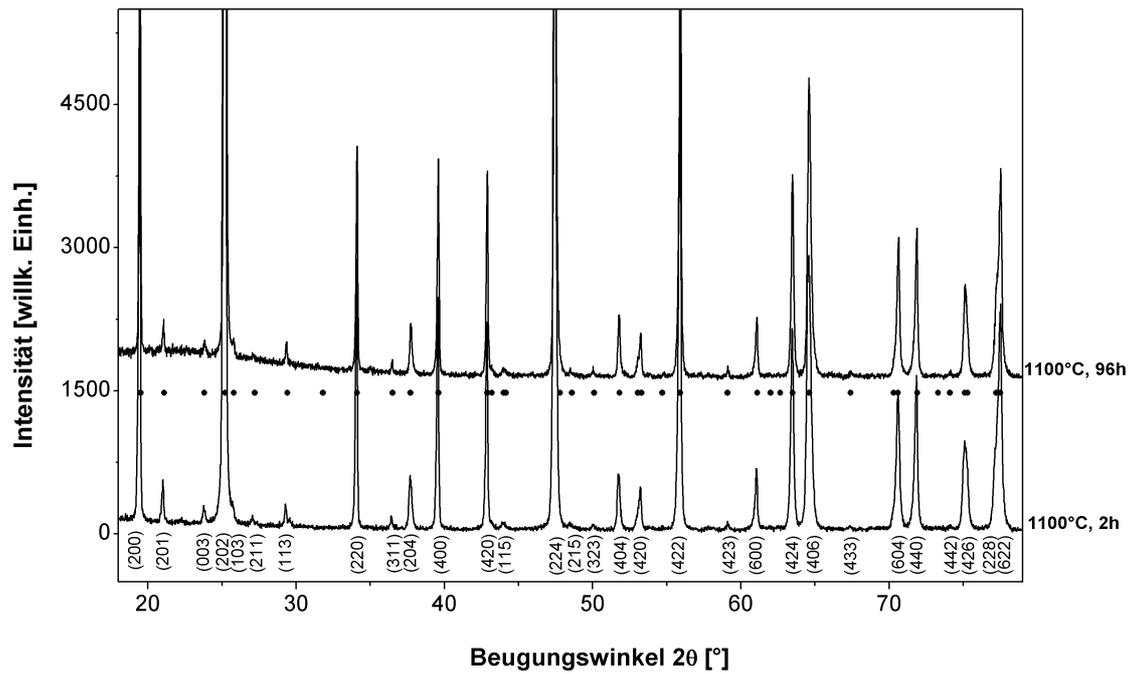


Abb. B2:  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub> bei unterschiedlicher Temperdauer bei 1100 °C (Startprobe Eu22). Messzeit am D-5000 2 Stunden; (●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>.

Der Untergrundanstieg in einem Bereich von 20 - 30  $2\theta$ , die man bei dem oberen Diffraktogramm sieht, beruht auf amorpher Streuung am Glasprobenträger.

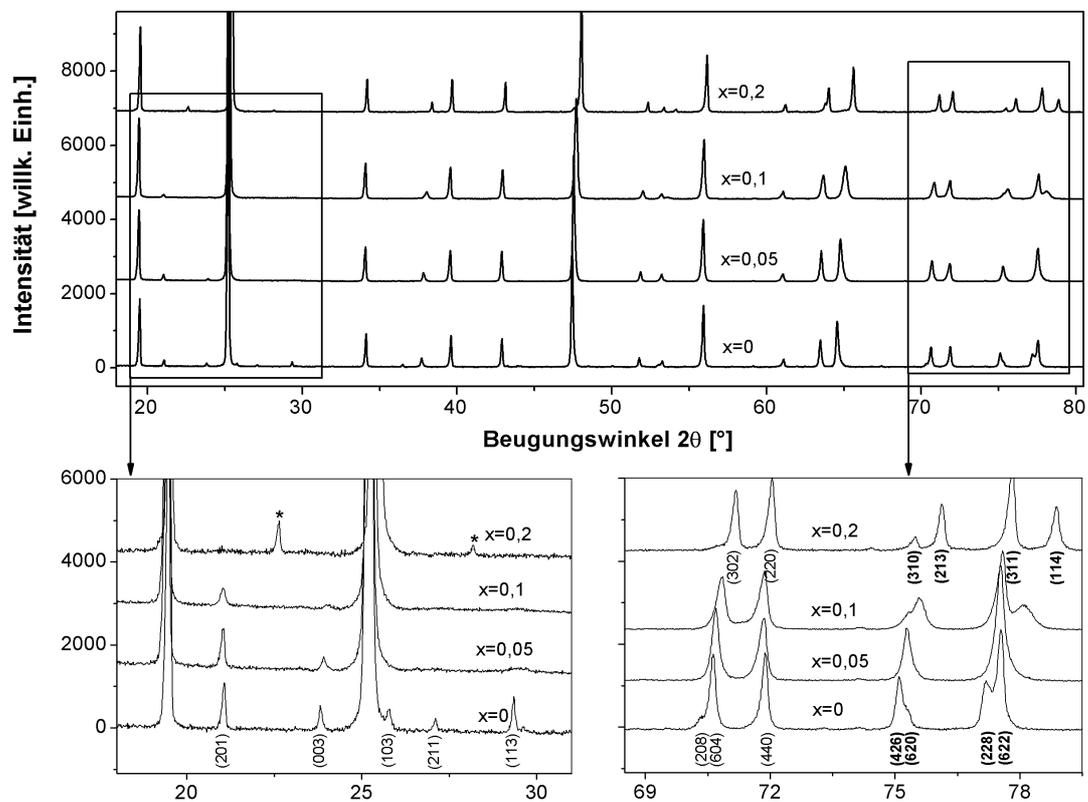


Abb. B3:  $\beta$ -Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub> für  $0 \leq x \leq 0,20$  (von unten nach: Eu41-, EM11-, EM21- und EM31-Probe). Messzeit am D-5000 12 Stunden; (+):  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

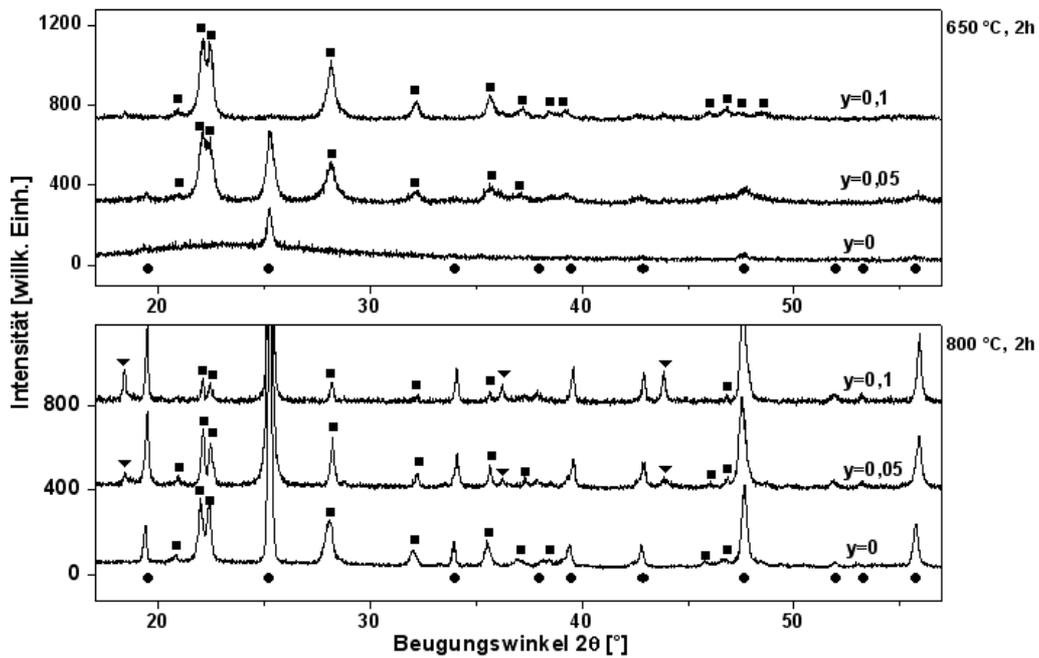


Abb. B4: Cr-dotierte  $\beta$ -LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>-Xerogele ( $0 \leq y \leq 0,10$ ) je nach  $T_{\text{Kalz}}$ ; SGV2-Methode. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (■):  $\gamma$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (▼): LiCrO<sub>2</sub>

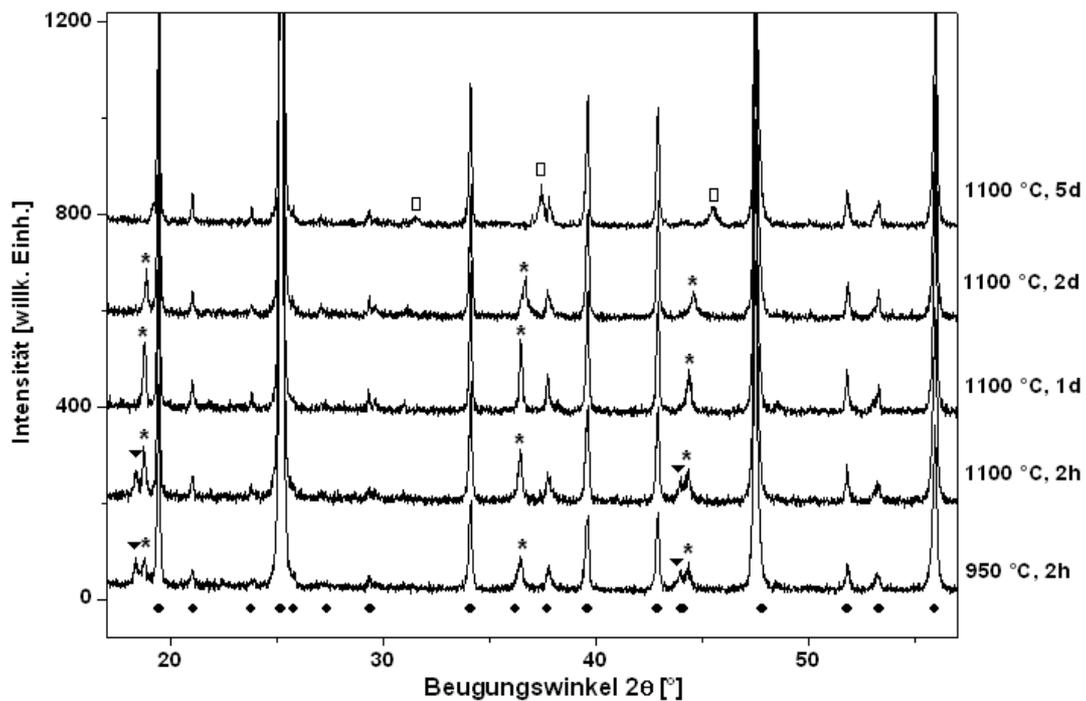


Abb. B5: Cr-dotierte  $\beta$ -LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>-Präparate ( $y = 0,06$ ) je nach  $T_{\text{Kalz}}$  und Behandlungsdauer; SGV2-Methode. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (▼): LiCrO<sub>2</sub>, (\*): Li(Al,Cr)<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, (□): LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

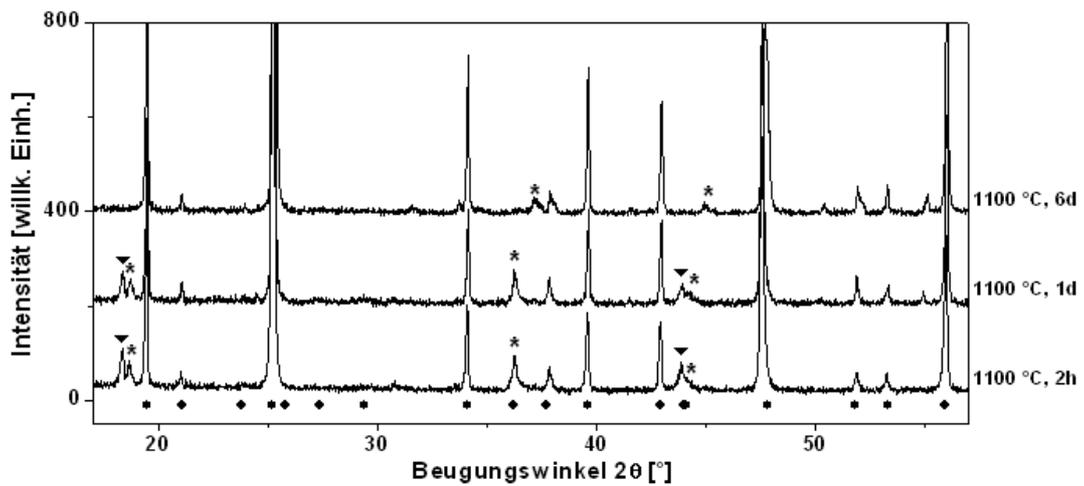


Abb. B6: Cr-dotierte  $\beta$ -LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>-Präparate ( $y = 0,10$ ) je nach der Behandlungsdauer bei 1100 °C; SGV2-Methode. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (▼): LiCrO<sub>2</sub>, (\*): Li(Al,Cr)<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

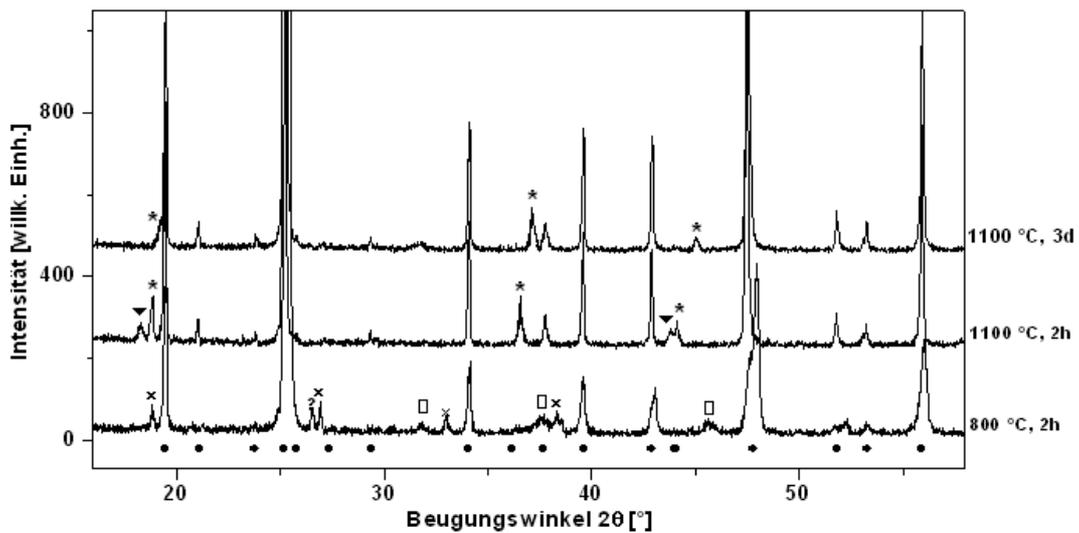


Abb. B7: Cr-dotierte  $\beta$ -LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>-Präparate ( $y = 0,05$ ) je nach  $T_{\text{Kalz}}$  und Behandlungsdauer; Citrat-Methode. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (▼): LiCrO<sub>2</sub>, (\*): Li(Al,Cr)<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, (□): LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

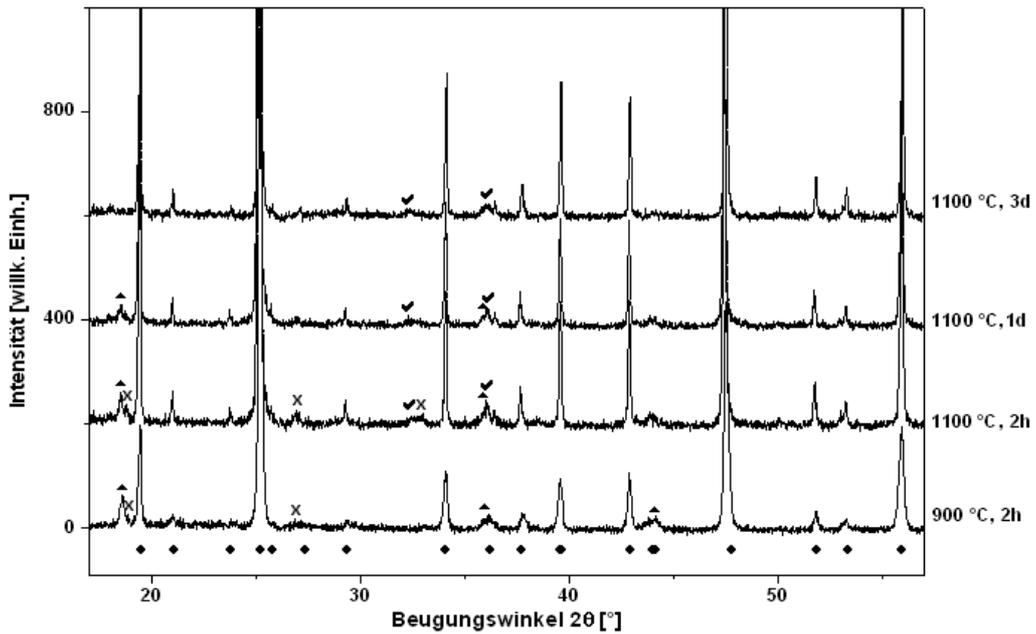


Abb. B8: Mn-dotierte  $\beta$ -LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>-Präparate (y = 0,05) je nach  $T_{\text{Kalz}}$  und Behandlungsdauer; SGV2-Methode. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (▲): LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (x): LiSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▼): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

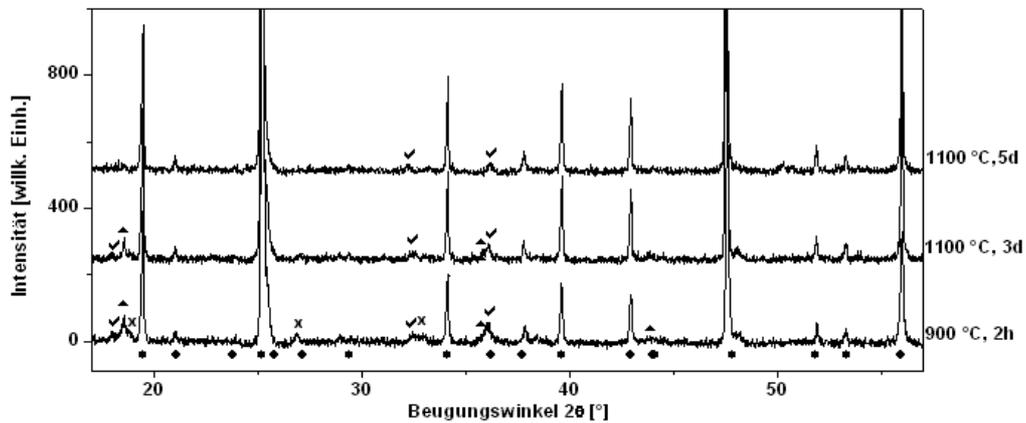


Abb. B9: Mn-dotierte  $\beta$ -LiAl<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>SiO<sub>4</sub>-Präparate (y = 0,10) je nach  $T_{\text{Kalz}}$  und Behandlungsdauer; SGV2-Methode. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO<sub>4</sub>, (▲): LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (x): LiSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (▼): Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

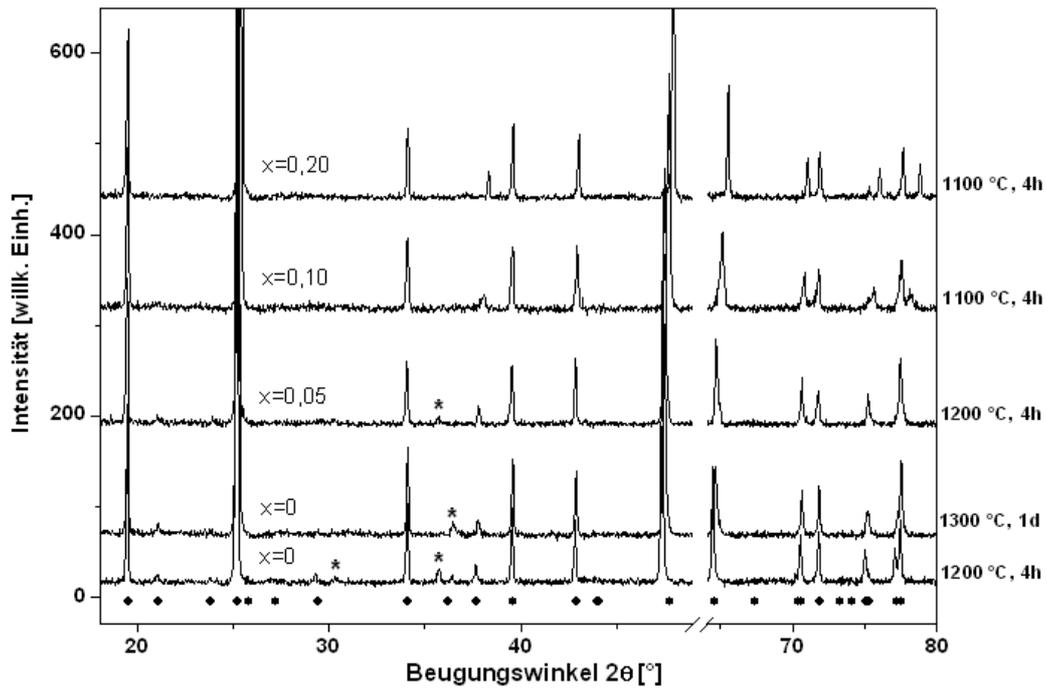


Abb. B10: Fe-dotierte  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Präparate ( $y = 0,05$  und  $0 \leq x \leq 0,20$ ) je nach  $T_{\text{Kalz}}$  und Behandlungsdauer; Festkörperreaktion. Messzeit am D-5000 2 Stunden.  
 (●):  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ , (\*):  $\text{Li}(\text{Al,Fe})_5\text{O}_8$

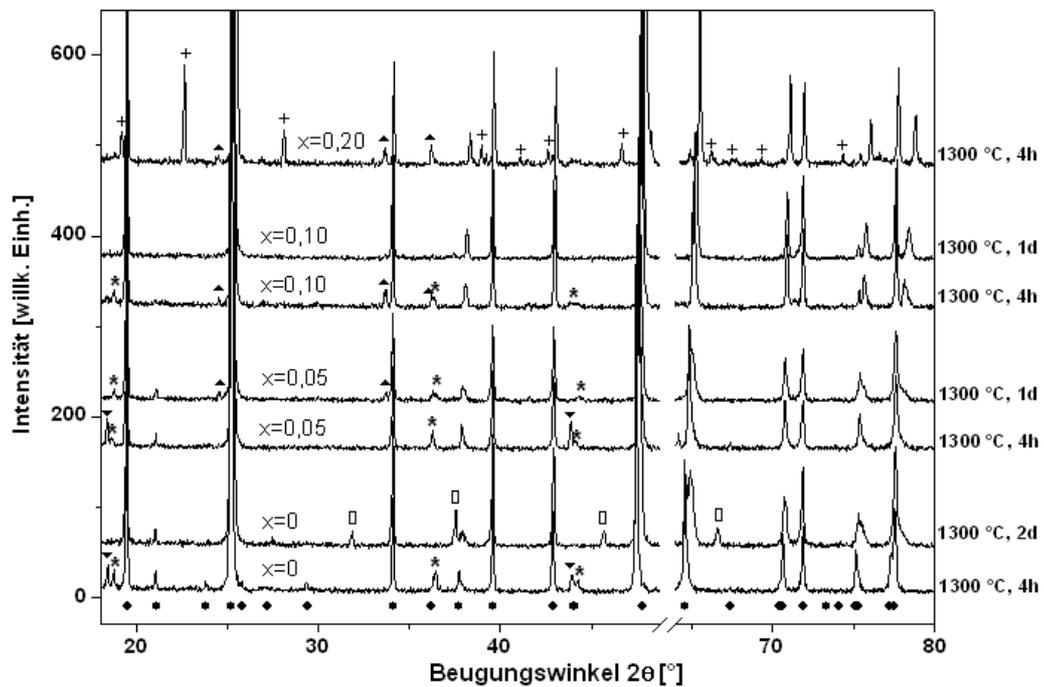


Abb. B11: Cr-dotierte  $\beta\text{-Li}_{1-x}\text{Al}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$ -Präparate ( $y = 0,05$  und  $0 \leq x \leq 0,20$ ) je nach der Behandlungsdauer bei 1300 °C; Festkörperreaktion. Messzeit am D-5000 2 Stunden.  
 (●):  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ , (□):  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , (▼):  $\text{LiCrO}_2$ , (\*):  $\text{Li}(\text{Al,Cr})_5\text{O}_8$ , (▲):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (+):  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$

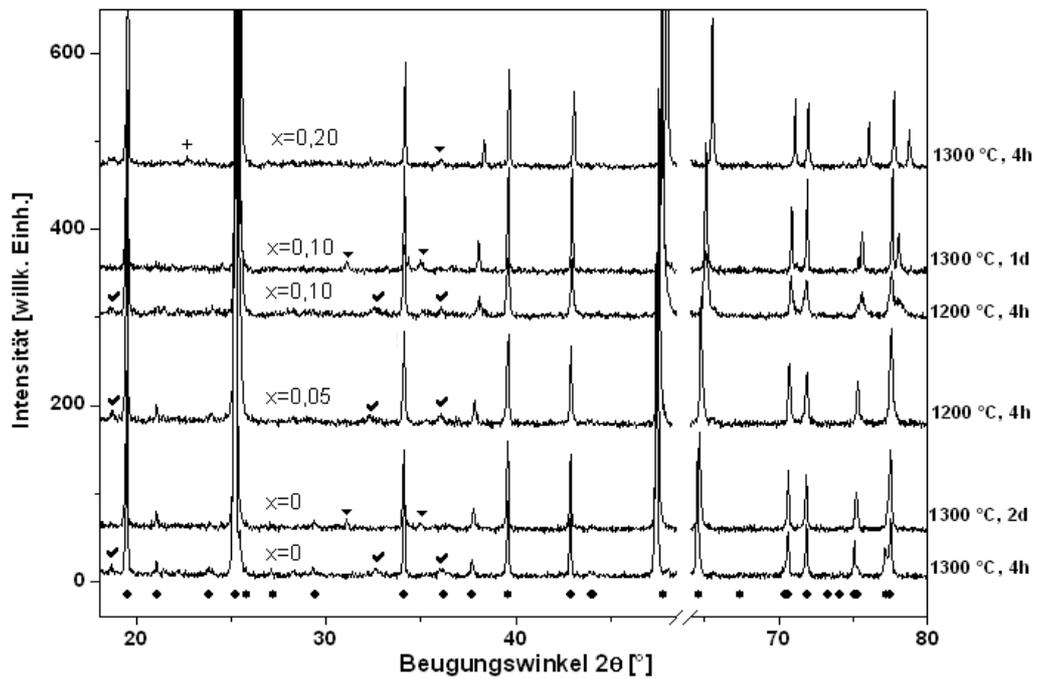


Abb. B12: Mn-dotierte  $\beta$ -Li $_{1-x}$ Al $_{1-x-y}$ M $_y$ Si $_{1+x}$ O $_4$ -Präparate ( $y = 0,05$  und  $0 \leq x \leq 0,10$ ) je nach  $T_{\text{Kalz}}$  und Behandlungsdauer; Festkörperreaktion. Messzeit am D-5000 2 Stunden.

(●):  $\beta$ -LiAlSiO $_4$ , (✓): Mn $_3$ O $_4$ , (▼): Mn $_2$ SiO $_4$ , (+):  $\beta$ -LiAlSi $_2$ O $_6$

**B-III Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen: XRPD bei Raumtemperatur**

| Method    | T [°C] /<br>Dauer [h] | a [Å]     | c [Å]     | V [Å <sup>3</sup> ] |
|-----------|-----------------------|-----------|-----------|---------------------|
| A1-Acetat | 800 /2                | 5,151(1)  | 5,439(2)  | 124,9(3)            |
|           | 1000 /2               | 5,2146(3) | 5,4604(3) | 128,70(7)           |
|           | 1300 /2               | 5,210(1)  | 5,454(2)  | 128,2(2)            |
| A2-Acetat | 800 /2                | 5,156(1)  | 5,451(1)  | 125,5(2)            |
|           | 1000 /2               | 5,2245(3) | 5,4645(7) | 129,2(1)            |
|           | 1100 /2               | 5,2346(8) | 5,4711(5) | 129,8(1)            |
|           | 1200 /16*             | 5,2141(7) | 5,463(1)  | 128,6(1)            |

Tab. B6: Metrische Parameter der  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>-Mischkristallphase (hexagonal, P6<sub>2</sub>22) in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung, Acetat-Route.

\* Temperaturregime *b*; andere Proben: Temperaturregime *a*.

| x    | Probe | T [°C] /<br>Dauer [h] | a (B, B',<br>B'', B''') [Å]                          | c (B, B',<br>B'', B''') [Å]                       | c/a                              | B:B':(B'':B''') |
|------|-------|-----------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| 0    | Eu41  | 1200/4                | 10,5021(2)<br>10,5258(9)*                            | 11,1961(4)<br>11,122(2)                           | 1,066<br>1,057                   | 1:0,1           |
| 0    | Eu42  | 1300/4                | 10,5026(2)<br>10,523(1)*                             | 11,1922(4)<br>11,118(2)                           | 1,066<br>1,057                   | 1:0,1           |
| 0    | Eu43  | 1300/14               | 10,5028(2)<br>10,5150(8)*                            | 11,1874(4)<br>11,1245(1)                          | 1,065<br>1,058                   | 1:0,2           |
| 0    | Eu44  | 1300/24               | 10,5013(4)<br>10,506(1)*<br>10,502(1)*               | 11,1811(5)<br>11,132(1)<br>11,068(2)              | 1,065<br>1,060<br>1,054          | 1:0,5:0,3       |
| 0    | Eu45  | 1300/48               | 10,5012(6)<br>10,5026(8)*<br>10,507(2)*              | 11,1798(7)<br>11,130(1)<br>11,069(2)              | 1,065<br>1,060<br>1,054          | 1:0,9:0,4       |
| 0    | Eu46  | 1300/86               | 10,4999(8)<br>10,5030(8)*<br>10,502(1)*<br>10,507(1) | 11,173(1)<br>11,123(1)<br>11,071(1)<br>11,016(2)* | 1,064<br>1,059<br>1,054<br>1,048 | 0,9:1:0,7:0,3   |
| 0,05 | EM11  | 1200/4                | 10,5001(3)*<br>10,5273(7)*                           | 11,1267(4)<br>11,050(1)                           | 1,060<br>1,050                   | 1:0,1           |
| 0,10 | EM21  | 1200/4                | 10,5018(3)*<br>10,500(2)*                            | 11,0413(5)<br>11,107(3)                           | 1,051<br>1,058                   | 1:0,1           |
| 0,10 | EM22  | 1300/4                | 10,5010(3)*<br>10,506(1)*                            | 11,0439(5)<br>11,115(2)                           | 1,052<br>1,058                   | 1:0,1           |
| 0,10 | EM23  | 1300/24               | 10,5002(6)*<br>10,4986(5)*                           | 11,0328(7)<br>11,0067(7)                          | 1,051<br>1,054                   | 1:0,9           |
| 0,20 | EM31  | 1100/18               | 10,4822(2)*                                          | 10,9440(4)*                                       | 1,044                            | –               |

Tab. B7: Gitterkonstanten der verfeinerten Fraktionen von  $\beta$ -Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub>, 0 ≤ x ≤ 0,20, und deren relativer Gewichtsanteil je nach der Temperaturbehandlung; Festkörperreaktion.

**Fettdruck:** röntgenographisch phasenrein (zur quantitativen Phasenzusammensetzung im Falle x = 0 siehe den Text, Absch. 4.3.2; im Falle x > 0 - siehe den Anhang, Tab. B8);

\* zum Vergleich sind die Gitterkonstanten, die eine ungeordnete Atomverteilung beschreiben, verdoppelt (2a<sub>d</sub>, 2c<sub>d</sub>).

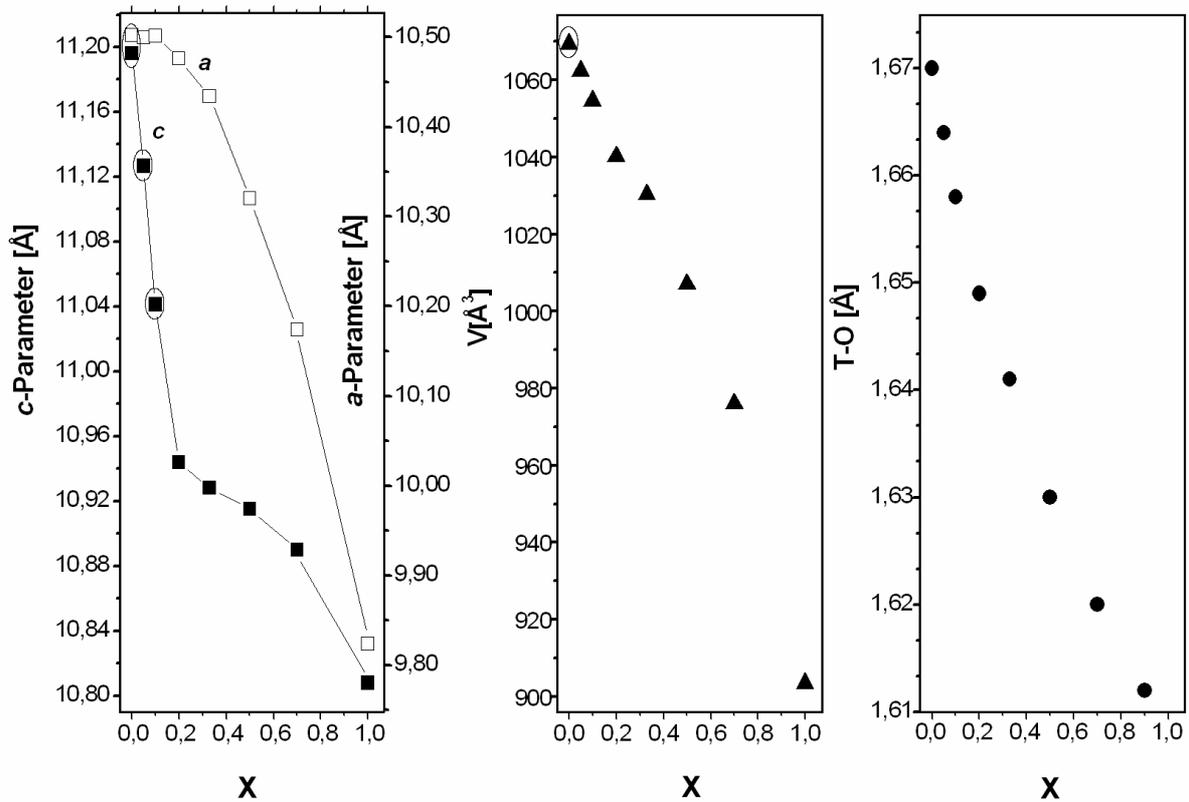


Abb. B13: Metrische Parameter ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ) und über alle Tetraeder gemittelte Atomabstände T-O (T = Al, Si) von  $\beta$ -Li $_{1-x}$ Al $_{1-x}$ Si $_{1+x}$ O $_4$  mit  $0 \leq x \leq 1,0$ .

Im Bereich  $0 < x \leq 0,20$  erfolgte die Bestimmung der Zusammensetzung nach der  $c$ -Gitterkonstante; im Bereich  $0,20 < x < 0,70$  nach der  $a$ - und  $c$ -Gitterkonstante.

Die nicht mit einem Oval markierten Gitterkonstanten sind verdoppelt, dementsprechend gilt für das Zellvolumen  $4(8)V$ .

Die dargestellten Daten beziehen sich je nach  $x$  auf:

$0 \leq x < 0,20$ : diese Arbeit;

$x = 0,20$ ;  $x = 0,33$ : [Li70] [Li68];

$0,5 \leq x \leq 1,0$ : [XHB00]

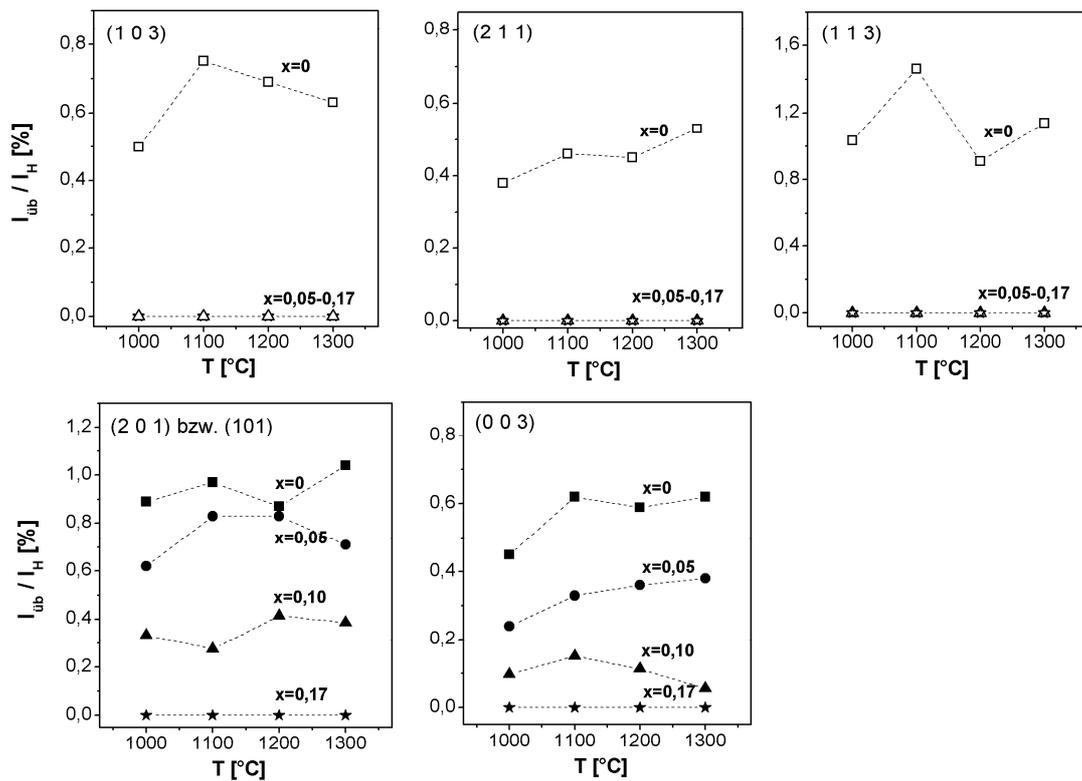


Abb. B14: Intensität der Überstrukturreflexe von  $\beta\text{-Li}_{(1-x)}\text{Al}_{(1-x)}\text{Si}_{(1+x)}\text{O}_4$  mit  $0 \leq x \leq 0,20$  in Abhängigkeit von  $T_{\text{Kalz}}$ ; Festkörperreaktion.

oben:  $a$ - und unten  $c$ -Überstrukturreflexe;

$I_{ub}$ : Intensität der Überstrukturreflexe,  $I_H$ : Intensität des Hauptreflexes (2 0 2).

| M/ x/ y*            | Probe  | T [°C]/<br>Dauer [h] | Phase                                                                         | Gehalt<br>[Gew. %]          | M/ x/ y*            | Probe   | T [°C]/<br>Dauer [h] | Phase                                                                                                                     | Gehalt<br>[Gew. %]                    |
|---------------------|--------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------|---------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>-/0,05/-</b>     |        | 1100/ 4              | β-LAS<br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> | 98,8(6)<br>0,4(1)<br>0,8(1) | <b>-/0,20/-</b>     |         | 1100/ 4              | β-LAS<br>β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                         | 95,7(3)<br>2,6(2)<br>1,7(2)           |
|                     | EM11   | 1200/ 4              | β-LAS                                                                         | 100                         |                     | EM31    | 1100/ 18             | β-LAS<br>β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                                                             | 98,1(3)<br>1,9(2)                     |
| <b>-/0,10/-</b>     |        | 1100/ 4              | β-LAS<br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                     | 98,8(5)<br>1,2(2)           |                     |         | 1200/ 4              | β-LAS<br>β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                                                             | 92,8(3)<br>7,2(3)                     |
|                     | EM21   | 1200/ 4              | β-LAS                                                                         | 100                         |                     |         | 1300/ 4              | β-LAS<br>β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                                                             | 80,6(3)<br>19,4(3)                    |
|                     |        | 1300/ 4              | β-LAS                                                                         | 100                         |                     | X       |                      |                                                                                                                           |                                       |
|                     |        | 1300/ 24             | β-LAS<br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                     | 98,4(7)<br>1,6(1)           |                     |         |                      |                                                                                                                           |                                       |
| <b>Fe/0,05/0,05</b> |        | 1100/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                 | 98,3(7)<br>1,7(1)           | <b>Fe/0,10/0,05</b> |         | 1000/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                                                             | 99,5(4)<br>0,5(1)                     |
|                     | EuFe51 | 1200/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                 | 98,4(6)<br>1,6(1)           |                     | EMFe100 | 1100/ 4              | β-LA(Fe)S                                                                                                                 | 100                                   |
|                     |        | 1300/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                 | 98,4(4)<br>1,6(1)           | <b>Fe/0,20/0,05</b> |         | 1000/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                                                             | 97,6(4)<br>2,4(1)                     |
|                     |        | 1300/ 48             | β-LA(Fe)S<br>Li(Al,Fe) <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                            | 95,2(4)<br>4,8(2)           |                     | EMFe118 | 1100/ 4              | β-LA(Fe)S                                                                                                                 | 100                                   |
| <b>Fe/0,05/0,05</b> |        | 1100/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                 | 99,0(7)<br>1,0(1)           | <b>Fe/0,20/0,10</b> |         | 1000/ 4              | β-LA(Fe)S<br>β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> | 89,3(6)<br>5,0(3)<br>2,5(2)<br>3,2(3) |
|                     | EMFe82 | 1200/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                 | 99,1(7)<br>0,9(1)           |                     | EMFe136 | 1100/ 4              | β-LA(Fe)S<br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                                                             | 96,0(4)<br>4,0(2)                     |
|                     |        | 1300/ 48             | β-LA(Fe)S<br>Li(Al,Fe) <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                            | 96,8(5)<br>3,2(2)           |                     |         | 1300/ 4              | β-LAS<br>β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                         | 85,0(3)<br>9,7(5)<br>5,3(3)           |
|                     | X      |                      |                                                                               |                             |                     |         |                      |                                                                                                                           |                                       |
| <b>Cr/0/0,05</b>    |        | 1200/ 4              | β-LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>      | 94,8(6)<br>1,6(2)<br>3,6(1) | <b>Cr/0,05/0,05</b> |         | 1200/ 4              | β-LA(Cr)S<br>LiCrO <sub>2</sub>                                                                                           | 94,9(5)<br>5,1(1)                     |
|                     |        |                      |                                                                               |                             |                     | EMCr88  | 1300/ 4              | β-LA(Cr)S                                                                                                                 | 95,6(3)                               |

|                  |        |          |                                                                                                                            |                                       |                     |         |          |                                                                                                                            |                                                                                                   |                              |
|------------------|--------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
|                  | EuCr57 | 1300/ 4  | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                            | 96,0(4)<br>2,1(1)<br>1,9(1)           |                     |         |          | Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                                                | 1,2(1)<br>3,2(1)                                                                                  |                              |
|                  |        | 1300/ 24 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                              | 96,0(4)<br>3,2(3)<br>2,3(2)           | <b>Cr/0,10/0,05</b> |         | 1300/ 24 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                | 97,5(4)<br>1,3(3)<br>1,2(1)                                                                       |                              |
|                  | EuCr59 | 1300/ 48 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                                                       | 93,8(6)<br>6,2(2)                     |                     |         | 1200/ 4  | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                            | 95,2(5)<br>1,0(2)<br>3,8(2)                                                                       |                              |
| <b>Cr/0/0,10</b> |        | 1100/ 4  | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                            | 89,9(3)<br>1,9(3)<br>8,2(1)           |                     |         | 1200/ 24 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 98,1(7)<br>1,1(2)<br>0,3(1)<br>0,5(1)                                                             |                              |
|                  | EuCr71 | 1300/ 4  | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                            | 90,1(3)<br>3,4(2)<br>6,5(2)           |                     | EMCr106 | 1300/ 4  | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 98,1(5)<br>0,7(1)<br>1,0(2)<br>1,4(1)                                                             |                              |
|                  |        | 1300/ 24 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                            | 91,6(4)<br>3,6(2)<br>4,8(2)           |                     | EMCr107 | 1300/ 24 | $\beta$ -LA(Cr)S                                                                                                           | 100                                                                                               |                              |
|                  | EuCr73 | 1300/ 72 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>Li(Al,Cr) <sub>5</sub> O <sub>8</sub>                                                                  | 96,3(5)<br>3,7(3)                     | <b>Cr/0,20/0,05</b> |         | 1100/ 18 | $\beta$ -LA(Cr)S<br>$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>LiCrO <sub>2</sub>                                      | 84,6(7)<br>10,8(3)<br>4,6(2)                                                                      |                              |
|                  |        |          |                                                                                                                            |                                       |                     |         | EMCr125  | 1300/ 4                                                                                                                    | $\beta$ -LA(Cr)S<br>$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 73,5(7)<br>24,7(2)<br>1,8(1) |
|                  |        |          |                                                                                                                            |                                       |                     |         |          | 1300/ 24                                                                                                                   | $\beta$ -LA(Cr)S<br>$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 64,9(6)<br>34,0(4)<br>1,1(1) |
|                  |        |          |                                                                                                                            |                                       |                     |         | 1300/ 48 | Schmelze                                                                                                                   |                                                                                                   |                              |
| <b>Mn/0/0,05</b> |        | 1100/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 93,9(6)<br>2,1(3)<br>2,4(1)<br>1,6(2) | <b>Mn/0,10/0,05</b> |         | 1000/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 94,0(7)<br>2,3(3)<br>2,2(2)<br>1,5(3)                                                             |                              |
|                  | EuMn64 | 1300/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                         | 97,5(4)<br>1,8(2)                     |                     |         | 1100/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                         | 97,5(3)<br>2,5(2)                                                                                 |                              |
|                  |        |          |                                                                                                                            |                                       |                     | EMMn113 | 1300/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S                                                                                                           | 98,2(6)                                                                                           |                              |

|                     |        |           |                                                                                                                            |                                       |                     |          |                                                                                                                                                                           |                                                                                                   |                             |
|---------------------|--------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
|                     | EuMn66 | 1300/ 48  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                     | 98,2(7)<br>0,7(2)<br>1,5(2)           | <b>Mn/0,20/0,05</b> |          |                                                                                                                                                                           | Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                | 0,6(2)<br>1,2(2)            |
|                     | EuMn67 | 1300/ 120 | $\beta$ -LA(Mn)S<br>$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                          | 98,6(2)<br>1,0(4)<br>0,4(3)           |                     | 1300/ 24 | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                                                                                                      | 95,2(5)<br>4,1(4)                                                                                 |                             |
| <b>Mn/0/0,10</b>    | EuMn77 | 1100/ 4   | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 87,6(6)<br>5,5(4)<br>2,8(2)<br>4,1(3) |                     | 1000/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 89,0(8)<br>4,2(3)<br>3,0(3)<br>2,8(2)<br>1,0(2)                                                   |                             |
|                     |        | 1300/ 24  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                     | 95,9(6)<br>1,7(2)<br>2,4(3)           |                     | 1100/ 4  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                | 93,6(7)<br>1,9(3)<br>3,4(2)<br>1,1(2)                                                             |                             |
|                     | EuMn80 | 1300/ 72  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                         | 97,0(6)<br>3,0(3)                     |                     | EMMn132  | 1300/ 4                                                                                                                                                                   | $\beta$ -LA(Mn)S<br>$\beta$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 95,9(6)<br>3,0(3)<br>1,1(2) |
|                     |        |           |                                                                                                                            |                                       |                     | 1300/ 48 | Schmelze                                                                                                                                                                  |                                                                                                   |                             |
| <b>Mn/0,05/0,05</b> |        | 1000/ 4   | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 93,9(8)<br>2,8(3)<br>2,0(2)<br>1,3(2) |                     |          |                                                                                                                                                                           |                                                                                                   |                             |
|                     |        | 1100/ 4   | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                         | 98,0(6)<br>2,0(2)                     |                     |          |                                                                                                                                                                           |                                                                                                   |                             |
|                     |        | 1300/ 4   | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                                                         | 99,0(6)<br>1,0(2)                     |                     |          |                                                                                                                                                                           |                                                                                                   |                             |
|                     |        | 1300/ 24  | $\beta$ -LA(Mn)S<br>Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                                                       | 96,2(5)<br>3,8(3)                     |                     |          |                                                                                                                                                                           |                                                                                                   |                             |

Tab. B8: Quantitative Phasenanalyse der  $\beta$ -Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>M<sub>y</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub>-Präparate ( $\beta$ -LAMS) mit M = Fe, Cr, Mn,  $0 \leq x \leq 0,20$  und  $0 \leq y \leq 0,10$ ; Festkörperreaktion.

Spalte "M/ x/ y\*" entspricht: Dotierungskation/ x-Wert in Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>M<sub>y</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub>/ nominaler y-Wert in Li<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x-y</sub>M<sub>y</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub>;

Spalte "T/ Dauer" entspricht: Kalzinierungstemperatur/ Haltezeit bei dieser Temperatur.

Die mit einem Kürzel angegebenen Präparate stehen im Text zur näheren Diskussion.

Der Cr-/Fe-Gehalt in Li(Al,Cr)<sub>5</sub>O<sub>8</sub> bzw. Li(Al,Fe)<sub>5</sub>O<sub>8</sub> nahm mit steigender T<sub>Kalz</sub> und/oder Behandlungsdauer (oberhalb 1000 °C) ab. Darauf wiesen die verkleinerten Gitterkonstanten bis zur Bildung von LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> hin. Bei Li(Al,Cr)<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (Fd3m) variierten sie zwischen  $a = b = c = 8,19$  und  $8,01$  Å; bei Li(Al,Fe)<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (Fd-3m) - zwischen  $8,33$  und  $8,08$  Å.

### B-IV Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen: Tief- und Hochtemperatur-Diffraktometrie

| T [K] | <i>a</i> (β) [Å] | <i>c</i> (β) [Å] | <i>V</i> (β) [Å <sup>3</sup> ] | <i>a</i> (β') [Å] | <i>c</i> (β') [Å] | <i>V</i> (β') [Å <sup>3</sup> ] |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|
| 60*   | 10,4965(4)       | 11,2107(6)       | 1069,7(1)                      | 10,507(2)         | 11,158(2)         | 1066,9(1)                       |
| 100*  | 10,4957(5)       | 11,2073(5)       | 1069,2(1)                      | 10,501(1)         | 11,149(2)         | 1064,7(1)                       |
| 150*  | 10,5021(5)       | 11,2110(6)       | 1070,8(1)                      | 10,509(2)         | 11,155(2)         | 1066,8(1)                       |
| 200*  | 10,4983(5)       | 11,2004(6)       | 1069,1(1)                      | 10,503(1)         | 11,149(2)         | 1065,1(2)                       |
| 250*  | 10,4951(4)       | 11,1901(5)       | 1067,4(1)                      | 10,502(1)         | 11,136(1)         | 1063,7(1)                       |
| 298   | 10,5002(2)       | 11,1869(6)       | 1068,15(8)                     | 10,505(1)         | 11,131(1)         | 1064,0(1)                       |
| 473   | 10,5131(6)       | 11,162(1)        | 1068,3(2)                      | 10,503(1)         | 11,120(2)         | 1062,3(1)                       |
| 573   | 10,5192(5)       | 11,1433(9)       | 1067,7(1)                      | 10,519(1)         | 11,098(3)         | 1063,5(2)                       |
| 723   | 10,5270(6)       | 11,128(1)        | 1067,9(2)                      | 10,532(1)         | 11,084(3)         | 1064,7(1)                       |
| 873   | 10,540(1)        | 11,097(2)        | 1066,6(2)                      | 10,542(1)         | 11,062(3)         | 1064,6(2)                       |
| 1023  | 10,5483(7)       | 11,070(2)        | 1066,8(2)                      | 10,552(1)         | 11,047(5)         | 1065,3(3)                       |
| 873*  | 10,5381(8)       | 11,104(1)        | 1067,9(1)                      | 10,544(1)         | 11,058(2)         | 1064,7(1)                       |
| 723*  | 10,528(2)        | 11,124(1)        | 1067,7(1)                      | 10,535(1)         | 11,080(1)         | 1064,9(1)                       |
| 573*  | 10,520(1)        | 11,138(2)        | 1067,4(1)                      | 10,524(1)         | 11,098(2)         | 1063,6(1)                       |
| 473*  | 10,5125(1)       | 11,169(2)        | 1068,5(1)                      | 10,504(2)         | 11,121(2)         | 1062,6(2)                       |
| 298*  | 10,5011(4)       | 11,1863(3)       | 1068,3(1)                      | 10,505(1)         | 11,133(1)         | 1064,0(1)                       |

Tab. B9: Metrikparameter vom β-Eukryptit im Temperaturbereich 60 - 1023 K (Probe Eu22; β: β-Fraktion und β': β'-Fraktion); TT- und HT-XRPD.

Zum Vergleich sind die Gitterkonstanten, die eine ungeordnete Atomverteilung beschreiben, verdoppelt ( $2a_a$  und/oder  $2c_a$ ); entsprechend gilt es für das Zellvolumen  $8(4)V_d$ ;

\* Parameter, die aus den Messdaten beim Abkühlvorgang bestimmt wurden.

| T [K] | <i>a</i> [Å] | <i>c</i> [Å] | <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ] |
|-------|--------------|--------------|----------------------------|
| 298   | 10,4822(2)   | 10,9440(4)   | 1041,33(1)                 |
| 473   | 10,4835(2)   | 10,9268(3)   | 1040,06(1)                 |
| 723   | 10,4897(2)   | 10,9038(3)   | 1039,18(1)                 |
| 873   | 10,4977(2)   | 10,8928(3)   | 1038,94(1)                 |
| 973   | 10,4963(2)   | 10,8898(3)   | 1039,10(1)                 |
| 873*  | 10,4939(2)   | 10,8936(3)   | 1039,02(1)                 |
| 723*  | 10,4895(2)   | 10,9022(2)   | 1038,94(1)                 |

Tab. B10: Metrikparameter von LA2,4S in einem Temperaturbereich von 298 - 723 K (Probe EM31); HT-XRPD.

\* Parameter, die aus den Messdaten beim Abkühlvorgang bestimmt wurden.

| T [K] | <i>a</i> (β) [Å] | <i>c</i> (β) [Å] | <i>V</i> (β) [Å <sup>3</sup> ] | $2a$ (β') [Å] | <i>c</i> (β') [Å] | <i>V</i> (β') [Å <sup>3</sup> ] |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| 10    | 10,4957(4)       | 11,2167(5)       | 1070,10(9)                     | 10,5012(9)    | 11,164(1)         | 1066,1(2)                       |
| 298   | 10,4985(4)       | 11,1873(4)       | 1067,86(9)                     | 10,5026(8)    | 11,1366(9)        | 1063,9(2)                       |

Tab. B11: Metrikparameter des β-Eukryptits (Probe Eu22; β: β-Fraktion und β': β'-Fraktion); RT- und TT-Neutronenbeugung.

**B-V Zusätzliche Information zu den Auswerteprogrammen *Topas* und *FormFit***

Eine Abschätzung der Qualität der Verfeinerung geben die Programme *Topas* und *FormFit* in R-Werten an [AXS03] (R-Werte in Klammern entsprechen deren Bezeichnung in *FormFit*) (s. Absch. 3.2.2.4, Gl. (2-13) - (2-15)):

- „Profil R-Wert“:  $R_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_{i=1}^N y_i(\text{obs})}}$  (B-1)

- gewichteter „Profil R-Wert“:  $R_{wp}(R_a) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(\text{obs})]^2}}$  und (B-2)

$$R_{wp}'(R_b) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(\text{obs}) - y_b(\text{calc})]^2}}$$
 mit Berücksichtigung des Untergrundes (B-3)

(*Topas*: Gewichtungsfaktor  $w_i = 1/y_i(\text{obs})$ , *FormFit*:  $w_i = 1$ )

- erwartete Profilanpassung:  $R_{exp}(R_{int}) = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(\text{obs})]^2}}$  (B-4)

(N - Anzahl der Messpunkte und P - Anzahl der verfeinerten Parameter)

- Güte der Profilanpassung:  $\chi^2 = R_{wp} / R_{exp}$  oder  $= R_a / R_{int}$  (B-5)

- $R_{Bragg}$  liefert eine Abschätzung der Qualität der verfeinerten Strukturparameter:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k I_k(\text{"obs"}) - I_k(\text{"calc"})}{\sum_k I_k(\text{"obs"})}$$
 (B-6)

(die indirekt berechneten Intensitäten des k. Reflexes  $I_k(\text{"obs"})$  sind aus dem Strukturmodell abgeleitet).

Die R-Werte sind natürlich nicht nur von der Güte der Verfeinerung abhängig, sondern auch vom Gerätezustand und anderen Messbedingungen, d. h. der Qualität des Röntgenstrahls und des Signal- zu Rauschverhältnisses.

Ein weiterer Anhaltspunkt hinsichtlich der Fit-Qualität sind die Höhen der geschätzten Standardabweichungen der einzelnen berechneten Werte.

## C Impedanzspektroskopie: Theorie und experimentelle Daten

### C-I Zur mikroskopischen Betrachtung der Leitfähigkeit

Im Folgenden werden weitere Details zur mikroskopischen Betrachtung der Leitfähigkeit, s. Abschn. 2.4.2, dargestellt (in Anlehnung an [Fun00], Erklärung der Symbole siehe dort).

Eine Methode, die Dynamik eines Systems auf mikroskopischer Ebene (Details zu den Ionen-transportphänomenen) zu untersuchen, besteht darin, das thermische Gleichgewicht des Systems durch ein äußeres Feld (z. B.  $\hat{E}(\omega, t)$ ) kurzzeitig zu stören und die Wiederherstellung des Gleichgewichts durch einen Relaxationsprozess zu verfolgen. Bei kleiner Störung verhält sich die Antwort des Systems, die zur Wiederherstellung des Gleichgewichts führt, linear zur Störung und kann mit der „Theorie der linearen Antwort“ beschrieben werden.

Falls die Störung ein periodisches elektrisches Feld  $\hat{E}(\omega, t)$  ist, löst dieses eine Polarisierung des Mediums aus, wobei die Antwort des Systems die Stromdichte  $\underline{j}(\omega, t)$  ist. Aus dieser Betrachtung folgt das Ohmsche Gesetz in der Form:

$$\hat{j}(\omega, t) = \hat{\sigma}(\omega) \cdot \hat{E}(\omega, t) \quad (\text{C-1})$$

Bei Verwendung der linearen Antworttheorie steht die komplexe frequenzabhängige Leitfähigkeit (s. Abschn. 2.6) in Beziehung mit der Fourier-Transformation der Stromdichteautokorrelationsfunktion:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{V}{3k_B T} \int_0^{\infty} (\underline{j}(0) \cdot \underline{j}(t)) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{C-2})$$

Dabei ist V das Volumen des Systems,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $(\underline{j}(0) \cdot \underline{j}(t))$  die Stromdichteautokorrelationsfunktion. Diese hängt mit den Ladungen  $z$  und Geschwindigkeiten  $v$  der im untersuchten System enthaltenen Ladungsträger über

$$(\underline{j}(0) \cdot \underline{j}(t)) = \frac{1}{V^2} \left\{ \sum_{i,j} z_i v_i(0) \cdot z_j v_j(t) \right\} \quad (\text{C-3})$$

zusammen. Die Korrelationsfunktion drückt dabei die Schwankungen (Fluktuationen) der Stromdichte zu verschiedenen Zeitpunkten 0 und t aus, wobei die zugehörigen Werte für die Stromdichte  $\underline{j}(0)$  und  $\underline{j}(t)$  nicht unabhängig voneinander sind. Durch Einsetzen von Gl. (C-2) in (C-3) und unter der Annahme, dass nur eine Ladungsträgersorte beweglich ist, erhält man für die Leitfähigkeit:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{z^2}{3Vk_B T} \int_0^{\infty} \left\{ \sum_{i,j}^{1..N} v_i(0) \cdot v_j(t) \right\} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{C-4})$$

Sofern der Einfluss der Kreuzterme ( $i \neq j$ ) vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Nz^2}{3Vk_B T} \int_0^{\infty} (\underline{v}(0) \cdot \underline{v}(t)) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{C-5})$$

Dabei ist N die Zahl der beweglichen Ladungsträger (Ionen) in der Probe. Der Selbstdiffusionskoeffizient der Ionen ergibt sich zu

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} (\underline{v}(0) \cdot \underline{v}(t)) dt \quad (\text{C-6})$$

Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma'(0)$  und der Selbstdiffusionskoeffizient D hängen über die Nernst-Einstein-Beziehung miteinander zusammen:

$$\sigma'(0) = \frac{Nz^2}{Vk_B T} \cdot D \quad (\text{C-7})$$

Verwendet man Gl. (C-4), in der die die Leitfähigkeit mitbestimmenden Kreuzterme nicht vernachlässigt werden, so erhält man

$$\sigma'(0) = \frac{Nz^2}{Vk_B T} \cdot D \cdot \frac{1}{H_R} \quad (\text{C-8})$$

mit dem Haven-Verhältnis

$$H_R = N \int_0^\infty (\underline{v}(0) \cdot \underline{v}(t)) dt \bigg/ \int_0^\infty \left\{ \sum_{i,j}^{1..N} \underline{v}_i(0) \cdot \underline{v}_j(t) \right\} dt \quad (\text{C-9})$$

Man findet experimentell, dass  $H_R$  i. a. kleiner als eins, aber noch von der Größenordnung von eins ist, z. B. etwa 0,5. Der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  lässt sich dabei mit den mikroskopischen Details der Teilchenbewegung über

$$D = \frac{X_0^2 \cdot \Gamma_0}{6} \quad (\text{C-10})$$

verknüpfen, wobei  $X_0$  die mittlere Sprungdistanz und  $\Gamma_0$  die Hüpftrate der Teilchen darstellen. Geht man davon aus, dass die Temperaturabhängigkeit der Hüpftrate einem Arrheniusgesetz folgt und vernachlässigt man wieder die Kreuzterme, so erhält man mit  $N_V = N/V$  die Gleichstromleitfähigkeit (mit  $E_{dc}$  als Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit):

$$\sigma'(0) = \frac{N_V z^2 X_0^2}{6k_B T} \cdot \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_{dc}}{k_B T}\right) \quad (\text{C-11})$$

Zusätzliche Information kann auch in [WI95] nachgeschlagen werden.

## C-II Impedanzspektroskopische Daten: Theorie (Beispiele)

Folgend dargestellte Aspekte zur Impedanzspektroskopie und Leitfähigkeitsbestimmung sind nach [Mai00], [Wil93] zusammengefasst.

### 1. Model für einen einkristallinen idealen Ionenleiter zwischen vollständig reversiblen Elektroden

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes soll keine Polarisation des Materials wie in dielektrischen Materialien auftreten; die Elektroden seien reversibel (nicht blockierend), d. h. der Durchtritt der Ladungsträger in die Elektrode ist ohne Widerstand möglich bzw. das Experiment wird bei hinreichend hohen Frequenzen durchgeführt, so dass sich keine Elektrodenpolarisation aufbauen kann. Eine solche Zelle kann man sich als Parallelschaltung eines bulk-Widerstandes  $R_b$ ,  $(1/R_b) \cdot (d/A) = \sigma = \text{DC-Leitfähigkeit}$ , und einer "geometrischen" Kapazität  $C_b$ ,  $C_b = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot (A/d)$  vorstellen. Dementsprechend ergibt sich im Nyquist-Plot ein Halbkreis:

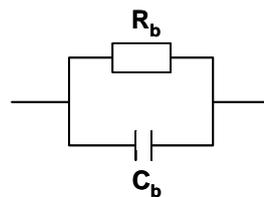
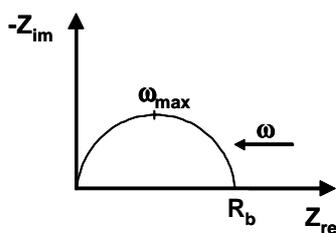


Abb. C1: Auftragung der Impedanz-Dispersion - Nyquist-Plot (links) und entsprechendes ESB (rechts) eines idealen Ionenleiters mit nicht blockierenden Elektroden.

Die Frequenz am Scheitelpunkt des Halbkreises,  $f_{max}$ , berechnet sich gemäß:  $f_{max} = 1 / (\tau \cdot 2 \cdot \pi) = (R_b \cdot C_b \cdot 2 \cdot \pi)$ , da  $\omega_{max} = 1 / (R_b \cdot C_b)$ .  $\tau$  ist die Zeitkonstante des RC-Kreises bzw. Relaxationszeit des Systems.

## 2. Model für einen einkristallinen idealen Ionenleiter mit blockierenden Elektroden

In diesem Fall fehlt bei der Anlage einer konstanten Spannung ein Stromfluss (mit Ausnahme einer charakteristischen Zeitspanne am Anfang), da es zu keinem Ladungstransport durch die Grenze Elektrode / Probe kommt. Die Elektroden können nun als Kondensatoren dargestellt werden, an denen sich eine dünne Doppelschicht ausbildet. Die Impedanz-Ortskurve und Äquivalenzschemata, die in diesem Fall gleiche oder ähnliche Dispersion zeigen, sind beispielhaft in Abbildung C2 dargestellt. Die gerade Linie, die die Elektrodenpolarisation wiedergibt, wird oft nicht erfasst, da sie bei niedrigen Frequenzen auftritt und somit außerhalb des Messbereiches liegen kann. Bei kleiner Elektrodenkapazität gehen der Halbkreis und die Linie ineinander über. Ist die Probe jedoch ein guter Ionenleiter ( $R_b$  klein), wird der Halbkreis erst bei sehr hohen Frequenzen durchlaufen.

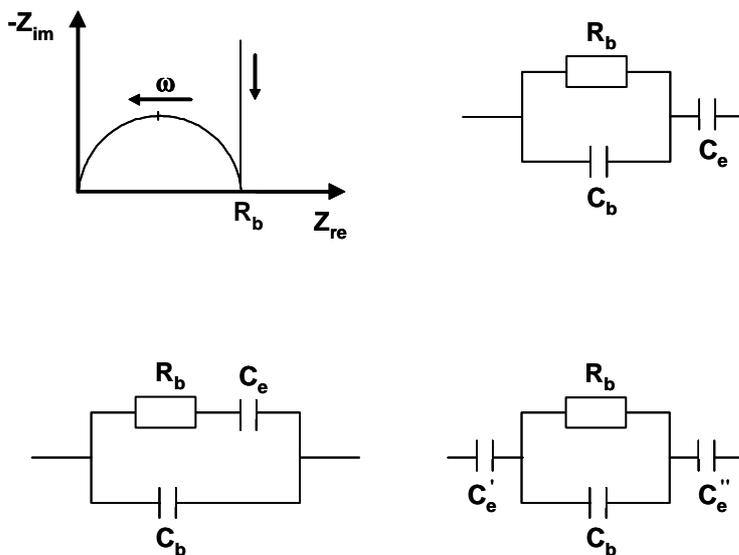


Abb. C2: Nyquist-Plot (oben links) und zugehörige äquivalente Ersatzschaltbilder eines idealen Ionenleiters mit blockierenden Elektroden.

$C_e$ : Doppelschichtkapazität  
 $1/C_e = 1/C_e' + 1/C_e''$

## 3. Frequenzabhängige IS-Größe

Abbildung C3 zeigt die Auftragung anderer frequenzabhängiger Systemgrößen, der komplexen Admittanz  $\underline{Y} = \underline{Z}^{-1}$ , des dielektrischen Moduls  $\underline{M} = i \cdot \omega \cdot \underline{Z}$  und der Kapazitätz  $\underline{K} = \underline{M}^{-1}$ . Insbesondere erkennt man, dass bei Verwendung von  $\underline{M}$  die Rollen von  $R$  und  $C^{-1}$  im Vergleich zum  $\underline{Z}$ -Plot vertauscht sind, so dass die Auftragung besonders geeignet für Kapazitätsauswertungen ist, obwohl bei beliebig genauer Auflösung der Informationsgehalt bei allen Systemfunktionen der gleiche ist. Wichtig ist auch die Admittanz, da wegen der Parallelschaltung von  $R$  und  $C$  der Realteil bei genügend hohen Frequenzen mit dem Probenleitwert identisch wird.

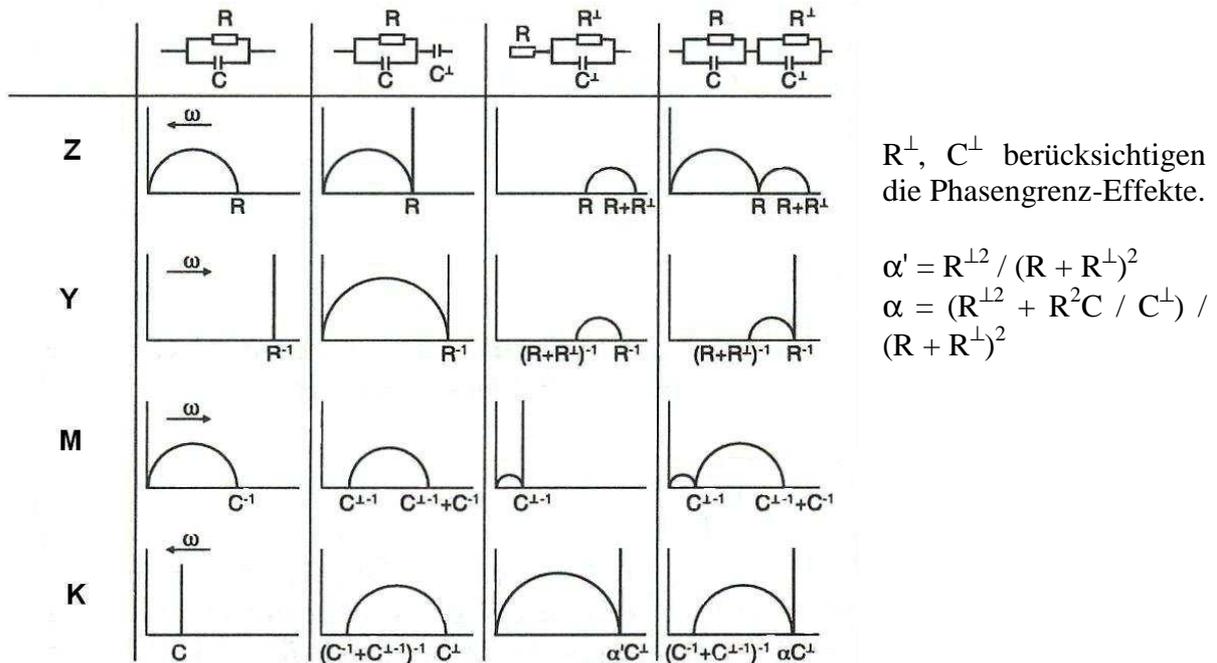


Abb. C3: Spektren der verschiedenen Systemfunktionen für einfache ESB [Mai84].

#### 4. Störeffekte und Messfehler bei der Leitfähigkeitbestimmung

Wie in Abschnitt 2.6.1.1 beschrieben wurde, kann es bei niedrigen Frequenzen an der Oberfläche zwischen Probe und Elektroden zur Ausbildung von Raumladungszonen kommen. Es bildet sich eine dielektrische Doppelschicht aus, die den Stromtransport behindert und die Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen scheinbar herabsetzt. Der gesamte komplexe Widerstand eines solchen Wechselstromkreises ergibt sich zu:

$$\underline{Z}_{ges} = \underline{Z}_{Probe} + \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C} \text{ und } \sigma_{ges} = \frac{d}{A} \left[ \frac{Z_{re}(Probe)}{Z_{re}^2(Probe) + \left( Z_{im}(Probe) - \frac{1}{\omega \cdot C} \right)^2} \right] \quad (2-51) \text{ bzw. } (2-52)$$

Bei hohen Frequenzen kann in zunehmendem Maße die Selbstinduktivität der Zuleitungen die Probenimpedanz und daher die Leitfähigkeit beeinflussen. In ähnlicher Weise kann dieser Effekt durch eine seriell geschaltete Induktivität dargestellt werden.

$$\underline{Z}_{ges} = \underline{Z}_{Probe} + i \cdot \omega \cdot L \text{ und } \sigma_{ges} = \frac{d}{A} \left[ \frac{Z_{re}(Probe)}{Z_{re}^2(Probe) + (Z_{im}(Probe) + \omega \cdot L)^2} \right] \quad (2-53) \text{ bzw. } (2-54)$$

Die entsprechende Impedanz-Ortskurve zeigt in ihrem Hochfrequenzbereich ein Loop. Verschiebt sich im Nyquist-Plot der Halbkreis auf der Abszisse um ein R zu höheren Werten wie in Abb. C3 abgebildet ist, lässt sich im ESB die elektronische Leitung nun als ein in Serie geschalteter Ohm'scher Vorwiderstand darstellen. Die kapazitiven und induktiven Störeffekte an der Probe können nur annähernd durch die Ersatzschaltbilder von Kondensator und Spule beschrieben werden. Jedenfalls haben sie nichts mit dem realen Verhalten der Ionenströmungsvorgänge in der Probe zu tun.

**C-III Experimentelle impedanzspektroskopische Daten**

In den folgenden Tabellen C1 - C10 werden die anhand des Programms *Equivalent Circuit* berechneten ESB-Parameter aufgelistet. Es gilt:

T Temperatur [°C];

L Induktivität [H];

R<sub>1-3</sub> Widerstand [Ω];

C<sub>1-2</sub> Kapazität [F];

V<sub>1-3</sub>, n<sub>1-3</sub> Parameter zur Beschreibung des CP-Elements Q<sub>1-3</sub> (s. Gl. (2-39)); V<sub>1-3</sub> [F], in untersuchten Fällen n<sub>1-3</sub> variierte zwischen 0 und 1;

% Standardabweichungen der ESB-Parameter [%];

χ<sup>2</sup> Gütefaktor der Verfeinerung.

| T   | L       | %    | R <sub>1</sub> | %    | R <sub>2</sub> | %    | R <sub>3</sub> | %    | C <sub>1</sub> | %    | V <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> | %    | n <sub>2</sub> | %    | V <sub>3</sub> | %    | n <sub>3</sub> | %    | χ <sup>2</sup> |
|-----|---------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|--------------------------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|
| 200 | -       | -    | 9,30e+3        | 3,21 | 8,25e+5        | 1,88 | 1,76e+6        | 9,82 | 5,68e-12       | 2,53 | 4,80e-11                       | 6,17 | 0,87           | 0,61 | 6,19e-9        | 9,90 | 0,67           | 1,73 | 2,05e-4        |
| 225 | -       | -    | 4,46e+3        | 3,44 | 3,27e+5        | 1,33 | 1,99e+6        | 4,84 | 6,05e-12       | 3,04 | 4,20e-11                       | 6,51 | 0,88           | 0,57 | 1,56e-8        | 7,11 | 0,62           | 1,48 | 2,11e-4        |
| 250 | -       | -    | 2,32e+3        | 3,91 | 1,67e+5        | 1,34 | 1,41e+6        | 6,52 | 5,84e-12       | 3,03 | 4,74e-11                       | 6,67 | 0,88           | 0,65 | 2,11e-8        | 9,59 | 0,64           | 1,87 | 2,49e-4        |
| 275 | -       | -    | 1,30e+3        | 7,29 | 9,05e+4        | 1,67 | 1,25e+6        | 7,84 | 5,99e-12       | 5,42 | 4,97e-11                       | 10,8 | 0,88           | 0,84 | 3,61e-8        | 9,85 | 0,63           | 1,98 | 6,85e-4        |
| 300 | 6,53e-7 | 4,80 | 1,00e+3        | 4,12 | 4,81e+4        | 0,91 | 1,25e+6        | 6,53 | 5,89e-12       | 3,01 | 3,64e-11                       | 7,22 | 0,90           | 0,52 | 6,72e-8        | 5,05 | 0,60           | 1,03 | 2,60e-4        |
| 325 | 6,14e-7 | 5,07 | 6,65e+2        | 5,07 | 2,76e+4        | 0,82 | 1,61e+6        | 10,1 | 6,40e-12       | 3,26 | 3,48e-11                       | 8,06 | 0,91           | 0,56 | 1,10e-7        | 4,12 | 0,59           | 0,84 | 1,48e-4        |
| 375 | 5,1e-7  | 5,99 | 3,16e+2        | 10,5 | 1,08e+4        | 0,97 | 2,42e+6        | 29,1 | 8,48e-12       | 5,52 | 3,49e-11                       | 12,4 | 0,91           | 0,84 | 2,31e-7        | 3,98 | 0,59           | 0,81 | 2,51e-4        |
| 400 | 4,70e-7 | 4,38 | 2,03e+2        | 10,8 | 7,00e+3        | 0,67 | -              | -    | 1,08e-11       | 5,33 | 3,63e-11                       | 9,55 | 0,91           | 0,65 | 3,61e-7        | 1,43 | 0,58           | 0,32 | 1,95e-4        |
| 425 | 4,23e-7 | 6,06 | 1,02e+2        | 25,1 | 4,37e+3        | 0,93 | -              | -    | 1,64e-11       | 13,8 | 4,34e-11                       | 12,9 | 0,90           | 0,88 | 5,07e-7        | 1,39 | 0,58           | 0,32 | 2,58e-4        |
| 450 | 4,07e-7 | 2,79 | -              | -    | 2,88e+3        | 0,43 | -              | -    | -              | -    | 7,17e-11                       | 5,49 | 0,87           | 0,33 | 7,36e-7        | 1,26 | 0,57           | 0,28 | 2,31e-4        |
| 475 | 3,65e-7 | 2,63 | -              | -    | 1,89e+3        | 0,40 | -              | -    | -              | -    | 5,30e-11                       | 5,92 | 0,89           | 0,34 | 1,10e-6        | 1,12 | 0,55           | 0,25 | 1,94e-4        |
| 500 | 3,31e-7 | 2,94 | -              | -    | 1,32e+3        | 0,40 | -              | -    | -              | -    | 3,29e-11                       | 6,95 | 0,92           | 0,29 | 1,71e-6        | 1,11 | 0,53           | 0,26 | 1,86e-4        |
| 525 | 2,97e-7 | 2,72 | -              | -    | 8,68e+2        | 0,47 | -              | -    | -              | -    | 2,49e-11                       | 9,96 | 0,94           | 0,54 | 2,09e-6        | 1,30 | 0,52           | 0,29 | 2,29e-4        |
| 550 | 2,58e-7 | 3,00 | -              | -    | 5,65e+2        | 0,41 | 1,06e+5        | 4,66 | -              | -    | 2,44e-11                       | 11,2 | 0,94           | 0,61 | 2,30e-6        | 1,61 | 0,54           | 0,32 | 1,59e-4        |
| 575 | 2,42e-7 | 3,16 | -              | -    | 4,55e+2        | 0,43 | 7,86e+4        | 3,77 | -              | -    | 2,42e-11                       | 13,9 | 0,95           | 0,76 | 2,26e-6        | 1,63 | 0,55           | 0,31 | 1,76e-4        |
| 600 | 2,23e-7 | 3,21 | -              | -    | 3,23e+2        | 0,49 | 6,10e+4        | 7,56 | -              | -    | 2,10e-11                       | 19,4 | -              | -    | 2,87e-6        | 2,26 | 0,55           | 0,41 | 2,05e-4        |
| 625 | 2,06e-7 | 3,53 | -              | -    | 2,36e+2        | 0,52 | 3,95e+4        | 5,05 | -              | -    | 2,16e-11                       | 26,7 | -              | -    | 3,16e-6        | 2,20 | 0,57           | 0,39 | 2,33e-4        |
| 650 | 1,90e-7 | 3,72 | -              | -    | 1,73e+2        | 0,57 | 2,48e+4        | 4,12 | -              | -    | 2,56e-11                       | 23,2 | -              | -    | 3,16e-6        | 2,38 | 0,59           | 0,41 | 3,40e-4        |

Tab. C1: Parameter des Ersatzschaltkreises (R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>) bzw. L(R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>); Probe Eu21-1.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub>/C<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>225</b> | -        | -        | 8,74+3               | 3,46     | 7,22e+5              | 3,35     | 3,45e+6              | 22,4     | 5,78e-12             | 3        | 3,51e-11                           | 8,27     | 0,91                 | 0,53     | 4,11e-9              | 11       | 0,64                 | 3,47     | 2,81e-4              |
| <b>250</b> | -        | -        | 4,90e+3              | 3,38     | 3,64e+5              | 1,39     | 4,08e+6              | 9,37     | 6,45e-12             | 3        | 3,80e-11                           | 7        | 0,91                 | 0,36     | 9,37e-9              | 4        | 0,61                 | 2,62     | 2,23e-4              |
| <b>275</b> | -        | -        | 2,75e+3              | 4        | 1,77e+5              | 1,1      | 7,36e+6              | 16       | 7,87e-12             | 4        | 2,61e-11                           | 7        | 0,93                 | 0,40     | 2,23e-8              | 3        | 0,6                  | 1,73     | 2,06e-4              |
| <b>300</b> | -        | -        | 1,73e+3              | 6        | 1,09e+5              | 1,2      | 5,96e+6              | 20       | 8, e-12              | 6        | 2,16e-11                           | 10,1     | 0,95                 | 0,37     | 3,06e-8              | 4        | 0,55                 | 0,99     | 4,34e-4              |
| <b>325</b> | -        | -        | 8,69e+2              | 8        | 7,11e+4              | 2        | 5,14e+6              | 24       | 1,04e-11             | 11       | 2,17e-11                           | 12       | 0,95                 | 0,26     | 5,04e-8              | 6        | 0,55                 | 0,95     | 4,94e-4              |
| <b>350</b> | -        | -        | 5,03e+2              | 11       | 5,59e+4              | 3        | 1,67e+6              | 11       | 6,96e-12             | 12       | 3,43e-11                           | 11       | 0,91                 | 0,22     | 3,96e-8              | 11       | 0,59                 | 0,78     | 1,37e-3              |
| <b>475</b> | 4,05e-7  | 3        | 1,80e+2              | 17       | 2,13e+3              | 2        | -                    | -        | 1,47e-11             | 8        | 2,14e-11                           | 16       | 0,96                 | 0,51     | 7,63e-7              | 1        | 0,51                 | 0,62     | 1,66e-4              |
| <b>500</b> | 3,79e-7  | 3        | 2,10e+2              | 18       | 1,45e+3              | 3        | -                    | -        | 1,43e-11             | 10       | 1,39e-11                           | 10       | 0,97                 | 0,65     | 8,52e-7              | 1        | 0,52                 | 0,43     | 2,53e-4              |
| <b>525</b> | 3,34e-7  | 4        | -                    | -        | 1,29e+3              | 1        | -                    | -        | -                    | -        | 4,30e-11                           | 11       | 0,92                 | 0,80     | 8,39e-7              | 2        | 0,53                 | 0,45     | 4,95e-4              |
| <b>550</b> | 3,02e-7  | 4        | -                    | -        | 9,13e+2              | 1        | 3,342e+5             | 9        | -                    | -        | 3,39e-11                           | 13       | 0,93                 | 0,68     | 9,09e-7              | 2        | 0,54                 | 0,46     | 4,49e-4              |
| <b>575</b> | 2,78e-7  | 3        | -                    | -        | 7,25e+2              | 0,4      | 2,416e+5             | 4        | -                    | -        | 2,84e-11                           | 8        | 0,94                 | 0,53     | 9,80e-7              | 1        | 0,55                 | 0,29     | 1,05e-4              |
| <b>600</b> | 2,51e-7  | 2        | -                    | -        | 4,93e+2              | 0,4      | 1,623e+5             | 3        | -                    | -        | 2,24e-11                           | 11       | 0,95                 | 0,36     | 1,21e-6              | 1,3      | 0,56                 | 0,28     | 1,46e-4              |
| <b>625</b> | 2,31e-7  | 2        | -                    | -        | 3,82e+2              | 0,4      | 1,095e+5             | 4        | -                    | -        | 2,07e-11                           | 14       | 0,95                 | 0,40     | 1,35e-6              | 1,4      | 0,57                 | 0,36     | 1,60e-4              |
| <b>650</b> | 2,15e-7  | 2        | -                    | -        | 2,93e+2              | 1        | 7,768e+4             | 3        | -                    | -        | 1,97e-11                           | 13       | -                    | -        | 1,56e-6              | 2        | 0,58                 | 0,45     | 2,21e-4              |
| <b>675</b> | 2,05e-7  | 3        | -                    | -        | 2,36e+2              | 1        | 5,623e+4             | 2        | -                    | -        | 1,62e-11                           | 18       | -                    | -        | 1,58e-6              | 2        | 0,60                 | 0,46     | 2,02e-4              |

Tab. C2: Parameter des Ersatzschaltkreises (R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>) bzw. L(R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>); Probe Eu21-2.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>1</sub>/C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub>/C<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>225</b> | -        | -        | 4,78e+4              | 8,6      | 2,56e+5              | 6,3      | 3,83e+5              | 8,5      | 2,96e-11                           | 15       | 0,84                 | 1,3      | 1,87e-10                           | 23,1     | 0,80                 | 3,10     | 8,44e-9              | 25,6     | 0,73                 | 0,63     | 3,48e-4              |
| <b>250</b> | -        | -        | 2,15e+4              | 11,8     | 1,02e+5              | 6,07     | 3,20e+5              | 5,28     | 4,51e-11                           | 24,2     | 0,85                 | 1,94     | 2,63e-10                           | 24,1     | 0,79                 | 3,67     | 2,76e-8              | 19,4     | 0,66                 | 4,05     | 3,41e-4              |
| <b>400</b> | 7,19e-7  | 1,99     | 9,51e+2              | 2,38     | 2,34e+3              | 1,55     | 7,69e+4              | 2,73     | 3,25e-12                           | 1,27     | -                    | -        | 6,71e-11                           | 14,5     | 0,92                 | 1,05     | 2,62e-6              | 2,42     | 0,43                 | 0,64     | 6,79e-5              |
| <b>450</b> | 5,63e-7  | 1,47     | 6,32e+2              | 2,32     | 1,04e+3              | 1,83     | 5,37e+4              | 3,24     | 4,11e-12                           | 0,99     | -                    | -        | 3,00e-11                           | 14,0     | 0,98                 | 0,96     | 7,35e-6              | 1,81     | 0,39                 | 0,51     | 3,74e-5              |
| <b>500</b> | 4,19e-7  | 1,87     | 3,75e+2              | 3,58     | 3,96e+2              | 3,13     | 4,27e+4              | 8,86     | 6,23e-12                           | 1,18     | -                    | -        | 2,68e-11                           | 6,04     | -                    | -        | 2,41e-5              | 2,35     | 0,34                 | 0,71     | 6,77e-5              |
| <b>575</b> | 3,01e-7  | 1,14     | 2,93e+2              | 2,50     | 2,64e+1              | 24,5     | 1,32e+3              | 30,0     | 8,56e-12                           | 1,71     | -                    | -        | 3,60e-10                           | 22,8     | -                    | -        | 3,56e-5              | 4,93     | 0,40                 | 12,0     | 3,37e-5              |

Tab. C3: Parameter des Ersatzschaltkreises  $(R_1Q_1/C_1)(R_2Q_2/C_2)(R_3Q_3)$  bzw.  $L(R_1Q_1/C_1)(R_2Q_2/C_2)(R_3Q_3)$ ; Probe Eu23-1.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>1</sub>/C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub>/C<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>225</b> | -        | -        | 7,12e+4              | 4,22     | 2,58e+5              | 4,51     | 3,43e+5              | 7,14     | 1,79e-11                           | 10,7     | 0,85                 | 0,68     | 3,98e-10                           | 17,3     | 0,73                 | 2,04     | 6,34e-9              | 21,3     | 0,78                 | 5,08     | 2,85e-4              |
| <b>250</b> | -        | -        | 3,81e+4              | 4,87     | 8,38e+4              | 4,90     | 3,41e+5              | 5,02     | 3,69e-11                           | 15,4     | 0,82                 | 1,0      | 2,08e-10                           | 16,7     | 0,80                 | 2,50     | 3,76e-8              | 16,5     | 0,62                 | 3,51     | 3,41e-4              |
| <b>400</b> | 7,49e-7  | 1,95     | 1,43e+3              | 1,20     | 1,87e+3              | 1,54     | 7,67e+4              | 2,63     | 2,18e-12                           | 0,77     | -                    | -        | 7,67e-11                           | 16,2     | 0,92                 | 1,11     | 2,61e-6              | 2,33     | 0,43                 | 0,61     | 6,54e-5              |
| <b>450</b> | 5,85e-7  | 1,51     | 9,30e+2              | 1,17     | 7,55e+2              | 1,90     | 5,29e+4              | 3,14     | 2,88e-12                           | 0,82     | -                    | -        | 3,14e-11                           | 7,83     | 0,98                 | 1,13     | 7,27e-6              | 1,76     | 0,39                 | 0,49     | 3,77e-5              |
| <b>500</b> | 4,33e-7  | 2,06     | 5,50e+2              | 1,90     | 2,32e+2              | 4,04     | 3,95e+4              | 8,51     | 4,18e-12                           | 1,55     | -                    | -        | 3,72e-11                           | 7,68     | -                    | -        | 2,35e-5              | 2,46     | 0,35                 | 0,73     | 7,60e-5              |
| <b>575</b> | 3,06e-7  | 1,45     | 3,11e+2              | 1,67     | 5,20e+0              | 30,7     | 3,19e+3              | 2,65     | 7,59e-12                           | 1,48     | -                    | -        | 3,04e-10                           | 26,2     | -                    | -        | 4,13e-5              | 3,31     | 0,36                 | 0,86     | 5,20e-5              |

Tab. C4: Parameter des Ersatzschaltkreises  $(Q_1/C_1[R_1(R_2Q_2/C_2)])(R_3Q_3)$  bzw.  $L(Q_1/C_1[R_1(R_2Q_2/C_2)])(R_3Q_3)$ ; Probe Eu23-1.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>250</b> | -        | -        | 1,63e+5              | 4,13     | -                    | -        | -                    | -        | 6,85e-12             | 2,72     | 3,43e-11             | 3,12     | 0,85                 | 0,24     | -                    | -        | -                    | -        | 3,77e-4              |
| <b>325</b> | -        | -        | 1,41e+4              | 3,38     | 6,44e+5              | 1,20     | 3,18e+5              | 16,6     | 5,95e-12             | 2,19     | 2,39e-11             | 5,74     | 0,90                 | 0,51     | 5,59e-8              | 21,4     | 0,57                 | 1,92     | 1,59e-4              |
| <b>350</b> | -        | -        | 6,67e+3              | 4,77     | 3,15e+5              | 1,08     | 3,35e+5              | 4,57     | 6,01e-12             | 3,26     | 2,20e-11             | 7,94     | 0,91                 | 0,65     | 9,10e-8              | 9,68     | 0,55                 | 2,18     | 3,29e-4              |
| <b>375</b> | 6,92e-7  | 6,87     | 2,82e+3              | 6,19     | 1,10e+5              | 1,31     | 3,68e+5              | 8,01     | 6,21e-12             | 6,19     | 3,23e-11             | 10,1     | 0,90                 | 0,80     | 1,71e-7              | 12,9     | 0,56                 | 3,47     | 4,47e-4              |
| <b>400</b> | 5,24e-7  | 5,5      | 1,41e+3              | 5,81     | 5,99e+4              | 1,08     | 4,54e+5              | 11,1     | 6,58e-12             | 4,35     | 2,97e-11             | 9,08     | 0,91                 | 0,68     | 3,86e-7              | 9,84     | 0,51                 | 2,62     | 3,20e-4              |
| <b>425</b> | 5,2e-7   | 3,5      | 6,26e+2              | 5,75     | 3,67e+4              | 0,88     | 5,11e+5              | 9,85     | 7,15e-12             | 5,94     | 2,77e-11             | 7,36     | 0,91                 | 0,53     | 5,03e-7              | 6,47     | 0,48                 | 1,73     | 2,06e-4              |
| <b>450</b> | 4,50e-7  | 4,2      | 2,01e+2              | 4,0      | 1,54e+4              | 0,68     | 5,02e+5              | 8,25     | -                    | -        | 4,43e-11             | 5,44     | 0,89                 | 0,36     | 6,20e-7              | 3,98     | 0,49                 | 0,99     | 1,82e-4              |
| <b>475</b> | 4,48e-7  | 2,4      | 1,56e+2              | 4,40     | 8,09e+3              | 0,69     | 5,96e+5              | 12,9     | -                    | -        | 2,51e-11             | 6,43     | 0,93                 | 0,40     | 1,04e-6              | 3,37     | 0,46                 | 0,95     | 1,78e-4              |
| <b>500</b> | 3,19e-7  | 5,34     | 7,38e+1              | 7,21     | 4,64e+3              | 0,46     | 7,12e+5              | 11,9     | -                    | -        | 3,17e-11             | 5,68     | 0,91                 | 0,37     | 1,46e-6              | 1,81     | 0,46                 | 0,45     | 6,79e-5              |
| <b>525</b> | 3,91e-7  | 2,14     |                      |          | 2,97e+3              | 0,45     | 5,96e+5              | 13,8     | -                    | -        | 4,74e-11             | 4,32     | 0,89                 | 0,26     | 1,66e-6              | 1,96     | 0,48                 | 0,46     | 1,06e-4              |
| <b>550</b> | 3,57e-7  | 1,67     |                      |          | 1,93e+3              | 0,32     | 3,96e+5              | 7,31     | -                    | -        | 3,70e-11             | 3,78     | 0,91                 | 0,22     | 1,68e-6              | 1,33     | 0,50                 | 0,29     | 6,62e-5              |
| <b>575</b> | 3,23e-7  | 2,04     |                      |          | 1,32e+3              | 0,35     | 2,45e+5              | 4,88     | -                    | -        | 3,24e-11             | 5,27     | 0,92                 | 0,30     | 1,40e-6              | 1,36     | 0,52                 | 0,28     | 9,47e-5              |
| <b>600</b> | 2,86e-7  | 3,59     |                      |          | 9,55e+2              | 0,54     | 2,08e+5              | 4,95     | -                    | -        | 3,44e-11             | 10,5     | 0,92                 | 0,59     | 8,41e-7              | 1,92     | 0,57                 | 0,36     | 2,66e-4              |
| <b>625</b> | 2,50e-7  | 5,14     |                      |          | 6,86e+2              | 0,70     | 1,50e+5              | 4,60     | -                    | -        | 4,12e-11             | 17,6     | 0,91                 | 0,99     | 7,56e-7              | 2,33     | 0,59                 | 0,41     | 4,58e-4              |
| <b>650</b> | 2,23e-7  | 5,41     |                      |          | 5,19e+2              | 0,76     | 1,39e+5              | 6,32     | -                    | -        | 6,31e-11             | 22,4     | 0,90                 | 1,29     | 7,10e-7              | 2,62     | 0,60                 | 0,44     | 4,82e-4              |
| <b>675</b> | 2,00e-7  | 5,89     |                      |          | 4,02e+2              | 0,79     | 1,25e+5              | 5,80     | -                    | -        | 8,97e-11             | 28,3     | 0,88                 | 1,66     | 7,10e-7              | 2,50     | 0,61                 | 0,41     | 4,91e-4              |
| <b>700</b> | 1,71e-7  | 9,58     |                      |          | 3,16e+2              | 1,30     | 8,33e+4              | 4,76     | -                    | -        | 2,87e-10             | 33,9     | 0,82                 | 3,40     | 6,64e-7              | 3,49     | 0,63                 | 0,56     | 5,08e-4              |
| <b>725</b> | 1,64e-7  | 6,67     |                      |          | 2,68e+2              | 0,97     | 8,97e+4              | 4,85     | -                    | -        | 3,68e-10             | 32,7     | 0,82                 | 2,74     | 7,19e-7              | 2,55     | 0,63                 | 0,40     | 5,53e-4              |

Tab. C5: Parameter des Ersatzschaltkreises (R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>) bzw. L(R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>); Probe Eu41-1.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>1</sub>/C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>250</b> | -        | -        | 5,62e+5              | 43       | 3,79e+6              | 31       | -                    | -        | 2,04e-11                           | 25,5     | 0,86                 | 4,5      | 2,38e-11             | 25       | 0,89                 | 13,5     | -                    | -        | -                    | -        | 6,77e-5              |
| <b>275</b> | -        | -        | 2,43e+5              | 6        | 2,24e+6              | 3,9      | -                    | -        | 1,99e-11                           | 5,9      | 0,87                 | 0,7      | 3,54e-11             | 17       | 0,87                 | 1,74     | -                    | -        | -                    | -        | 3,10e-5              |
| <b>300</b> | -        | -        | 2,07e+5              | 1,03     | 9,40e+5              | 0,55     | -                    | -        | 1,22e-11                           | 1,94     | 0,88                 | 0,12     | 4,37e-11             | 4,85     | 0,85                 | 0,44     | -                    | -        | -                    | -        | 1,50e-4              |
| <b>325</b> | -        | -        | 3,73e+4              | 7,26     | 4,37e+5              | 2,46     | 2,313e+5             | 10,4     | 1,49e-11                           | 14,6     | 0,90                 | 1,12     | 5,27e-11             | 15,1     | 0,86                 | 1,5      | 1,24e-8              | 33       | 0,79                 | 8,7      | 3,10e-5              |
| <b>350</b> | -        | -        | 1,62e+4              | 6,15     | 2,18e+5              | 2,12     | 3,21e+5              | 10,6     | 1,00e-11                           | 17,5     | 0,93                 | 1,2      | 5,92e-11             | 13,7     | 0,86                 | 1,2      | 6,54e-8              | 29       | 0,62                 | 6,5      | 1,84e-4              |
| <b>375</b> | 9,19e-7  | 25,2     | 5,87e+3              | 5,06     | 8,27e+4              | 1,98     | 3,57e+5              | 9,94     | 3,19e-12                           | 4,5      | -                    | -        | 1,00e-10             | 14,7     | 0,81                 | 1,3      | 1,93e-7              | 16,5     | 0,55                 | 4,1      | 3,80e-4              |
| <b>400</b> | 8,92e-7  | 7,8      | 3,30e+3              | 2,9      | 4,14e+4              | 1,01     | 4,73e+5              | 11,9     | 3,13e-12                           | 2,4      | -                    | -        | 9,02e-11             | 8,9      | 0,84                 | 0,7      | 4,65e-7              | 7,9      | 0,51                 | 0,2      | 3,71e-4              |
| <b>425</b> | 8,20e-7  | 4,3      | 1,72e+3              | 2,13     | 1,92e+4              | 0,68     | 1,99e+6              | 43       | 3,35e-12                           | 1,48     | -                    | -        | 7,16e-11             | 6,7      | 0,87                 | 0,5      | 1,14e-6              | 3,9      | 0,46                 | 1,0      | 6,46e-4              |
| <b>450</b> | 7,41e-7  | 3,4      | 9,69e+2              | 2,1      | 9,72e+3              | 0,43     | -                    | -        | 3,78e-12                           | 1,18     | -                    | -        | 6,32e-11             | 5,5      | 0,88                 | 0,4      | 1,64e-6              | 1,85     | 0,46                 | 0,3      | 1,96e-4              |
| <b>475</b> | 6,23e-7  | 10,6     | 4,91e+2              | 11,5     | 4,86e+3              | 1,75     | -                    | -        | 5,11e-12                           | 5,9      | -                    | -        | 6,45e-11             | 21       | 0,88                 | 1,5      | 2,22e-6              | 2,4      | 0,47                 | 0,5      | 7,86e-5              |
| <b>500</b> | 5,39e-7  | 3        | 2,91e+2              | 5,5      | 2,83e+3              | 0,7      | -                    | -        | 7,18e-12                           | 2,7      | -                    | -        | 6,32e-11             | 6,7      | 0,89                 | 0,5      | 2,66e-6              | 0,6      | 0,48                 | 0,2      | 4,61e-5              |
| <b>525</b> | 4,50e-7  | 2,14     | 1,98e+2              | 10,9     | 1,80e+3              | 1,4      | -                    | -        | 1,09e-11                           | 5,72     | -                    | -        | 6,54e-11             | 9,9      | 0,89                 | 0,8      | 2,93e-6              | 0,67     | 0,49                 | 0,2      | 4,81e-4              |
| <b>550</b> | 3,54e-7  | 1,85     | 2,07e+2              | 20,2     | 1,12e+3              | 4,3      | 7,27e+5              | 40       | 1,31e-11                           | 17       | -                    | -        | 5,81e-11             | 21       | 0,91                 | 1,6      | 3,05e-6              | 2,3      | 0,5                  | 0,5      | 3,15e-5              |
| <b>600</b> | 2,46e-7  | 2,40     | -                    | -        | 4,91e+2              | 0,7      | 1,49e+5              | 19,9     | -                                  | -        | -                    | -        | 3,77e-11             | 17       | 0,92                 | 0,92     | 3,43e-6              | 2,3      | 0,54                 | 0,64     | 5,27e-5              |
| <b>650</b> | 2,01e-7  | 4,16     | -                    | -        | 2,26e+2              | 0,61     | 2,17e+5              | 37       | -                                  | -        | -                    | -        | 7,62e-11             | 35       | 0,90                 | 2,0      | 3,92e-6              | 2,54     | 0,57                 | 0,46     | 1,71e-4              |

Tab. C6: Parameter des Ersatzschaltkreises (R<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>) bzw. L(R<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>); Probe Eu41-3.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>225</b> | -        | -        | 1,48e+5              | 1,2      | 3,23e+6              | 1,4      | -                    | -        | 8,32e-12             | 0,8      | 2,52e-11             | 1,7      | 0,94                 | 1,8      | -                    | -        | -                    | -        | 3,47e-5              |
| <b>250</b> | -        | -        | 6,03e+4              | 1,5      | 1,41e+6              | 0,5      | -                    | -        | 8,58e-12             | 1,2      | 3,15e-11             | 2,2      | 0,91                 | 0,2      | -                    | -        | -                    | -        | 5,80e-5              |
| <b>275</b> | -        | -        | 2,74e+4              | 6,4      | 5,71e+5              | 5,7      | 3,98e+5              | 12,5     | 8,68e-12             | 4,5      | 3,28e-11             | 17       | 0,91                 | 1,7      | 3,86e-9              | 35       | 0,77                 | 9        | 5,96e-4              |
| <b>300</b> | -        | -        | 1,14e+4              | 6,4      | 2,27e+5              | 2,7      | 5,15e+5              | 5,5      | 9,02e-12             | 4,6      | 3,46e-11             | 15       | 0,92                 | 1,3      | 1,55e-8              | 20       | 0,67                 | 4        | 6,26e-4              |
| <b>325</b> | -        | -        | 6,33e+3              | 10       | 1,39e+5              | 3,1      | 5,64e+5              | 8,5      | 1,02e-11             | 7,4      | 4,78e-11             | 19       | 0,90                 | 1,7      | 4,47e-8              | 21       | 0,63                 | 4,4      | 1,15e-3              |
| <b>350</b> | -        | -        | 2,52e+3              | 8,7      | 5,51e+4              | 2        | 7,75e+5              | 13       | 1,18e-11             | 5,8      | 4,77e-11             | 15       | 0,91                 | 1,2      | 1,48e-7              | 10       | 0,54                 | 2,4      | 4,74e-4              |
| <b>375</b> | -        | -        | 1,83e+3              | 31       | 2,46e+4              | 5,6      | -                    | -        | 1,29e-11             | 20       | 2,62e-11             | 36       | 0,96                 | 4        | 4,29e-7              | 9,5      | 0,48                 | 3        | 4,59e-3              |
| <b>400</b> | -        | -        | 5,31e+2              | 13       | 1,39e+4              | 1,4      | -                    | -        | 1,87e-11             | 9,9      | 5,28e-11             | 15,2     | 0,91                 | 1,1      | 6,35e-7              | 2,3      | 0,47                 | 1,7      | 4,43e-4              |
| <b>425</b> | 3,16e-7  | 4,3      | 3,15e+2              | 8,7      | 7,19e+3              | 0,9      | -                    | -        | 1,66e-11             | 6,4      | 6,00e-11             | 10       | 0,9                  | 0,7      | 8,26e-7              | 1,3      | 0,49                 | 0,4      | 1,70e-4              |
| <b>450</b> | 3,20e-7  | 3,6      | 1,32e+2              | 14,6     | 4,17e+3              | 0,8      | -                    | -        | 2,27e-11             | 9        | 8,84e-11             | 10,2     | 0,88                 | 0,7      | 1,01e-6              | 1,1      | 0,49                 | 0,3      | 1,34e-4              |
| <b>475</b> | 3,07e-7  | 5,2      | 3,00e+1              | 47       | 2,60e+3              | 1,1      | -                    | -        | 5,63e-11             | 32       | 1,47e-10             | 13       | 0,85                 | 1        | 1,13e-6              | 1,1      | 0,52                 | 0,3      | 1,78e-4              |
| <b>500</b> | 2,91e-7  | 3,1      | -                    | -        | 1,63e+3              | 0,6      | -                    | -        | -                    | -        | 1,70e-10             | 7        | 0,85                 | 0,4      | 1,19e-6              | 1,3      | 0,53                 | 0,3      | 2,80e-4              |
| <b>525</b> | 2,55e-7  | 4,1      | -                    | -        | 1,04e+3              | 0,8      | -                    | -        | -                    | -        | 1,59e-10             | 12       | 0,86                 | 0,7      | 1,81e-6              | 1,7      | 0,51                 | 0,41     | 5,05e-4              |
| <b>550</b> | 2,23e-7  | 4,5      | -                    | -        | 6,45e+2              | 0,9      | -                    | -        | -                    | -        | 1,33e-10             | 17       | 0,87                 | 0,95     | 2,19e-6              |          | 0,52                 | 0,4      | 5,59e-4              |
| <b>575</b> | 1,95e-7  | 5,3      | -                    | -        | 4,25e+2              | 1        | -                    | -        | -                    | -        | 1,55e-10             | 25       | 0,87                 | 0        | 2,73e-6              | 1,9      | 0,52                 | 0,4      | 7,41e-4              |
| <b>600</b> | 1,73e-7  | 5        | -                    | -        | 2,70e+2              | 1        | -                    | -        | -                    | -        | 2,06e-10             | 33       | 0,86                 | 2        | 3,72e-6              | 2,3      | 0,52                 | 0,55     | 5,96e-4              |
| <b>625</b> | 1,54e-7  | 5        | -                    | -        | 1,85e+2              | 1        | -                    | -        | -                    | -        | 4,63e-10             | 34       | 0,82                 | 2,7      | 4,36e-6              | 2        | 0,53                 | 0,4      | 5,86e-4              |

Tab. C7: Parameter des Ersatzschaltkreises (R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>) bzw. L(R<sub>1</sub>C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>); Probe EM11-1.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>1</sub>/C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>200</b> | -        | -        | 1,92e+5              | 4,6      | 3,58e+6              | 3,54     | -                    | -        | 1,08e-11                           | 7,03     | 0,95                 | 0,7      | 2,24e-11             | 11       | 0,92                 | 1,1      | -                    | -        | -                    | -        | 1,84e-5              |
| <b>225</b> | -        | -        | 7,87e+4              | 2,2      | 1,63e+6              | 0,72     | -                    | -        | 1,06e-11                           | 4,2      | 0,95                 | 0,34     | 2,83e-11             | 3,64     | 0,91                 | 0,35     | -                    | -        | -                    | -        | 1,91e-5              |
| <b>250</b> | -        | -        | 2,03e+4              | 5,1      | 4,42e+5              | 2,2      | 9,05e+5              | 6,7      | 5,95e-12                           | 3,23     | -                    | -        | 3,19e-11             | 12,7     | 0,91                 | 1,2      | 2,48e-8              | 13       | 0,61                 | 3,0      | 5,29e-4              |
| <b>275</b> | -        | -        | 1,40e+4              | 3,3      | 3,08e+5              | 1,4      | 9,96e+5              | 5,3      | 6,00e-12                           | 2,2      | -                    | -        | 3,38e-11             | 8,4      | 0,91                 | 0,7      | 3,41e-8              | 10       | 0,61                 | 2,3      | 2,10e-4              |
| <b>300</b> | -        | -        | 6,62e+3              | 3,9      | 1,40e+5              | 1,3      | 9,75e+5              | 6,6      | 6,20e-12                           | 2,6      | -                    | -        | 3,60e-11             | 9,4      | 0,91                 | 0,8      | 6,83e-8              | 8,6      | 0,59                 | 2,0      | 2,91e-4              |
| <b>325</b> | -        | -        | 3,36e+3              | 3,9      | 7,02e+4              | 1,2      | 1,31e+6              | 12,6     | 6,42e-12                           | 2,6      | -                    | -        | 3,60e-11             | 9,4      | 0,91                 | 0,7      | 1,55e-7              | 7,1      | 0,54                 | 1,7      | 2,44e-4              |
| <b>350</b> | -        | -        | 1,61e+3              | 5,2      | 3,60e+4              | 1,2      | 1,33e+6              | 19,5     | 6,99e-12                           | 3,6      | -                    | -        | 4,33e-11             | 11,1     | 0,90                 | 0,8      | 3,12e-7              | 6,6      | 0,51                 | 1,7      | 3,29e-4              |
| <b>375</b> | -        | -        | 9,49e+2              | 6,3      | 1,95e+4              | 1,1      | -                    | -        | 7,82e-12                           | 4,2      | -                    | -        | 3,40e-11             | 12,6     | 0,92                 | 0,9      | 7,89e-7              | 2,7      | 0,47                 | 0,9      | 4,18e-4              |
| <b>400</b> | 4,56e-7  | 3        | 6,50e+2              | 3,1      | 1,12e+4              | 0,5      | -                    | -        | 7,31e-12                           | 2,02     | -                    | -        | 3,50e-11             | 6,3      | 0,92                 | 0,4      | 1,14e-6              | 1,1      | 0,47                 | 0,4      | 9,36e-5              |
| <b>425</b> | 4,33e-7  | 3,15     | 3,71e+2              | 4,8      | 6,46e+3              | 0,6      | -                    | -        | 8,28e-12                           | 2,6      | -                    | -        | 4,01e-11             | 7,8      | 0,92                 | 0,4      | 1,67e-6              | 1,2      | 0,47                 | 0,5      | 1,14e-4              |
| <b>450</b> | 4,03e-7  | 4,5      | 2,11e+2              | 12,7     | 4,33e+3              | 1,04     | -                    | -        | 1,035e-11                          | 6,2      | -                    | -        | 5,89e-11             | 14,1     | 0,90                 | 1        | 1,75e-6              | 1,8      | 0,50                 | 0,5      | 2,97e-4              |
| <b>475</b> | 3,66e-7  | 9        | 8,14e+1              | 37       | 2,73e+3              | 1,6      | -                    | -        | 1,66e-11                           | 29       | -                    | -        | 8,52e-11             | 18,8     | 0,86                 | 1,4      | 2,08e-6              | 2,0      | 0,51                 | 0,54     | 3,99e-4              |
| <b>500</b> | 3,59e-7  | 3,3      | -                    | -        | 1,87e+3              | 0,57     | -                    | -        | -                                  | -        | -                    | -        | 1,32e-10             | 7,9      | 0,85                 | 0,5      | 2,07e-6              | 1,6      | 0,52                 | 0,4      | 3,56e-4              |
| <b>525</b> | 3,14e-7  | 2,53     | -                    | -        | 1,19e+3              | 0,42     | -                    | -        | -                                  | -        | -                    | -        | 8,86e-11             | 7,2      | 0,88                 | 0,4      | 1,86e-6              | 1,1      | 0,54                 | 0,3      | 1,99e-4              |
| <b>550</b> | 2,74e-7  | 3        | -                    | -        | 7,96e+2              | 0,5      | -                    | -        | -                                  | -        | -                    | -        | 6,62e-11             | 10       | 0,90                 | 0,6      | 1,92e-6              | 1,2      | 0,55                 | 0,3      | 2,44e-4              |
| <b>575</b> | 2,38e-7  | 3,47     | -                    | -        | 5,45e+2              | 0,6      | 3,49e+5              | 16,1     | -                                  | -        | -                    | -        | 6,70e-11             | 14,5     | 0,9                  | 0,8      | 1,70e-6              | 2        | 0,57                 | 0,4      | 2,95e-4              |
| <b>600</b> | 2,04e-7  | 3,9      | -                    | -        | 3,53e+2              | 0,6      | 1,81e+5              | 10,1     | -                                  | -        | -                    | -        | 8,17e-11             | 21       | 0,89                 | 1,2      | 1,63e-6              | 2        | 0,59                 | 0,4      | 3,25e-4              |
| <b>625</b> | 1,89e-7  | 3,8      | -                    | -        | 2,74e+2              | 0,57     | 1,27e+5              | 7        | -                                  | -        | -                    | -        | 9,00e-11             | 25       | 0,89                 | 1,4      | 1,85e-6              | 1,8      | 0,59                 | 1,3      | 3,03e-4              |
| <b>650</b> | 1,74e-7  | 3,7      | -                    | -        | 1,94e+2              | 0,6      | 8,48e+4              | 6        | -                                  | -        | -                    | -        | 1,06e-10             | 32       | 0,89                 | 1,9      | 2,01e-6              | 1,8      | 0,60                 | 0,3      | 3,09e-4              |

Tab. C8: Parameter des Ersatzschaltkreises  $(R_1Q_1/C_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$  bzw.  $L(R_1Q_1/C_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ ; Probe EM21-1.

| T   | L       | % | R <sub>1</sub> | %  | R <sub>2</sub> | % | R <sub>3</sub> | %  | V <sub>1</sub> /C <sub>1</sub> | %  | n <sub>1</sub> | %   | V <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> | %  | n <sub>2</sub> | %   | V <sub>3</sub> | %  | n <sub>3</sub> | % | χ <sup>2</sup> |
|-----|---------|---|----------------|----|----------------|---|----------------|----|--------------------------------|----|----------------|-----|--------------------------------|----|----------------|-----|----------------|----|----------------|---|----------------|
| 200 | -       | - | 1,80e+5        | 6  | 1,89e+6        | 4 | -              | -  | 1,57e-11                       | 7  | 0,91           | 0,7 | 2,48e-11                       | 16 | 0,93           | 2   | -              | -  | -              | - | 1,04e-4        |
| 225 | -       | - | 7,89e+4        | 2  | 7,85e+5        | 1 | -              | -  | 1,79e-11                       | 3  | 0,91           | 0,3 | 3,25e-11                       | 5  | 0,91           | 0,5 | -              | -  | -              | - | 1,64e-5        |
| 275 | -       | - | 1,19e+4        | 3  | 1,44e+5        | 1 | 1,12e+6        | 9  | 5,36e-12                       | 2  | -              | -   | 4,44e-11                       | 10 | 0,91           | 1   | 7,34e-8        | 7  | 0,55           | 2 | 2,11e-4        |
| 300 | -       | - | 5,38e+3        | 6  | 6,61e+4        | 2 | 7,42e+5        | 9  | 5,76e-12                       | 5  | -              | -   | 6,94e-11                       | 16 | 0,87           | 1   | 7,87e-8        | 12 | 0,6            | 2 | 7,53e-4        |
| 325 | -       | - | 2,90e+3        | 6  | 3,35e+4        | 2 | 1,13e+6        | 17 | 5,98e-12                       | 5  | -              | -   | 6,72e-11                       | 16 | 0,87           | 1   | 1,43e-7        | 9  | 0,58           | 2 | 5,95e-4        |
| 350 |         |   | 1,46e+3        | 8  | 1,88e+4        | 2 | 1,29e+6        | 23 | 6,44e-12                       | 6  |                |     | 8,41e-11                       | 18 | 0,87           | 1   | 2,33e-7        | 7  | 0,57           | 2 | 6,16e-4        |
| 375 | 5,26e-7 | 8 | 1,08e+3        | 7  | 1,03e+4        | 2 | 9,46e+5        | 20 | 5,39e-12                       | 5  | -              | -   | 5,53e-11                       | 20 | 0,90           | 1   | 3,86e-7        | 6  | 0,55           | 1 | 6,37e-4        |
| 400 | 4,73e-7 | 4 | 6,55e+2        | 4  | 5,79e+3        | 1 | 3,10e+6        | 44 | 5,95e-12                       | 2  | -              | -   | 4,81e-11                       | 10 | 0,91           | 1   | 7,36e-7        | 2  | 0,52           | 2 | 1,32e-4        |
| 425 | 4,39e-7 | 4 | 4,42e+2        | 11 | 3,92e+3        | 2 | -              | -  | 6,61e-12                       | 6  | -              | -   | 5,03e-11                       | 25 | 0,91           | 2   | 1,08e-6        | 2  | 0,51           | 6 | 6,41e-4        |
| 450 | 3,92e-7 | 3 | 2,22e+2        | 10 | 2,06e+3        | 1 | -              | -  | 9,17e-12                       | 4  | -              | -   | 6,15e-11                       | 12 | 0,90           | 1   | 1,79e-6        | 3  | 0,51           | 2 | 1,05e-4        |
| 475 | 3,62e-7 | 4 | 1,00e+2        | 33 | 1,23e+3        | 3 | -              | -  | 1,76e-11                       | 16 | -              | -   | 8,98e-11                       | 16 | 0,88           | 1   | 2,80e-6        | 1  | 0,51           | 2 | 1,19e-4        |
| 500 | 3,22e-7 | 2 | -              | -  | 8,37e+2        | 1 | -              | -  | -                              | -  | -              | -   | 8,67e-11                       | 8  | 0,88           | 1   | 3,92e-6        | 1  | 0,51           | 1 | 1,27e-4        |
| 525 | 2,86e-7 | 3 | -              | -  | 5,77e+2        | 1 | 5,31e+5        | 47 | -                              | -  | -              | -   | 4,43e-11                       | 12 | 0,91           | 1   | 5,18e-6        | 2  | 0,51           | 1 | 1,83e-4        |
| 550 | 2,46e-7 | 3 | -              | -  | 3,50e+2        | 1 | 2,44e+5        | 48 | -                              | -  | -              | -   | 2,45e-11                       | 21 | 0,95           | 1   | 5,90e-6        | 3  | 0,51           | 1 | 2,86e-4        |
| 575 | 2,43e-7 | 2 | -              | -  | 2,67e+2        | 1 | 1,56e+5        | 22 | -                              | -  | -              | -   | 1,04e-11                       | 1  | -              | -   | 4,88e-6        | 2  | 0,52           | 1 | 3,50e-4        |
| 600 | 2,15e-7 | 2 | -              | -  | 1,92e+2        | 1 | 1,52e+5        | 25 | -                              | -  | -              | -   | 1,20e-11                       | 1  | -              | -   | 5,50e-6        | 2  | 0,53           | 1 | 3,53e-4        |

Tab. C9: Parameter des Ersatzschaltkreises (R<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>) bzw. L(R<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>Q<sub>3</sub>); Probe EMFe100-1.

| <b>T</b>   | <b>L</b> | <b>%</b> | <b>R<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>R<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>1</sub>/C<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>1</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>2</sub></b> | <b>%</b> | <b>V<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>n<sub>3</sub></b> | <b>%</b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|------------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| <b>200</b> | -        | -        | 1,96e+5              | 5        | 2,85e+6              | 5        | -                    | -        | 6,07e-12                           | 10       | 0,96                 | 1        | 3,43e-11             | 16       | 0,90                 | 2        | -                    | -        | -                    | -        | 7,01e-5              |
| <b>225</b> | -        | -        | 8,59e+4              | 2        | 1,26e+6              | 1        | -                    | -        | 6,097e-12                          | 6        | 0,96                 | 1        | 4,48e-11             | 6        | 0,88                 | 2        | -                    | -        | -                    | -        | 4,05e-5              |
| <b>275</b> | -        | -        | 1,63e+4              | 2        | 1,94e+5              | 2        | 1,61e+6              | 11       | 3,694e-12                          | 2        | -                    | -        | 4,42e-11             | 10       | 0,90                 | 2        | 3,39e-8              | 11       | 0,6                  | 2        | 1,65e-4              |
| <b>300</b> | -        | -        | 8,37e+3              | 3        | 1,06e+5              | 2        | 1,29e+6              | 8        | 3,74e-12                           | 3        | -                    | -        | 5,89e-11             | 12       | 0,88                 | 2        | 2,92e-8              | 10       | 0,64                 | 2        | 4,83e-4              |
| <b>325</b> | -        | -        | 4,76e+3              | 4        | 5,61e+4              | 2        | 1,20e+6              | 11       | 3,86e-12                           | 3        | -                    | -        | 5,45e-11             | 14       | 0,90                 | 1        | 7,06e-8              | 9        | 0,6                  | 2        | 5,45e-4              |
| <b>350</b> | 6,32e-7  | 33       | 2,51e+3              | 15       | 3,01e+4              | 5        | 7,11e+5              | 37       | 3,80e-12                           | 12       | -                    | -        | 7,16e-11             | 54       | 0,88                 | 4        | 1,16e-7              | 29       | 0,62                 | 6        | 9,07e-3              |
| <b>375</b> | 5,61e-7  | 5        | 1,59e+3              | 3        | 1,55e+4              | 1        | 7,99e+5              | 15       | 3,93e-12                           | 2        | -                    | -        | 4,10e-11             | 10       | 0,92                 | 1        | 3,95e-7              | 5        | 0,52                 | 1        | 1,65e-4              |
| <b>400</b> | 5,41e-7  | 4        | 1,11e+3              | 2        | 1,06e+4              | 1        | 7,86e+5              | 15       | 4,16e-12                           | 2        | -                    | -        | 4,08e-11             | 9        | 0,92                 | 1        | 5,74e-7              | 4        | 0,52                 | 1        | 1,42e-4              |
| <b>425</b> | 5,17e-7  | 3        | 7,02e+2              | 3        | 6,53e+3              | 1        | 6,45e+5              | 9        | 4,55e-12                           | 2        | -                    | -        | 4,34e-11             | 9        | 0,92                 | 1        | 5,39e-7              | 3        | 0,52                 | 1        | 1,22e-4              |
| <b>450</b> | 4,77e-7  | 2        | 4,55e+2              | 2        | 3,94e+3              | 1        | 1,07e+6              | 17       | 5,45e-12                           | 1        | -                    | -        | 3,95e-11             | 7        | 0,93                 | 1        | 1,11e-6              | 2        | 0,50                 | 1        | 6,09e-5              |
| <b>475</b> | 4,12e-7  | 2        | 3,27e+2              | 5        | 2,60e+3              | 1        | -                    | -        | 6,89e-12                           | 3        | -                    | -        | 3,92e-11             | 11       | 0,93                 | 1        | 1,49e-6              | 1        | 0,53                 | 1        | 1,31e-4              |
| <b>500</b> | 3,97e-7  | 3        | 1,80e+2              | 10       | 1,80e+3              | 1        | -                    | -        | 9,63e-12                           | 4        | -                    | -        | 5,89e-11             | 11       | 0,91                 | 1        | 1,88e-6              | 1        | 0,50                 | 1        | 8,77e-5              |
| <b>525</b> | 3,62e-7  | 6        | 8,74e+1              | 50       | 1,23e+3              | 2        | -                    | -        | 1,85e-11                           | 22       | -                    | -        | 8,39e-11             | 24       | 0,88                 | 2        | 1,40e-6              | 1        | 0,54                 | 1        | 2,91e-4              |
| <b>550</b> | 3,17e-7  | 6        | -                    | -        | 8,96e+2              | 1        | 2,63e+5              | 15       | -                                  | -        | -                    | -        | 1,17e-10             | 10       | 0,86                 | 2        | 1,83e-6              | 2        | 0,54                 | 1        | 2,59e-4              |
| <b>600</b> | 2,41e-7  | 5        | -                    | -        | 4,65e+2              | 1        | 1,20e+5              | 12       | -                                  | -        | -                    | -        | 8,93e-11             | 23       | 0,88                 | 2        | 2,37e-6              | 3        | 0,56                 | 1        | 5,64e-4              |
| <b>625</b> | 2,10e-7  | 5        | -                    | -        | 3,21e+2              | 1        | 1,02e+5              | 15       | -                                  | -        | -                    | -        | 8,72e-11             | 33       | 0,88                 | 2        | 3,03e-6              | 2        | 0,56                 | 1        | 6,30e-4              |
| <b>650</b> | 1,89e-7  | 6        | -                    | -        | 2,34e+2              | 1        | 2,96e+5              | 54       | -                                  | -        | -                    | -        | 1,36e-10             | 45       | 0,87                 | 3        | 3,62e-6              | 4        | 0,55                 | 1        | 7,77e-4              |

Tab. C10: Parameter des Ersatzschaltkreises  $(R_1Q_1/C_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$  bzw.  $L(R_1Q_1/C_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ ; Probe EMFe118-1.

---

**Literaturverzeichnis**

- [AA97] Abdel-Fattan Wafa I., Abdellah R., *Ceram. Intern.*, 1997, 23, 463-469
- [Abd98] Abdel-Fattan Wafa I., *J. Sol-Gel. Science and Technol.*, 1998, 13, 981-985
- [AMS02] Amini M. M., Mehraban Z., Sabounchei S. J. S., *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, 78, 81-87
- [Ano64] Anon., Phase Diagrams for Ceramicists, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1964, 167
- [AST77] Alpen U., Schulz H., Talat G.H. and Böhm H., *Sol. State Commun.*, 1977, 23, 911-914
- [AXS03] Bruker AXS: *TOPAS V2.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data* - User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2003
- [Ayr77] Ayranci B., *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 1977, 57, 299-312
- [BBM97] Bruneton E., Bigarre J., Michel D. und Colomban Ph., *J. Mater. Science*, 1997, 32, 3541-3548
- [Bea94] Beall G. H., *In Mineral. Soc. Amer. Rew.*, 1994, 29, 468-505
- [BG66] Bradley J. N., Green P. D., *Trans. Farady Soc.*, 1966, 62, 2069
- [BH67] Behruzi M., Hahn Th., *Naturwissenschaften*, 1967, 54, 643
- [BH77] Behruzi M. und Hahn Th., *Forschr. Mineral.*, 1977, 55, 197
- [Bou88] Boukamp B. A., *Equivalent Circuit* - User Manual, University of Twente, Dept. Chemical Technology, Enschede, 1988/89
- [BPJ77] Biefeld R. M., Pike G. E. and Johnson R. T., *Phys. Rev.*, 1977, 15, 5912-5920
- [BS90] Brinker C. and Scherer G., *Sol-Gel-Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990
- [BSH88] Barhmi A. E., Schouler E. J. L., Hammou A. und Kleitz M., *Adv. in Ceramics*, 1988, 24, 885
- [Bue54] Buerger M. J., *Amer. Mineralog.*, 1954, 39, 600-614
- [Col89] Colomban Ph., *Ceram. Internat.*, 1989, 15, 23-50
- [Cro03] Crocoll M. *Modellierung und Simulation Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen*, Dissertation, Karlsruhe, 2003
- [DD86] Dondur V. und Dimitrijevic R., *J. Solid State Chem.*, 1986, 63, 46-51
- [DDP88] Dimitrijevic R., Dondur V. und Petranovic N., *J. Mat. Science*, 1988, 23, 4081-4084

- [DDP95] Dimitrijevic R., Dondur V. und Petranovic N., *J. Serb. Chem. Soc.*, 1995, 60(11), 1057-1065
- [EG04] Haberkorn R., Softwarepaket ERLRAY Programm *Graf\_2D* V5.0, Dudweiler, 2004
- [EQI04] Boukamp B. A., *Equivalent Circuit* V1.2, University of Twente, Copyright 2004
- [FF04] Haberkorn R., Softwarepaket ERLRAY Programm *FormFit* V5.4, Dudweiler, 2004
- [Fig66] Figgis N., *Introduction to Crystal Fields*, Interscience Publ., New York, 1966
- [Fun00] Funke K., *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie. Impedanzspektroskopie*, Institut für Physikalischen Chemie, Münster, 2000
- [Fun93] Funke K., *Prog. Solid. St. Chem.*, 22, 11, Pergamon Press, Oxford, 1993
- [GH79] Guth H., Heger G., *Fast Ion Transport in Solid, Elektrodes, Elektrolytes*, 1979, 499-502
- [GP01] Ghosh N. N., Pramanik P., *Materials Science & Engineering*, 2001, C16, 113-117
- [GP97] Ghosh N. N., Pramanik P., *Material Science & Engineering*, 1997, B49, 79-83
- [Hab01] Haberkorn R., *Das Wesen des Realbaues. Grundlagen der Realbauanalyse*, Saarbrücken, 2001
- [HF84] Hazen R. M., Finger L. W., *Comparative Crystal Chemistry*, Chichester, John Wiley & Sons, 1984
- [HG79] Hill R. J., Gibb G.V., *Acta Cryst.*, 1979, B35, 25
- [HG90] Hartl-Gunselmann A., *Untersuchungen zur Kristallchemie von ternären halogeniden des Typs  $AB_2X_5$  (A: K, Rb, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I) und zur Ionenleitfähigkeit in den Verbindungen  $M_2Sn_5Cl_{12}$  (M: K, In)*, Dissertation, Universität des Saarlandes, 1991
- [HH90] Heinrichs H., Herrmann G., *Praktikum der analytischen Geochemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, 1990
- [HM86] Hurt R. L., Macdonald J. R., *Solid State Ionics*, 1986, 20, 111
- [Hob79] Hobbs L. W. J., *Am. Ceram. Soc.*, 1979, 62, (5-6), 267
- [ICS90] ICSD *Inorganic Crystal Structure Database*, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gmelin Institut, Release 97/1, 1990
- [JBK76] Johnson R. T., Biefeld R. M., Knotek M. K. and Morosin B., *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 680
- [KA74] Klug H. P., Alexander L.E., *X-ray Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, New York, 1974

- [KHB00] Krill C. E., Haberkorn R., Birringer R., *Handbook of Nanostuctured Materials and Nanotechnology*, Vol. 2, Nalwa H. (Ed.), Academic Press, San Diego, 155-211, 2000
- [KIA90] Kobayashi H., Ishibashi N., Akiba T. and Mitamura T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1990, 98, 703
- [KKA90] Kudo T., Fueki K., *Solid State Ionics*, 1990, VCH, Weinheim, 104  
Kudo T., Fueki K., *Solid State Ionics*, 1990, VCH, Weinheim, 120  
Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G., *J. Electrochem Soc.*, 1990, 137, 1023
- [Kri90] Krischner H., *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 4. Überarbeitete Auflage, Braugschweig, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [KS99] Khosrovani N. und Sleight A. W., *J. Inorg. Mat.*, 1999, 1, 3-10
- [Li68] Li C. T., *Z. Kristallog.*, 1968, 127, 327-348
- [Li70] Li C. T., *Z. Kristallog.*, 1970, 132, 118-128
- [LJ00] Lichtenstein A. I., Jones R. O., *Physical Review B*, 2000, 62, 487-493
- [LP68] Li T. and Peacor D. R., *Z. Kristallog.*, 1968, 126, 46-65
- [LP70] Langmyhr F., Paus P., *Anal. Chim. Acta*, 1968, 43, 397-408
- [Mac87] Macdonald J. R., *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987
- [Mai00] Maier J., *Festkörper - Fehler und Funktion. Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig, 2000
- [Mai84] Maier J., *Z. phys. Chemie Neue Folge*, 1984, 140, 191
- [MES93] Wilhelm D., Hartl. A, Programm *MESSF3DW: Steuerung, IS-Messdatenerfassung und -verarbeitung*, 1993
- [MES95] Moser H. O., Einfeld D., Steininger R., *Anka. Synchrotronquelle für Mikrofertigung und Analytik*, Karlsruhe, 1995
- [MJ74] Morosin B. and Johnson R.T., *Sandia Laboratories report*, SAND74-0296, Ir., 1974
- [ML94] Mazza D., Lucco-Borlera M., *J. Eur. Cer. Soc.*, 1994, 13, 61-65
- [MLB93] Mazza D., Lucco-Borlera M., Busca G., Delmastro A., *J. Eur. Cer. Soc.*, 1993, 11, 299-308
- [MS93] Müller G., Sternitzke M., *J. Mater. Scie. Letters*, 1993, 12, 278-280
- [MS76] Müller W. F., Schulz H., *Naturwissenschaften*, 1976, 63, 294

- [Mül03] Müller A., *Herstellung und Charakterisierung von Stannat-Keramiken für die Verwendung als Hochleistungswerkstoff*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003
- [Mül96] Müller U., *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Stuttgart, 1996
- [NB82] Nagel W., Böhm H., *Sol. State Commun.*, 1982, 42, 9, 625-631
- [NF92] Norby P., Fjellvag H., *Zeolites*, 1992, 12, 898-908
- [NI72] Nakagawa K., Izumitani T., *J. Non-Crys. Solid*, 1972, 7, 168-180
- [NKY92] Nakayama S., Kuroshima H., Sadaoka Y., Sakai Y. J., *Ceram. Soc. Jpn.*, Int Edition, 1992, 100, 7, 968-971
- [Nor90] Norby P., *Zeolites*, 1990, 10, 193-199
- [Paw81] Pawley G. S., *J. Appl. Cryst.*, 1981, 14, 357-361
- [PDF01] PDF-2 *Powder Diffraction File Database*, International Centre for Diffraction Data, Sets 1-89, 2001
- [Pet67] Petzoldt J., *Glastech. Berichte*, 1967, 40, 385-396
- [PP73] Pillars W. W., Peacor D. R., *Amer. Mineralog.*, 1973, 58, 681-690
- [RBH83] Renker B., Bernotat H., Heger C., Lehner N. und Press W., *Sol. State Ionics*, 1983, 9&10, 1341-1344
- [Rie69] Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, 65-71
- [PK93] Pascucci M. R., Katz R. N., *Interceram.*, 1993, 42, 2
- [Roc99] Rocholl F., *Messung und Simulation von Diffusionsprozessen in gemischt leitenden Oxide*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1999
- [RRO50] Roy R., Roy D. M. and Osborn E. F., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1950, 33, 152-160
- [Saa61] Saalfeld H., *Ber. der Deutsch. Keram. Ges.*, 1961, 38, 281-286
- [Sac05] Sachlara O., *Impedanzspektroskopie an SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren*, Dissertation, Tübingen, 2005
- [Sat90] Sata T., *Ceram. Internat.*, 1990, 16, 263-272
- [Sch18] Scherer P., *Göttinger Nachrichten*, 1918, 2, 98
- [Sch74] Schulz H., *J. Amer. Cer. Soc.*, 1974, 57, 7, 313-318
- [Sha76] Shannon R.D., *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751-767
- [SNM83] Skokan A., Neuhaus A., Meyer H.-J., *High Temperatures - High Pressures*, 1983, 15, 73-85
- [SSB05] Spieß L., Schwarzer R., Behnken H., Teichert G., *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner Verlag, Wiesbaden, 2005
- [SS77] Schönherr E., Schedler E., *J. Cryst. Growth*, 1977, 42, 289

- [SS82] Salmang H., Scholze H., *Keramik*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, B1 1982, B2 1983
- [ST72] Schulz H., Tscherry V., *Acta Cryst.*, 1972, B28, Part I-II, 2168-2177
- [STS91] Suzuki H., Takahashi J. and Saito H., *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, 10, 1312
- [TL70] Tscherry V., Laves F., *Naturwissenschaften*, 1970, 57, 194
- [Top03] Bruker AXS: *TOPAS V2.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*, Germany, 2003
- [TP82] Tindwa R. M., Perrotta A. J., *Mat. Res. Bull.*, 1982, 17, 873-881
- [TS70] Tscherry V., Schulz H., *Naturwissenschaften*, 1970, 57, 194
- [TSC72] Tscherry V., Schulz H. and Czank M., *Ber. der Deutsch. Keram. Ges.* 1972, 49, 153-154
- [TSL72] Tscherry V., Schulz H. and Laves F., *Z. Kristallog.*, 1972, 135, Part I-II 161-198
- [UKY98] Udawatte C. P., Kakihana M., Yoshimura M., *Solid State Ionics*, 1998, 108, 23-30
- [VS89] Veltri R., Scola D., *Powder Metall. Int.*, 1989, 21,18
- [Wed82] Wedler G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Weinheim, S. 168, 1982
- [WI95] Weißmantel Ch., Hamann C., *Grundlagen der Festkörperphysik*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, 4. Auflage, 1995
- Ibach H., Lüth H., *Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, 4. Auflage, 1995
- [Wil93] Wilhelm D., *Einführung zur Impedanzspektroskopie*, Saarbrücken, 1993
- [Wil96] Wilhelm D., *Hinweise zur DTA/TG/DSC*, Fa. Netzsch, Selb, Saarbrücken, 1996
- [Win53] Winkler H. G. F., *Acta Cryst.*, 1953, 6, 99
- [WS03] Workshop, *Methoden der Festkörperanalytik*, IAARC, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 20./21.03.2003
- [XHB00] Xu H., Heaney P. and Beall G. H., *Amer. Mineral.*, 2000, 85, 971-979
- [XHY99] Xu H., Heaney P. and Yates D. M., *J. Mater. Res.*, 1999, 14, 3138-3150
- [You93] Young R. A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1993
- [YSY91] Yang J. S., Sakka S., Yoko T. und Kozuka H., *J. Mater. Science*, 1991, 26, 1827-1833
- [ZCP02] Zhang J., Celestian A., Parise J., Xu H., and Heaney P. J., *Amer. Mineralog.*, 2002, 87, 566-571
- [ZK95] Zevin L. S., Kimmel G., *Quantitative X-Ray Diffractometry*, Springer Verlag, New York, 1995





