

**Elektrochemische Synthese von nanoskaligem Zinkoxid
und Indium-Zinn-Oxid sowie deren Vorstufen
in einem wässrigen System**

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.-Phys. Benjamin Rabung

Saarbrücken

2010

Tag des Kolloquiums:	26.11.2010
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels
Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith Prof. Dr. Thomas Wichert
Vorsitz:	Prof. Dr. Rolf W. Hartmann
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Holger Kohlmann

Kurzfassung

Ein neuartiges elektrochemisches Verfahren zur Synthese von nanokristallinem Zinkoxid (ZnO) und Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO) wurde entwickelt. Durch gezielte Veränderung der Versuchsparameter, wie die Zusammensetzung der Spülgasatmosphäre, Temperatur und Elektrolytzusatz, konnten Zinkhydroxide, Zinkcarbonate und auch Zinkhydroxid-Schichtstrukturen erhalten werden. Diese dienen als Vorstufen für ZnO. Es konnten basische Zinksalze mit Netzebenenabständen von 1,37 nm bis 1,98 nm nachgewiesen werden. Für die Größe der Netzebenenabstände wurde die Einlagerung von Acetat bzw. Acetat und Carbonat in den Zwischenschichten verantwortlich gemacht. Durch den Einbau von Propionat anstatt Acetat konnte der Netzebenenabstand auf 1,47 nm bzw. 2,15 nm erweitert werden, wodurch eine Modellbildung der erhaltenen Strukturen ermöglicht wurde. Weiterhin wurden in Abhängigkeit von den Versuchsparametern sowohl hexagonales ZnO in stäbchenförmiger Morphologie, als auch in sphärischer Morphologie einer Größe unter 20 nm dargestellt. Die Zersetzung und temperaturabhängige Umwandlung der Zinkhydroxide, Zinkcarbonate und Zinkhydroxid-Schichtsysteme zu ZnO wurden untersucht und dokumentiert.

Für das System ITO wurden, mit 2 Gew.% und 5 Gew.%, zwei unterschiedliche Zinn-Dotierkonzentrationen untersucht und mit undotiertem Indiumoxid verglichen. Weiterhin wurden sowohl leitfähige, durch Spin-coating auf Glas applizierte Schichten, als auch gepresste Pellets bezüglich ihrer Leitfähigkeit untersucht. Für die erhaltenen Pellets mit einer Dotierung von 5 Gew.% Zinn konnten Leitwerte bis zu 1440 Scm^{-1} nachgewiesen werden.

Abstract

A novel electrochemical synthesis route was investigated and applied to nanocrystalline zinc oxide (ZnO) and tin-doped indium oxide (ITO). By systematic changes of process parameters like synthesis gas, temperature and electrolyte different products were obtained. Next to zinc hydroxides and zinc carbonates also zinc hydroxide layered structures such as layered basic zinc salts were obtained. For the layered basic zinc acetate interlayer distances of 1.37 nm for acetate up to 1.98 nm for acetate and carbonate were found due to the intercalation of acetate and carbonate in the interlamellar space. The substitution of acetate by propionate gave enhanced values for interlayer distances of 1.47 nm and 2.15 nm respectively. Modelling of the received structures was provided with these values. Furthermore hexagonal ZnO, rod-like or spherical particles of 20 nm in diameter were found depending on a change of process parameters or chosen precursor system. The decomposition and thermal conversion of the different precursor systems like zinc hydroxide, zinc carbonates and zinc hydroxide layered structures were investigated.

Two different doping concentrations of 2 wt.% and 5 wt.% tin in indium oxide compared to indium oxide were investigated. Measuring electrical conductivity of conducting ITO layers on glass prepared by spin-coating as well as pellets of ITO gave values up to 1440 S cm^{-1} for ITO pellets doped by 5 wt.% Sn.

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith herzlich für die interessante Themenstellung und die Förderung dieser Arbeit. Seine stete Diskussionsbereitschaft und die erhaltene Unterstützung waren ausschlaggebend für den Erfolg dieser Arbeit.

Ich bedanke mich herzlich bei allen Freunden und Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Frau Dr. Ingrid Grobelsek für die Durchführung einer Vielzahl von XRD-Messungen und REM-Analysen sowie die stete Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. Henning Bolz danke ich für die Durchführung der Thermoanalysen sowie die Einführung in die Auswertungssoftware. Frau Dr. Petra Herbeck-Engel danke ich für die Durchführung der Raman- und IR-Messungen, ihre stete Hilfsbereitschaft, sowie die Einführung an den Spektrometern.

Frau Aude Haettich und Dr. Markus Koch danke ich für die durchgeführten TEM-Analysen. Dr. Hao Shen danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen. Dr. Alfred Lauer danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen. Herrn Dr. Karsten Moh danke ich für die Einführung am UV-Vis-Spektrometer. Herrn Dr. Mario Quilitz danke ich für die Herstellung der Pellets und die Durchführung der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen. Herrn Prof. Dr. Friedrich E. Wagner von der TU München danke ich für die Durchführung der Mössbauermessungen und die Durchführung der Fitanpassungen.

Dr. Sabine Heusing, Dr. Jörg Pütz sowie Jenny Kampka möchte ich für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den Beschichtungsarbeiten danken.

Ebenso möchte ich mich bei meinen derzeitigen und ehemaligen Büro- und Abteilungskollegen Dr. Andreas Altherr, Dr.-Ing. Mark Klook, Dr. Dirk Beckelmann, Joachim Blau, Joachim Paulus, Rony Christmann sowie den Kollegen Dr. Thomas Müller, Silke Kiefer und Anja Koch für ihre Unterstützung, Hilfsbereitschaft und die tolle Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen des Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und deren Hilfsbereitschaft.

Bei allen Mitarbeitern des AK Veith bedanke ich mich für die stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung, sowie den wertvollen Diskussionen im Rahmen unseres Mitarbeiterseminars.

Meinen Eltern und meiner ganzen Familie danke ich sehr für die Unterstützung während meines bisherigen Lebensweges.

Ganz besonders danke ich meiner Frau Nadine für ihre Unterstützung und ihre Geduld sowie den Aufmunterungen in schwierigen Stunden.

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	3
2.1	Nanoskalige Oxide: Zinkoxid (ZnO) und Indium-Zinn-Oxid (ITO).....	3
2.1.1	Anwendungen und Herstellungsmethoden für nanoskaliges ZnO und ITO.....	3
2.1.2	Elektrochemie und elektrochemische Partikel-Syntheseverfahren.....	5
2.2	Layered Hydroxides	9
2.2.1	Struktur und Unterscheidungskriterien	9
2.2.2	Synthesemethoden zur Synthese von Layered Hydroxides (LHs)	11
2.2.3	Mögliche Anwendungsfelder von Layered Hydroxides (LHs).....	16
3	Experimentelle Durchführung	19
3.1	Entwicklung der Versuchsaufbauten	19
3.2	Versuchssteuerung und Datenerfassung mit Agilent VEE Pro.....	24
3.3	Synthese von Zinkoxid unter Parametervariation	28
3.3.1	Synthesedurchführung und variierte Versuchsparameter	28
3.3.2	Essigsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des zentrifugierten Produktes.....	31
3.3.3	Essigsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des an Luftatmosphäre bei 30°C getrockneten Produktes	36
3.3.4	Essigsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des an Luftatmosphäre bei 100°C getrockneten Produktes	40
3.3.5	Propionsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten und bei 100°C, 30°C und Raumtemperatur getrockneten Produktes.....	44
3.3.6	Zitronensäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten und bei 100°C, 30°C und Raumtemperatur getrockneten Produktes.....	46
3.3.7	Synthese von Aluminium dotiertem Zinkoxid.....	48
3.3.8	Temperung der Syntheseprodukte zur Untersuchung der Phasenentwicklung.....	50
3.4	Verwendete Messmethoden und –geräte.....	51
4	Diskussion der Ergebnisse	54
4.1	Synthesen mit Zink als Ausgangsedukt.....	54
4.1.1	Elektrodenprozesse	54
4.1.2	Zinkhydroxid als Synthese- und Synthesezwischenprodukt.....	56
4.1.3	Einfluss der Versuchsatmosphäre auf die Synthese – Kohlendioxid aus Luft.....	65
4.1.4	Schichthydroxidstrukturen – Layered Hydroxides	72
5	Synthese von Indium-Zinn-Oxid	97
5.1	Experimentelle Durchführung	97

5.1.1	Fertigung der Indium-Zinn Elektroden	97
5.1.2	Synthesedurchführung	97
5.1.3	Kalzination und Reduktion der aus der Synthese erhaltenen Indium-Zinn Hydroxidpulver.....	101
5.1.4	Untersuchungen zur Dotierung und Phasenumwandlung	102
5.1.5	Anwendungen für die synthetisierten ITO-Produkte	103
5.2	Diskussion der Ergebnisse	107
5.2.1	Untersuchung des Syntheseproduktes nach Trocknung	107
5.2.2	Untersuchung der Phasenumwandlung der Indiumhydroxid-Struktur mit darin enthaltenem Zinnanteil zu Indium-Zinn-Oxid bei Temperatureinwirkung.	109
5.2.3	Nachweis der Dotierung des Wirtsgitters mit Zinn.....	116
5.2.4	Vertiefende Untersuchung mit XPS und Mößbauerspektroskopie	120
5.2.5	Elektrische Charakterisierung an Schichten	128
5.2.6	Elektrische Charakterisierung an Pellets	130
6	Zusammenfassung und Ausblick	135
7	Abkürzungen.....	139
8	Literaturverzeichnis.....	141
9	Anhang	146

1 Einleitung und Zielsetzung

Materialien einer Größenordnung von weniger als 100 nm wurden 1980 in der Literatur erstmals als von Grenzflächenphänomenen bestimmte Materialien erwähnt.¹ Auf Grund des, gegenüber makroskopischen Materialien, großen Verhältnisses von Oberflächen- und Grenzflächenatomen zu Volumenatomen, sowie ihrer Größe im Vergleich zur Wellenlänge des sichtbaren Lichts, zeigen diese nanoskaligen Materialien (Materialien, die in mindestens einer Dimension Abmessungen von unter 100 nm aufweisen) bemerkenswerte Änderungen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten.

Insbesondere die nanoskaligen Materialsysteme Zinkoxid (ZnO) und Indium-Zinn-Oxid (ITO) sind für verschiedene Anwendungen von großem Interesse. Besonders bemerkenswert ist das breite Anwendungsspektrum der Materialien. So findet ZnO Anwendung in der Kosmetikindustrie² (beispielsweise als UV-Schutz Creme) und als Keramik mit nicht-linearer Strom-Spannungs-Charakteristik³ für die Verwendung in Varistoren,^{4, 5} sowie in der Katalyse.⁶ Sowohl für diese Anwendungen, als auch für die Verwendung von ZnO und ITO als leitfähige und transparente Oxidmaterialien (TCO) für dünne Schichten ist die große Bandlücke von 3,37 eV⁷ für Zinkoxid bzw. mehr als 3,4 eV⁸ für Indium-Zinn Oxid entscheidend. Auf Grund dieser großen Bandlücke sind die Materialien (verarbeitet als dünne Schichten) im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent. Sie schließen damit die Lücke zwischen den Metallen, die keine Transparenz im Sichtbaren, jedoch sehr gute (metallische) Leitfähigkeit aufweisen und den Dielektrika, die zwar gute Transparenz, jedoch schlechte Leitfähigkeit bieten. TCO-Materialien werden in unserer Gesellschaft alltäglich verwendet und sind beispielsweise in Touchscreen- und Flüssigkristallbildschirmen (LCD) sowie in organischen Leuchtdioden als elementare Bestandteile enthalten.⁹

Partikuläre Systeme aus nanoskaligem ZnO bzw. ITO bieten die Möglichkeit, in geeigneter Form dispergiert, über Druck- oder Tauchverfahren direkt auf Glas oder Kunststofffolien aufgebracht zu werden. Dadurch werden sowohl kostengünstige Applikationsverfahren ermöglicht, als auch eine Möglichkeit der Applikation auf temperatursensitiven Substraten (wegen der Möglichkeit der UV-Härtung) eröffnet.¹⁰

Die Herstellung von nanoskaligen Materialien ist mit einer Vielzahl von Synthesemethoden und -verfahren, mit den jeweils damit verbundenen Vor- und Nachteilen, möglich. Durch gezielte Entwicklung und Erforschung der Verfahren ist es möglich Werkstoffe mit definierten Eigenschaften herzustellen.

Neben der zielführenden Synthesefindung rücken in neuerer Zeit neben wirtschaftlichen auch zusehends umweltpolitische Fragestellungen der Herstellungsmethoden in den Vordergrund. Ein Ziel ist hierbei, einen möglichst einfachen, effizienten und umweltverträglichen

Syntheseprozess zu entwickeln und zu optimieren, mit dem Werkstoffe mit gleichartigen, verbesserten oder sogar völlig neuen Eigenschaften hergestellt werden können.

Die Verwendung einer elektrochemischen Syntheseroute birgt im Vergleich zu traditionellen Methoden wie Gasphasenverfahren oder verschiedenen chemischen Methoden den Vorteil geringerer Kosten der Ausgangsmaterialien (z.B. gegenüber Precursoren im CVD-Verfahren) und der Verwendung von möglichst wenig Zusatzstoffen (Metalledukate liegen als Elektrode vor, darum ist kein Einsatz von z.B. Metallsalzen nötig), was eine umweltschonende Synthese mit wenig (oder keinen) Waschschritten ermöglicht. Zielsetzung dieser Arbeit war es über eine elektrochemische Syntheseroute nanoskaliges Zinkoxid sowie Indium-Zinn Oxid darzustellen. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung der im Syntheseprozess entstehenden Precursoren, die wiederum in die gewünschten Endprodukte zu überführen waren. Die Abhängigkeit der entstehenden Produkte von den, während der Arbeit zu identifizierenden, Syntheseparametern sollte analysiert und die erhaltenen Produkte charakterisiert, sowie deren Bildung untersucht werden. Die identifizierten Prozessparameter der Syntheseführung sollten bezüglich deren Wirkung auf das Syntheseverhalten und die erhaltenen Produkte untersucht werden.

Die bei definierten Prozessbedingungen erhaltenen Zink-Schichthydroxidstrukturen, wie beispielsweise das bilamellare basische Zinkacetat $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sollten charakterisiert, sowie deren Entstehung untersucht werden. Diese Schichthydroxidstrukturen sind vielfältig einsetzbar in den Bereichen Ionenaustausch, Adsorption, Katalyse, Pharmazie, Elektrochemie und Polymerchemie. Des Weiteren können, durch deren thermische Umwandlung, nanoskalige Metalloxide erhalten werden.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Nanoskalige Oxide: Zinkoxid (ZnO) und Indium-Zinn-Oxid (ITO)

2.1.1 Anwendungen und Herstellungsmethoden für nanoskaliges ZnO und ITO

Die in dieser Arbeit dargestellten nanoskaligen Oxide Zinkoxid und Indium-Zinn-Oxid bieten eine große Zahl verschiedener Anwendungsmöglichkeiten. Um einen Überblick der Anwendungsfelder zu erhalten sind diese genannt, für weitergehende Beschreibungen sei jedoch auf die genannten Literaturstellen verwiesen. So wird Zinkoxid als UV-Schutz-Additiv für die Herstellung von Kunststoffen,¹¹ sowie als Weiß-Pigment¹² verwendet. Auch in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie findet es Anwendung.² Es ist vielversprechend für die Solarenergie-Konversion,⁶ zum Einsatz in der nichtlinearen Optik⁶ und als Keramik mit nichtlinearer Strom-Spannungs-Charakteristik³ für die Verwendung in Varistoren,^{4, 5} sowie den Einsatz in der Katalyse.⁶ Weiterhin ist es zur Verwendung in dünnen Schichten für Solarzellen, Gassensoren, Ultraschallanwendungen und antistatischen Beschichtungen geeignet.¹³ Indium-Zinn Oxid wird in dünnen Schichten als Material zur Reflexion von Infrarot-Strahlung, sowie als transparentes und leitfähiges Elektrodenmaterial verwendet.¹⁴⁻¹⁸ Dies führt zur Verwendung in Flüssigkristall- (LCD), Plasma- sowie in Touchscreendisplays, sowie in organischen Leuchtdioden⁹ (OLEDs) und in Solarzellen.^{8, 19, 20} Die auftretende Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich bietet die Möglichkeit der Verwendung als Strahlungsschutz (Faraday Shielding) von optischen Displays.^{14, 21}

Nachfolgend sind gängige Herstellungsmethoden in Anlehnung an Raab²² dargestellt. Mahlprozesse zählen zu den mechanisch-physikalischen Herstellungsverfahren. Durch großen mechanischen Energieeintrag (z.B. in Kugelmøhlen) werden Oxide mit Hilfe von Mahlkörpern aus harten Materialien wie Wolframcarbid oder Stahl zerkleinert, bis die gewünschte Größenordnung erreicht wird. Probleme dieser Methode sind die thermische und mechanische Belastung der eingesetzten Metalloxide, die zu einer großen Zahl von Gitterdefekten führen kann und die Kontamination der Produkte mit dem Abrieb der Mahlkörper.

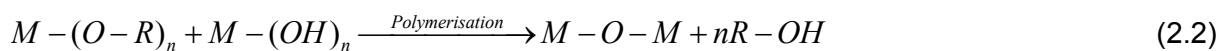
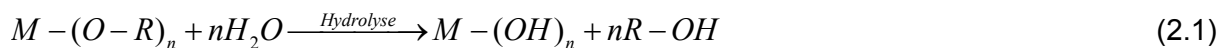
Pyrolysemethoden beschreiben die Partikelbildung aus Tropfen durch die thermische Zersetzung der eingesetzten Precursoren. Ein Beispiel für Pyrolysemethoden ist die Sprühpyrolyse.²³ Diese bietet hohe Produktionsraten, eine kontinuierliche Prozessführung und eine einfache Syntheseapparatur. In der Sprühpyrolyse werden durch das Versprühen von Precursoren Tropfen gebildet, die in einen Bereich definierter Temperatur geführt werden. Die flüchtigen Komponenten verdampfen dort bzw. werden dort zersetzt. Dadurch entstehen Par-

tikel einer definierten Größenverteilung, da die Bildungsreaktionen alle in Tropfen ähnlicher Größenordnung und Precursorzusammensetzung ablaufen. Auf Filtern bzw. auf definierten Oberflächen sammeln sich die so gebildeten Partikel.

Des Weiteren gibt es eine Vielzahl von Gasphasenprozessen, die zu den gängigsten Synthesemethoden für nanoskalige Pulver, die großtechnisch eingesetzt werden, gehören. Dabei entstehen die Nanopartikel aus der Gasphase, die durch verschiedene Prozesse erzeugt werden kann. Dazu verwendet man verschiedene Reaktortypen, beispielsweise Flammen-, Plasma-, Laser- und Heißwandreaktoren. Die für die Verdampfung und Zersetzung nötige Energie wird entsprechend des Reaktortyps aus der Behandlung bei hohen Temperaturen (ca. 1200°C bis 2200°C) in der Flamme, aus dem im Reaktor vorliegenden Plasma, aus der Behandlung des Precursors mit einem passenden Laserstrahl bzw. aus der beheizten Reaktorwandung bezogen. Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) zählt ebenfalls zu der Gruppe der Gasphasenprozesse. Dort wird der Precursor durch Verdampfung (Erniedrigung des Gasdruckes, Aufheizen des Precursors) an einer erhitzten Oberfläche als festes Endprodukt abgeschieden.

Neben den Gasphasenprozessen sind die Flüssigphasenprozesse zur Synthese von nanoskaligen Partikel zu nennen. Diese laufen meist bei niedrigeren Temperaturen als die Gasphasenprozesse ab. Hauptvertreter dieser Gattung sind die Fällungsreaktionen, Sol-Gel-Reaktionen und Hydrothermal-Synthesen.

Beim Sol-Gel-Verfahren wird eine Lösung bzw. ein Sol (Suspension fester Partikel in einer Flüssigkeit) in ein Gel überführt. Dies geschieht durch die Entfernung von Lösemittel (Verdampfung) und Vernetzung (Gelation) vorhandener Moleküle. Die grundlegenden Gleichungen (2.1) bis (2.3) der auftretenden Reaktionen sind nachfolgend dargestellt.^{24, 25}



Besonderheit der Hydrothermalsynthese ist die Syntheseführung im Autoklaven (gasdicht verschließbarer Druckbehälter). Durch teilweise Verdampfung des Lösemittels in Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur wird ein Überdruck aufgebaut, wodurch chemische Reaktionen anders als unter Standardbedingungen ablaufen können, beispielsweise durch Veränderung der Löslichkeiten.

Die Fällungsreaktion beschreibt das Ausfällen von Feststoffen aus einer Metallionen enthaltenden Lösung. Die Fällungsreaktion wird häufig zur Synthese von nanoskaligen Materialien verwendet, da eine gute Skalierbarkeit auf große Materialmengen gegeben ist. Die Partikel-

größenverteilung, sowie Kristallinität und Morphologie werden durch verschiedene die Reaktionskinetik beeinflussende Faktoren wie z.B. Temperatur, pH-Wert und eingesetzte Ionen bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein elektrochemisches Verfahren zur Synthese von nanoskaligen Oxiden untersucht und weiterentwickelt. Bevor auf in der Literatur bekannte elektrochemische Synthesemethoden eingegangen wird, werden einige einfach Grundlagen der Elektrochemie dargestellt.

2.1.2 Elektrochemie und elektrochemische Partikel-Syntheseverfahren

Die Elektrochemie ist ein bedeutendes Teilgebiet der physikalischen Chemie. Sie beschäftigt sich mit der wechselseitigen Umwandlung chemischer und elektrischer Energie. Sie umfasst also Vorgänge, bei denen Reaktionen chemischer Art mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten elektrischer Potentiale verbunden sind. Zur Konkretisierung einige Beispiele:

Der elektrochemische Korrosionsschutz und die Elektrolyse, die mit den Begriffen Elektrodialyse, Elektroosmose und Elektrophorese eng verbunden sind, resultieren alle aus der Tatsache, dass elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt wird. Technisch wird die Elektrolyse zur Gewinnung und Reinigung einiger wichtiger Metalle (z.B. der Alkalimetalle und Aluminium) und vieler chemischer Grundstoffe (wie z.B. Chlor, Wasserstoff und Natronlauge) verwendet. Aber auch die Synthese organischer Stoffe ist elektrolytisch realisierbar, wobei als Beispiel die Elektrosynthese des Adipinsäuredinitrils zu nennen ist.²⁶

Der umgekehrte Prozess, d.h. die Umwandlung chemischer in elektrische Energie, führt zur direkten Nutzbarmachung der chemischen Energie durch elektrische Energie ohne Umwege und wird in Batterien, Akkumulatoren und Brennstoffzellen eingesetzt.

Des Weiteren werden physikalische Größen wie Potential und Stromdichte für die so genannte Elektroanalyse herangezogen. Die pH-Elektrode zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration ist in diesem Zusammenhang zu nennen. Dabei wird über das von einer Messelektrode bestimmte Potential die Konzentration der Ionensorte bestimmt, für welche die Elektrode sensitiv ist.²⁷

Die Synthese von Nanopartikeln nach dem in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Verfahren ist prinzipiell eine Elektrolyse. Zur Durchführung braucht man einen Elektrolyten, d.h. chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand zu Ionen dissoziiert sind.²⁶ Setzt man diese Ionen einem elektrischen Feld aus, so wirkt auf sie die Kraft F ,

$$\left| \vec{F}_E \right| = z_i \cdot e \cdot \left| \vec{E} \right| \quad (2.4)$$

die je nach Vorzeichen der Ionenladung z zu einer Bewegung in Richtung oder entgegengesetzt des elektrischen Feldes E führt (2.4). Es fließt ein elektrischer Strom durch die Elektrolytlösung, wobei der Stromtransport nicht, wie beispielsweise in metallischen Festkörperleitern üblich, auf Elektronentransport, sondern auf Ionenbewegung beruht (Ionenleiter). Auch ist wichtig zu bemerken, dass durch Ionenbewegung verursachter elektrischer Strom immer in Verbindung mit effektivem Massetransport zu sehen ist. Dabei verhalten sich Massetransport und Ladungstransport direkt proportional zueinander. Um in Berechnungen von den Massen unterschiedlicher Elemente unabhängig zu sein, betrachtet man immer die gleiche Stoffmenge, das Mol; Es enthält $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$ (N_A = Avogadro-Konstante) Teilchen. Um ein Mol eines einwertigen Stoffes an einer Elektrode abzuscheiden, benötigt man eine Ladungsmenge Q (2.5), entsprechend der Teilchenanzahl N_A multipliziert mit der Elementarladung e .

$$Q = N_A \cdot e = 9,648456 \cdot 10^4 [\text{As}]. \quad (2.5)$$

Die Masse des bei dieser Ladungsmenge abgeschiedenen Stoffes entspricht dessen Molmasse bzw. seiner molaren Masse M . Dementsprechend werden für die Abscheidung von ein Mol z -fach geladener Teilchen $z \cdot 96484,56 [\text{As}]$ benötigt.²⁸ Darum scheiden gleiche Ladungsmengen gleiche Massen $m = M/z$ ab. Die Masse, die pro Ladungseinheit abgeschieden wird, heißt elektrochemisches Äquivalent M_{eq} des entsprechenden Stoffes²⁹. Über die Gleichung (2.6),

$$m = M_{\text{eq}} \cdot I \cdot t = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \cdot \beta \quad (2.6)$$

die als erstes Faradaysches Gesetz bekannt ist, kann man die Stoffmasse bestimmen, die von einem Strom I in der Zeit t abgeschieden wird. Die Größe $F = 9,648456 \cdot 10^4 [\text{As} \cdot \text{mol}^{-1}]$ bezeichnet man als Faraday-Konstante F . β stellt die prozentuale Stromausbeute der beobachteten Reaktion dar, da je nach Versuchsparametern auch Nebenreaktionen ablaufen können, die ebenfalls zur Ladungsbilanz beitragen. Über dieses Gesetz wird von der während des Versuchs geflossenen Ladung auf die theoretisch abgeschiedene Stoffmenge geschlossen.

Für das Verhältnis durch zwei gleich große Ladungsmengen abgeschiedener Massen unterschiedlicher Stoffe gilt folgende als zweites Faradaysches Gesetz²⁸ bekannte Gleichung (2.7)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 / z_1}{M_2 / z_2} \quad (2.7)$$

Die beiden Gleichungen (2.6) und (2.7) kann man als Grundgleichungen der Elektrochemie ansehen, sie beschreiben die empirisch gefundene Abhängigkeit von Ladungsmenge und Massetransport, der aus der Ionenbewegung resultiert. Faraday schloss bereits im Jahre 1833 auf die heute als selbstverständlich angesehene Ladungsquantelung.

Nun soll kurz auf den Ladungstransport und die Faktoren, die diesen beeinflussen eingegangen werden. Legt man an den Elektroden, deren Abstand l beträgt, eine Spannung U an, dann herrscht zwischen den Elektroden das Feld $E = U/l$, welches die in Gleichung (2.4) beschriebene Kraft verursacht. Diese beschleunigt die Ladungsträger ihres Vorzeichens entsprechend (Kationen in Richtung Kathode und Anionen Richtung Anode). Da in Flüssigkeiten das Stokessche Gesetz (2.8)

$$|\vec{F}_R| = 6\pi r_i \eta |\vec{v}_i| \quad (2.8)$$

gilt, wird die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions bzw. geladenen Teilchens einem konstanten Wert annehmen (Gleichsetzen von elektrischer Kraft und Reibungskraft).

Dabei ist die Reibungskraft proportional dem Teilchenradius r_i , der Viskosität η und der Geschwindigkeit $|\vec{v}_i|$. Dividiert man Wanderungsgeschwindigkeit durch Feldstärke, so erhält man eine stoffspezifische Größe, die elektrische Beweglichkeit u (2.9).

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (2.9)$$

Für den durch den Elektrolyten fließenden Gesamtstrom erhält man unter Berücksichtigung positiver und negativer Ladungsträger die folgende Gleichung (2.10).

$$I = \frac{F \cdot A}{l} (v^+ c z^+ u^+ + v^- c |z^-| u^-) U \quad (2.10)$$

Dabei ist $c = n/V$ die Stoffmengenkonzentration des Elektrolyten, v^+ bzw. v^- ist die Dissoziation pro Formeleinheit Kationen (Anionen) der Ladung z^+ (z^-), A der Elektrodenquerschnitt und F die Faradaykonstante. Anstelle des Proportionalitätsfaktors bei der Spannung U , der

den reziproken Widerstand angibt, kann man auch unter Berücksichtigung der einfachen Gleichung (2.11)

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.11)$$

die messtechnisch leicht zugängliche Größe der elektrischen Leitfähigkeit κ verwenden (2.12).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = F \cdot c(v^+ z^+ u^+ + v^- |z^-| u^-) \quad (2.12)$$

Sie bildet für die in der Arbeit durchgeführten Versuche oftmals den Parameter, dessen Variation zu einer starken Veränderung des Syntheseproduktes führte und steht nach der obigen Beschreibung in direkter Relation mit der Menge des gelösten Leitsalzes.

In der Literatur sind einige Ansätze zur elektrochemischen Synthese von nanokristallinen Indium-Zinn-Oxid und Zinkoxid zu finden. Nakashima³⁰ beschreibt ein auf die anodische Auflösung von Indium- und Zinn- bzw. legierten Indium-Zinn-Elektroden basierendes elektrochemisches Verfahren. Als Elektrolyt wird eine 0,2 mol/l bis 5 mol/l Lösung von NH_4NO_3 verwendet, wobei 0,2 mol/l (16 g/l) der Mindestkonzentration entspricht bei deren Unterschreitung der Stromfluss abbricht. Auf Grund der hohen Salzkonzentration müssen die erhaltenen Partikel einer Größenordnung von 0,5 μm bis 18 μm nach Kalzination extensiv gewaschen werden. Auf Grund der erhaltenen Größenverteilung sind die Partikel nicht zum Einsatz in TCO-Schichten geeignet. Nobuhiro³¹ beschreibt einen elektrochemischen Prozess mit durch ein Diaphragma getrennten Elektrolysezellen. Als Elektrolyte wurden organische Säuren und Ammoniumsalze verwendet.

Einen anderen Ansatz verfolgt Rüffler^{3, 4} mit seinem EDOC-Verfahren^{1, 32, 33} (electrochemical deposition under oxidizing conditions). Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren wurde ein gepulster Stromfluss und ein organischer anstatt einem wässrigen Elektrolyten verwendet. Mit diesem Verfahren konnten von ihm sowohl nanoskaliges ITO als auch ZnO erhalten werden.

Kitano^{34, 35} beschreibt eine elektrochemische Reaktionsführung zur Synthese von Zinkoxid-Partikeln einer Größe bis zu 1 μm . Dabei wird Zink als Anoden- und Platin als Kathodenmaterial verwendet. Es werden Gleichspannungen im Bereich zwischen 10 V bis 400 V untersucht, als Elektrolyt wird destilliertes Wasser ohne Zugabe von Salzen verwendet. Im Fokus der Untersuchung standen jedoch lediglich die Elektroden und nicht die möglicherweise im Elektrolyten vorhandenen partikulären Systeme.

Shkurankov³⁶ beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung nanoskaligen Zinkoxids über eine elektrochemische Route. Dort wird neben Zink als Anodenmaterial eine Stahl-Kathode verwendet. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 12 cm und es wird ein wässriger Elektrolyt mit Natriumacetat bzw. Calciumpropionat verwendet. Nach der Synthese wird das erhaltene Pulver 6 bis 7 Mal gewaschen und gefiltert. Shkurankov beschreibt das Ausbleiben von bei niedrigeren Spannungen auftretendem Zinkhydroxid ab einer angelegten Spannung von 15 V.

2.2 Layered Hydroxides

2.2.1 Struktur und Unterscheidungskriterien

Layered Hydroxides oder Schichthydroxidstrukturen sind aus Metallatomen und Hydroxidgruppen bestehende schichtartige Strukturen. Die Grundstruktur der Layered Hydroxides geht auf die Brucitstruktur ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) zurück (analog der Cadmiumiodidstruktur). Die Brucitstruktur ist aus oktaedrisch von Hydroxid umgebenem Magnesium aufgebaut. Die Hydroxidgruppen stehen alle parallel zueinander und gleichzeitig senkrecht zu den aus Oktaedern gebildeten zweidimensionalen Schichten.

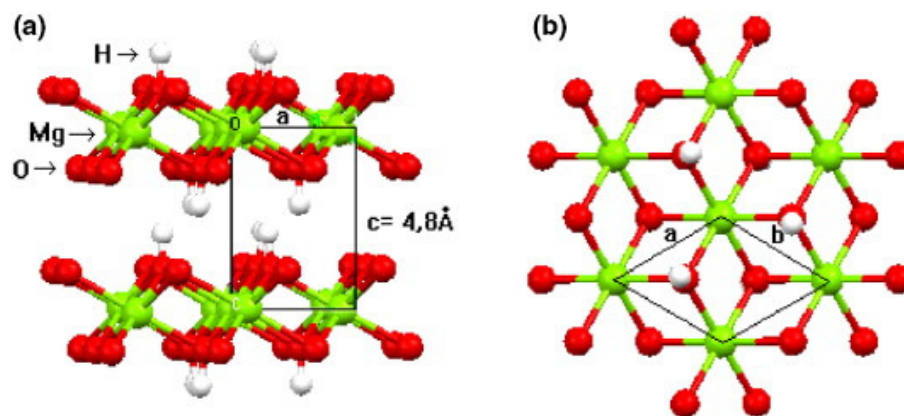


Abbildung 2.1 Schematische Abbildung der Brucitstruktur: (a) Seitliche Ansicht, (b) Draufsicht.³⁷ Zur Vereinfachung sind nicht alle Wasserstoffatome eingezeichnet.

Die zweidimensionalen, aus Hydroxidionen bestehenden Schichten, sind jeweils in der hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet.^{38, 39} In jeder zweiten Oktaederlückenschicht sitzen die, wie beschrieben, oktaedrisch koordinierten Magnesiumkationen. Die in Abbildung 2.1 (a) gezeigten Hydroxid- bzw. Magnesiumschichten setzen sich in zweidimensionaler Raumrichtung entsprechend der kristallographischen a- und b-Raumrichtung schichtartig fast unbegrenzt fort. Sie werden untereinander (kristallographische c-Raumrichtung) durch relativ

schwache Bindungskräfte verbunden und zusammengehalten. Darin liegt auch die Ursache für die sehr gute Spaltbarkeit des Materials. In der genannten Abbildung kann man sich die Kristallstruktur nochmals eingehender verdeutlichen, wobei insbesondere auf die eingezeichneten Raumrichtungen und der sich aus den Flächen ergebenden Einheitszelle hingewiesen sei. Die beschriebene Struktur gewährt außerdem Ladungsneutralität der beteiligten Ionen im gesamten Kristall, ohne zusätzliche Fremdionen einbeziehen zu müssen.

Die in der Literatur zum Thema Schichthydroxidstrukturen häufig behandelten Strukturen sind Layered Double Hydroxides (LDHs). Sie können mit der allgemeinen Formel $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ beschrieben werden. Dabei sind M^{2+} und M^{3+} jeweils zwei- bzw. dreifach geladene Metallkationen und A ein mit m^- geladenes Gegenion. Durch den isomorphen Austausch eines zweiwertigen durch ein dreiwertiges Metallkation entsteht ein positiver Ladungsüberschuss, der durch den Einbau von zusätzlichen aus A bestehenden Zwischenschichten, welche auch hydratisiert sein können, neutralisiert wird. Die so entstehende Struktur wird in Abbildung 2.2 veranschaulicht.

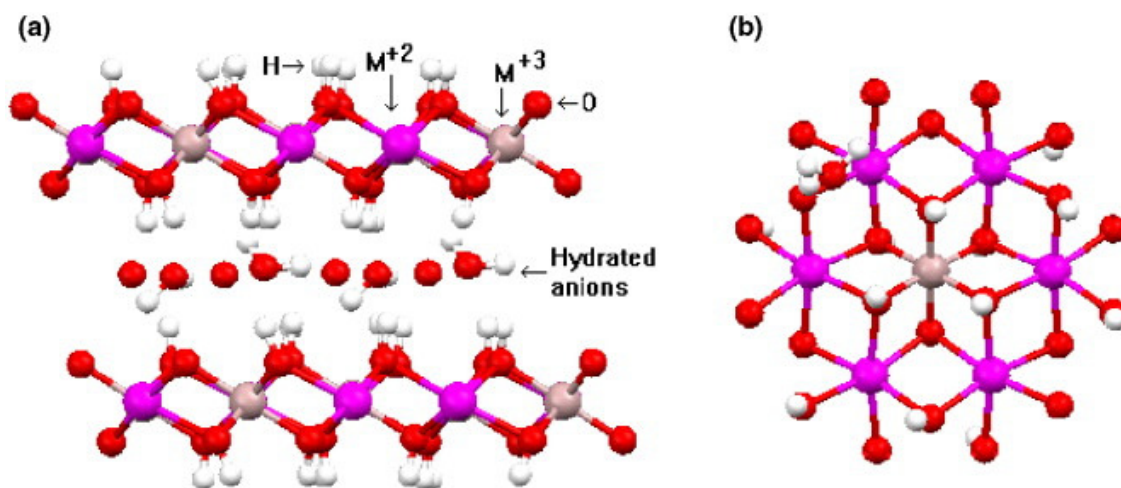


Abbildung 2.2 Abbildung einer allgemeinen LDH Struktur: (a) Seitliche Ansicht, (b) Draufsicht ³⁷

Mögliche Metalle sind beispielsweise Aluminium, Chrom und Eisen als Vertreter der dreiwertigen Kationen und Zink, Magnesium, Nickel, Kupfer und Cobalt als Vertreter zweiwertiger Kationen.⁴⁰

Neben der isomorphen Substitution von Metallkationen ist eine teilweise Substitution der Hydroxidgruppen mit passenden Anionen bzw. Wassermolekülen möglich. Ein Austausch von Hydroxidgruppen durch Wassermoleküle führt ebenfalls wieder zu einem nötigen Ladungsausgleich durch entsprechende Gegenionen. Eine solche Modifikation der Struktur führt zu den so genannten layered hydroxide salts (LHS), mit möglichen Anionen wie Cl^- , SO_4^{2-} oder CH_3COO^- . Deren allgemeine Formel kann mit $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ angegeben

werden.³⁷ In der Literatur werden diese Verbindungen teilweise auch mit dem Namen layered single-metal hydroxides (LSH) bezeichnet.⁴¹ Die Analogie ist verständlich, wenn man sich die beiden chemischen Formeln von LDH und LSH anschaut und diese vergleicht. Der einzige Unterschied liegt in der verschiedenen Anzahl von unterschiedlichen Metallkationen.

Die Gefahr von Fehlbezeichnungen kann an der Beschreibung der Verbindung $M(OH)_x(CH_3COO)_y \cdot nH_2O$ ($M = Co, Ni$ oder Zn) aufgezeigt werden. So wird die genannte Verbindung mit dem Anion Acetat korrekterweise und analog der hier beschriebenen Nomenklatur als layered single-metal hydroxides (LSH) bezeichnet, jedoch direkt im zweiten Hauptsatz der zitierten Veröffentlichung dem layered basic metal acetate (LBZA) gleichgesetzt,⁴¹ obwohl dieses LBZA nur einen Teil der LSH Gruppe mit Acetat als Anion bezeichnet. LSH können selbst wiederum auch in Modifikationen mit beispielsweise zwei verschiedenen zweiwertigen Metallkationen vorliegen; Diese werden dann konsequenterweise als double hydroxide salts (DHS) bezeichnet. Deren chemische Formel kann durch $M^{2+}_{2-y} M^{2+}_y (OH)_{2-x} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ beschrieben werden.⁴²

Nachfolgend wird die Gesamtheit der oben beschriebenen Strukturen als Layered Hydroxides (LHs) bezeichnet werden, um eine konsistente Nomenklatur zu gewährleisten.

2.2.2 Synthesemethoden zur Synthese von Layered Hydroxides (LHs)

2.2.2.1 Fällung und Kofällung / Titrationsmethode von in wässriger Phase vorliegenden Anionen und Metallkationen

Eine gängige Methode zur Synthese von LHs ist die kontrollierte Fällung (auch als Titrationsmethode bezeichnet) von in wässriger Phase vorliegenden Anionen und Metallkationen. Diese wird durch Zugabe einer Base zu den beispielsweise in wässriger Phase vorgelegten Anionen und Metallkationen ausgelöst und bewirkt somit eine Änderung des pH-Wertes. Da das Löslichkeitsprodukt der verschiedenen Edukte pH-abhängig ist, kann über die Wahl der entsprechenden Edukte, des passenden pH-Wertes und Lösemittels die gewünschte Fällung herbeigeführt werden. Der Vorteil dieser Methode ist die theoretisch relativ gute Skalierbarkeit der Methode, um größere Mengen Material herstellen zu können.

Die Kofällung funktioniert in analoger Weise, der kritische Punkt ist jedoch, ein gemeinsames Ausfällen der unterschiedlichen Edukte zu gewährleisten. Als Precursoren werden beispielsweise wässrige Lösungen von den gewünschten Metallkationen und dem passenden Anion, welches die Zwischenschicht besetzen soll, verwendet. Dabei sind in der Literatur verschiedene Kombinationen von M^{2+} , M^{3+} und M^{2+} und gleichzeitig M^{3+} beschrieben.^{43, 44} Verschiedene Verhältnisse der Metallkationen können so über die Verwendung der entsprechenden Menge Precursor erhalten werden. Es gibt jedoch auch Verbindungen, die nur bestimmte

Metallverhältnisse zulassen. In der Literatur⁴⁵ wird ein Funktionsmechanismus der Kofällung auf die Kondensation der Metall-hexa-aqua-Komplexe in der Lösung zurückgeführt, um die Brucit-Schichtstruktur mit gleichmäßiger Verteilung von metallischen Kationen und Anionen in der Zwischenschicht zu erreichen.

Die Fällung wird im Allgemeinen in zwei Gruppen unterteilt, Fällung mit geringer Lösungsübersättigung und hoher Lösungsübersättigung. Nach J. He et al.⁴⁶ sind die Methoden wie folgt zu beschreiben: Das Anion, welches in der Zwischenschicht eingebaut werden soll, wird in einem Reaktionsreaktor in wässriger Phase vorgelegt. Die Metallkationen unterschiedlicher Ladung sind im benötigten Verhältnis gemischt und werden langsam dem Reaktor zugeführt. Gleichzeitig wird eine alkalische Lösung so eindosiert, dass sich ein für die gleichzeitige Kofällung der Metallsalze benötigter pH-Wert einstellt und gehalten wird. Die Zudosierung der Alkalilösung kann dabei manuell oder automatisch geschehen, De Roy et al.⁴⁵ beschreiben jedoch die automatische Titrierung als die Methode mit den besseren Resultaten. Vorteil dieser Methode ist die, der präzisen Einstellbarkeit des pH-Wertes geschuldete, gute Kontrolle der Ladungsträgerdichte der Hydroxidschicht und die, gegenüber der Methode mit hoher Übersättigung, bessere Kristallinität, da bei geringer Übersättigung die Kristallwachstumsrate höher als die Keimbildungsrate ist. Zu beachten ist bei der Methode, dass die verwendeten Anionen eine gewisse Affinität zur Schichtbildung haben sollten, andernfalls könnten die Gegenionen der Metalle als Zwischenschichten dienen. Passende Anionen für die Metallkationen sind deshalb beispielsweise Nitrate und Chloride. An dieser Stelle sei auch auf die Affinität der LHs zu Carbonationen hingewiesen, weshalb die mögliche Aufnahme von Carbonat über das in der Luft vorhandene Kohlenstoffdioxid stets zu beachten ist.

Die Fällung unter starker Lösungsübersättigung wird nach J. He et al.⁴⁶ folgendermaßen beschrieben: Die Mischung der Metallsalze wird direkt in eine das für die Zwischenschicht benötigte Zielanion enthaltende, alkalische Lösung zugegeben. Wegen der hohen Keimrate (s.o.) wird die Kristallinität des Produktes geringer. Da der pH-Wert durch Zugabe von Basen nicht mehr konstant gehalten wird, kann sich dieser ändern was im Ergebnis zu einer Verunreinigung des Produktes mit verschiedenen Hydroxidphasen führen kann. Die nachfolgende Urea-Hydrolyse könnte man auch unter dem Oberbegriff der Fällung behandeln, soll jedoch wegen ihrer verbreiteten Verwendung und oftmaligen Nennung als eigene Methode auch als solche in dieser Arbeit behandelt werden.

2.2.2.2 Harnstoff (Urea)- Hydrolyse von Layered Hydroxides

Der Zusammenhang der Urea-Hydrolyse zu der oben beschriebenen Fällung liegt in der Verwendung des gut wasserlöslichen Harnstoffes zur Einstellung des pH-Wertes der Fällungsreaktion.⁴⁷ Die Hydrolysereaktion von Harnstoff ist eine zweigeteilte Reaktion mit dem

Zwischenprodukt Ammoniumcyanat (NH_4CNO), dessen Bildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die anschließende, schnell ablaufende Hydrolyse dieser Verbindung führt zur Bildung von Ammoniumcarbonat.⁴⁷ Die Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:^{48, 49}



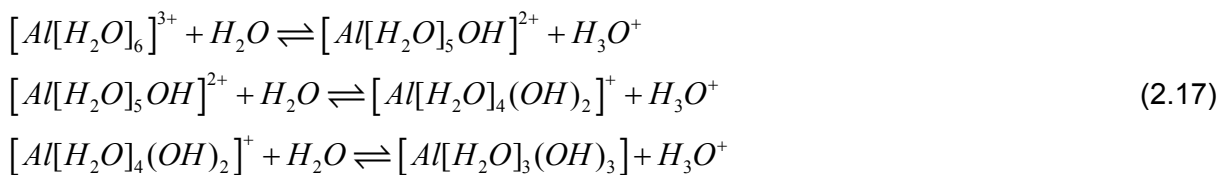
Diese beiden Reaktionsgleichungen können zusammengefasst werden:



Diese Reaktion läuft nicht freiwillig ab, weshalb Energie in Form von thermischer Energie zugeführt werden muss. Die Rate der Hydrolyse ist darum sehr stark temperaturabhängig. So führt beispielsweise eine Temperaturerhöhung von 60°C auf 100°C zu einer 200-fachen Erhöhung der Reaktionsrate.⁵⁰ Diese Reaktion in Verbindung mit der Hydratisierung des Karbonates hat einen temperaturabhängigen pH-Wert von etwa 9 zur Folge.⁴⁶ In diesem basischen pH-Bereich werden eine Vielzahl von Metallen als ihr entsprechendes Hydroxid gefällt und somit über diesen Zwischenschritt der Metallhydroxide zu LHs umgesetzt. Ein einfaches Reaktionsschema zur Hydroxidbildung ist das folgende:



Es wird auch die Bildung von LHs über den Zwischenschritt der Olation von Aquahydroxokomplexen diskutiert. Diese ist nachfolgend dargestellt.



Die durch die Harnstoffhydrolyse gebildeten Hydroxidionen können direkt mit den in saurer Lösung vorliegenden Hexaaquaaluminium-Ionen $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ reagieren.⁵⁰ Durch Abgabe von Protonen entstehen Aluminium-Aquahydroxo Komplexe, die wiederum durch Olation zur Hydroxidbildung führen. Die Olation ist dabei ein Spezialfall der Kondensationsreaktion und ist durch die Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser charakterisiert.⁵¹

Zusammenfassend kann man zu dieser Methode bemerken, dass durchaus homogene Größenverteilungen und Formen synthetisiert werden können, sich jedoch nicht jede Verbindung damit darstellen lässt.⁴⁶ Das Hauptproblem ist jedoch die Tatsache, dass mit der Harnstoff-Hydrolyse Methode eine Verunreinigung des Produktes mit Carbonat erfolgt, was mit dessen hoher Affinität zu LHs zu erklären ist und sich aus der Funktionsweise der Methode nicht verhindern lässt.

2.2.2.3 Ionenaustausch der vorhandenen Ionen in der Hydroxid-Zwischenschicht

Die Ionenaustausch-Methode zur Synthese von LHs bzw. LDHs beruht auf Umformung einer vorhandenen Zwischenstruktur zu der gewünschten LDH-Schichtstruktur. Dies wird vor allem dann notwendig, wenn eine direkte Synthese der gewünschten Struktur mit anderen Methoden wie Kofällung nicht möglich ist. Dies kann verschiedene Gründe haben, wie z.B. eine mangelnde Stabilität der eingesetzten Edukte (Metallkationen bzw. die entsprechenden Schichtanionen) in basischen Lösungen oder aber auch eine bevorzugte direkte Reaktion bzw. Komplexbildung der Edukte miteinander, was somit die Schichtbildung verhindert.⁴⁶ Die treibende Kraft des Ionenaustausches stellt nach Ansicht verschiedener Autoren^{46, 52, 53} die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Austauschkanionen und den die Metallkationen enthaltenden, positive geladenen Schichten dar. Die Änderung der Hydratisierung spielt eine weniger wichtige Rolle.

Schematisch kann man sich den Ionenaustausch durch folgende alternative Reaktionsgleichungen vorstellen:⁴⁶



In beiden Gleichungen bezeichnen die A^{m-} m-fach geladene Anionen (z.B. Nitrat, Chlorid) und X^{n-} hinzugegebene n-fach geladene Anionen, die jeweils als Ersatz für die A^{m-} dienen (deshalb Ionenaustausch). Beide Gleichungen stellen zwei voneinander unabhängige Prozesse dar. Im ersten werden die im Precursor enthaltenen, schwachen und einfach geladenen Anionen wie Nitrat oder Chlorid ausgetauscht. Dies ist möglich wegen der schwachen elektrostatischen Wechselwirkung der Precursoranionen mit der Schichtstruktur, die durch Zugabe von Anionen größerer Schichtaffinität verdrängt werden. Die zweite Gleichung beschreibt einen Prozess, bei dem das Precursoranion säureempfindlich reagiert. Beispiele für solche Anionen sind Karbonate oder Carboxylate. Bish zeigte den Austausch von Carbonat durch Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-) und Sulfat (SO_4^{2-}). Iyi et al.⁵⁴⁻⁵⁶ beschreiben einen zweistufigen Prozess zur Decarboxylierung der Schichtstruktur. Zuerst wird das Carbonat in der Zwi-

schenschicht durch Protonierung zum Hydrogencarbonat. Dabei wird gleichzeitig zur Wahrung der Ladungsneutralität ein weiteres Anion in die Schicht eingebaut. Im zweiten Teilschritt wird das Hydrogencarbonat durch Ionentausch mit dem in der Lösung vorliegenden Anion ersetzt.

Insgesamt sei festzuhalten, dass verschiedenen Faktoren die Ionen-Austauschbarkeit beeinflussen. Dazu gehört neben dem pH-Wert der Lösung in der man arbeitet, die Art des Lösungsmittels, die chemische Zusammensetzung und Struktur der Schichten, als auch die Affinität des Austausch-Ions mit der Schicht. Diese Affinität hängt mit der Art des Anions zusammen. Je größer die Ladung und je kleiner der Ionenradius, umso besser eignet sich das Ion zum Austausch und Einbau in die Schicht.⁴⁶ In der Literatur⁵⁷ werden als Beispiel der Affinität folgende Reihen genannt: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$.

2.2.2.4 Hydrothermalmethode zur Synthese von Layered Hydroxides

Unter der Hydrothermalmethode versteht man eine Synthese, die bei Synthesetemperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser abläuft. Um dem Dampfdruck standhalten zu können, wird ein entsprechend druckfestes Reaktionsgefäß benötigt. Diese Bedingungen führen zu einer Reduktion der dielektrischen Konstante des Wassers, als auch von dessen Viskosität. Des weiteren wird die Löslichkeitskonstante angehoben.⁵⁸ Diese Eigenschaftsänderungen führen dazu, dass die Reifung von Kristallen schneller voranschreitet und elektrostatische Wechselwirkungen durch die weniger starke Abschirmung bevorzugter vorstatten gehen können.

Als Konsequenz sind, neben der damit neu erreichbaren Syntheseweige, die verbesserte Kristallinität der Produkte und die insgesamt anwachsende Kristallgröße (in Bezug auf andere Methoden) zu nennen.³⁷

2.2.2.5 Andere Methoden zur Darstellung von Layered Hydroxides

Neben den beschriebenen Methoden gibt es eine Vielzahl von Methoden, die Teils durch Abwandlung der beschriebenen Methoden charakterisiert werden können. Dazu gehören beispielsweise die Festkörper-Reaktionsmethode, die als Abwandlung der Harnstoff-Hydrolyse durch starke Reduzierung des Wassergehaltes gesehen werden kann, als auch die Hydrolyse in Polyolmedien, die nichtwässrige Synthesemedien wie Diethylenglykol, 1,2-Propanediol oder Ethanol beinhalten.³⁷ Außerdem ist in der Literatur⁴⁶ die „Rehydrierung unter Nutzung des Memory-Effektes“ erwähnt. Kalzination einer Schichtstruktur führt dabei zur Entfernung des Kristallwassers in der Zwischenschicht mitsamt der Zwischenschicht-Anionen und Hydroxidgruppen. Durch erneutes Zugeben von Wasser mit entsprechend ent-

haltenen Anionen oder sogar nichtgeladenen Molekülen können wiederum andere Schichtstrukturen gebildet werden.

2.2.3 Mögliche Anwendungsfelder von Layered Hydroxides (LHs)

Nachfolgend sollen kurz mögliche Anwendungsfelder der oben beschriebenen Schichtstrukturen vorgestellt werden. Grob kann man diese Anwendungsfelder den Bereichen Ionenaustausch, Adsorption und Katalyse, Pharmazie, Elektrochemie, Photochemie und Polymerchemie zuordnen. Alleine durch die Nennung dieser Bereiche wird das breit gefächerte Potential dieser Strukturen deutlich, das auch die starke Forschungstätigkeit in diesem Bereich begründet.^{37, 46, 59-64}

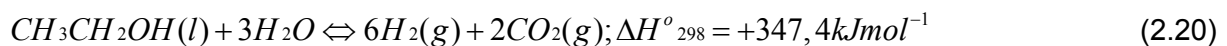
2.2.3.1 Ionenaustausch und Adsorption von Ionen und Molekülen mit Hilfe von LHs

Die Ursachen für die nachfolgend beschriebenen Eigenschaften als Ionenaustauscher und Adsorptionsmedium sind die große spezifische Oberfläche der Schichtstrukturen, die somit eine Oberflächenadsorption bewirken kann, die schon beschriebene Fähigkeit der Zwischenschichten als Ionentauscher zu wirken und die unter dem Stichwort Memory-Effekt erwähnte Möglichkeit der erneuten Bildung einer Schichtstruktur aus einer schon kalzinierten Schichtstruktur. Insbesondere die Kalzination von Schichtstrukturen birgt den Vorteil einer Wiederverwertung des Adsorptionsmediums, die Kalzination wirkt gleichzeitig als Reinigung der kontaminierten Struktur und teilweise auch als Katalysator zur Zersetzung oftmals giftiger Stoffe.⁶⁵ Auf Grund dieser Adsorptionsmechanismen können anionische Stoffe adsorbiert werden. Dabei spielt es keine Rolle ob diese organisch oder anorganisch sind. Auch polare, organische Moleküle können in der Zwischenschicht eingebaut werden. Beispiele für adsorbierbare Substanzen sind NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} als Vertreter der Oxoanionen sowie F^- , Cl^- , Br^- als Vertreter monoatomarer Anionen.⁶⁶ Ulibarri et al.⁶⁵ beschreiben die adsorption von zwei Phenolen, dem Trichlorophenol und dem Trinitrophenol. Als Adsorptionsmedium verwenden die Autoren Hydrotalkit der Form $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Durch zweistündige Temperung bei 500°C wird, wie vorhergehend beschrieben, das adsorbierte Phenol entfernt und zerlegt und gleichzeitig das Hydrotalkit für eine Wiederverwendung vorbereitet. Auch die Adsorption von verschiedenen Pestiziden und Herbiziden wie MCPA (2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure) wurde in der Literatur beschrieben.⁶⁷ Dies ist besonders unter dem Aspekt der zunehmend extensiven Landwirtschaft zu sehen, bei der zur Befriedigung immer weiter wachsender Rohstoffnachfrage, der Anbau in Monokulturen und damit auch die Verwendung von Giftstoffen zur Schädlings- und Krankheitsbekämpfung immer weiter zunehmen.

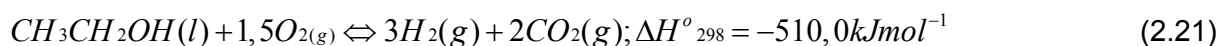
2.2.3.2 Katalyse unter Verwendung von LHs als Katalysatoren

Mit Hilfe von layered hydroxides kann eine Vielzahl von Reaktionen katalysiert werden. Angefangen von der Unterstützung von Reaktionen, beispielsweise der Ziegler-Katalyse zur Polymerisation von Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen⁶⁸ bis hin zur Herstellung potentiellen Katalysatoren in der Erdölindustrie. Die aus der Schichtstruktur hergestellten Metallmischoxide bewirken hier eine Abnahme der Emission von SO_x und NO_x. So wird davon berichtet, dass so hergestellte, kupfer-, magnesium- und aluminiumhaltige Mischoxide die Oxidation von SO₂ zu SO₄²⁻ und die Reduktion von Sulfaten zu H₂S katalysieren.⁶⁶ Ein weiteres wichtiges Gebiet ist die Katalyse von Wasserstoffsynthesen über Dampfreformierung (engl. steam reforming).

Velu et al.⁶⁹ beschreiben die Dampfreformierung von Ethanol mit Kupfer, Nickel, Zink und Aluminium-Mischoxiden. Die Dampfreformierung von Ethanol kann man sich an Hand der folgenden Reaktionsgleichung⁶⁹ verdeutlichen:



Die Reaktion ist stark endotherm. Mit Hilfe des angesprochenen Mischoxid-Katalysators ist es möglich die Reaktion unter Anwesenheit von Sauerstoff durchzuführen, was das folgende Reaktionsschema zum Ausdruck bringt.⁶⁹



Durch geeignete Wahl des Sauerstoff-Ethanol Verhältnisses werden beide Reaktionen so kombiniert, dass möglichst ohne Energiezufuhr von außen die Reaktion zu Wasserstoff und Kohlendioxid abläuft.

2.2.3.3 Weitere Anwendungsfelder von LHs in Pharmazie, Biologie und Medizin und anderen Bereichen

Durch Einbau von biologischen Molekülen wie DNA, Aminosäuren, Enzymen und Vitaminen in Layered Hydroxides-Zwischenschichten eröffnen sich verschiedene interessante Einsatzmöglichkeiten. So können mit Hilfe des Einbaus dieser Substanzen z.B. neue Wirkstoff-Transportsysteme entwickelt werden.⁶⁶ So berichtet Gasser⁶¹ davon, durch Ionenaustausch Ascorbinsäure (Vitamin C) aus wässriger Lösung in ZnFe-LDH und MgFe-LDH Systeme einbauen zu können. Dies birgt das Potential das eingebaute Molekül gegen Instabilität durch äußere Einwirkung (Vitamin A, C und E sind in Lösung sensitiv gegenüber Licht, Wärme und

Sauerstoff.)⁶² zu schützen und gleichzeitig eine gezielte Abgabe des Moleküls zu ermöglichen. Der Einbau von DNA könnte dazu dienen, die Erbsubstanz direkt zu den Zellen zu transportieren und dort auf Grund der Neutralität des Gesamtkomplexes nicht von den abstoßenden Kräften der negativ geladenen Zellmembran während der Endozytose beeinflusst zu werden. In der Zelle selbst kann dann durch geeignete Wahl der Schichtstruktur entweder durch Auflösung dieser durch die saure Umgebung oder durch Ionenaustausch die Abgabe des Erbgutes erfolgen.⁶² Auch im Bereich Krebsforschung und Chemotherapie birgt der Einsatz von Schichtstrukturen Potential. So berichten Oh et al.⁷⁰ den Einbau von Methotrexat, IUAPC Name: (2S)-2-{4-[(2,4-Diaminopteridin-6-ylmethyl)methylamino] benzoylamino}pentandisäure, in Mg/Al LDHs und untersuchten den zelluläre Aufnahmemechanismus des Wirkstoffes in Verbindung mit der Schichtstruktur.

Neben diesen pharmazeutischen, biologischen und medizinischen Anwendungsbereichen haben Schichtstrukturen auch Potential als Polymeradditiv für funktionale Polymermaterialien. So kann beispielsweise durch Zugabe von Mg/Al LDHs in polyvinylchlorid (PVC) die Thermostabilität des Materials erhöht werden.⁶⁶ Außerdem soll auf die Möglichkeit hingewiesen sein, Polyethylenoxid/LDH als vielversprechende Ionenleiter für die Herstellung von Dünnschicht Lithiumpolymer Akkus zu verwenden.⁷¹

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Entwicklung der Versuchsaufbauten

Experimentelle Arbeiten erfordern oftmals spezielle Versuchsaufbauten, welche dem Experimentator ermöglichen Versuchsparameter gezielt einzustellen bzw. im Zeitablauf definiert zu variieren. Vor allem die Reproduzierbarkeit von Messwerten, eine grundlegende Forderung zur Erlangung von fundierten Ergebnissen, ist eine wichtige Anforderung welche ein experimenteller Aufbau zu erfüllen hat.

Bevor auf die Entwicklung der Versuchsaufbauten eingegangen wird, sollen kurz die grundlegenden Bestandteile aller Versuche genannt werden. Die Einzelheiten und Besonderheiten der jeweiligen Versuchsaufbauten werden an den entsprechenden Stellen der Synthesebeschreibung gesondert beschrieben. Für alle Synthesen wird ein wässriger Elektrolyt verwendet. Dem deionisierten Wasser wird entweder ein Elektrolytzusatz einmalig vor Versuchsbeginn zugegeben, dies geschieht für die Synthesen von ITO mit Ammoniumacetat, oder während der Synthesen kontinuierlich bis zum Erreichen einer gewünschten Zielleitfähigkeit des Elektrolyten zudosiert. Diese Vorgehensweise wird in allen Versuchen mit Zink als Elektroden angewandt. Neben der nachfolgend noch weiterführend angesprochenen Elektrolysezelle, in der die Elektrolysereaktion abläuft und welche die Elektroden und den Elektrolyten aufnimmt, ist eine Gleichstromquelle Hauptbestandteil der Versuche. Diese und die eingesetzten Messgeräte werden durch einen PC gesteuert, der auch die Datenerfassung übernimmt. Ein Thermostat sorgt für eine konstante Temperierung des Elektrolyten während der Synthesedurchführung.

Der Hauptbestandteil des in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbaus stellt die Elektrolysezelle dar. In der Elektrolysezelle befinden sich die beiden jeweils verwendeten Metallelektroden und der Elektrolyt, welcher einen Stromfluss ermöglicht. Die Elektrolysezelle stellte in Vorversuchen ein Becherglas dar (Abbildung 3.1, links), für die Synthesen mit Indium-Zinn Elektroden ein Kunststoffbehälter mit den Abmessungen 20 cm * 20 cm * 15 cm und für die Synthesen mit Zinkelektroden ein 4 l Synthesereaktor (Abbildung 3.1, rechts). Auf beiden Abbildungen ist die Befestigung der Elektroden in der jeweiligen Elektrolysezelle erkennbar. Für die Synthesen im Becherglas bzw. dem Kunststoffbehälter wurden Elektroden verwendet, bei denen auf dem anodisch aufzulösenden Metall (in o.g. Abbildung beispielsweise Zink) eine aufgeschraubte Stahlschiene sitzt, die zur Aufhängung am jeweiligen Behälter dient. Diese Vorgehensweise führt zu Problemen, auf die kurz eingegangen werden soll. Die Verwendung zweier Materialien zur Aufhängung und Befestigung könnte zu einer elektrisch unzureichenden Verbindung zwischen Befestigung (Stahlschiene) und Elektroden

führen. Da die Stahlschienen jedoch aufgeschraubt und zusätzlich noch eine Bohrung durch die Stahlschiene in das Elektrodenmaterial vorhanden ist, in welche die Stecker eingesteckt werden, ist neben der kritisch zu betrachtenden Steckverbindung kein zusätzliches Kontaktierungsproblem ersichtlich. Die Steckverbindung wurde mit dem Austausch der Stahlschiene durch eine Kunststoffschiene durch eine gelötete Kontaktierung ersetzt.

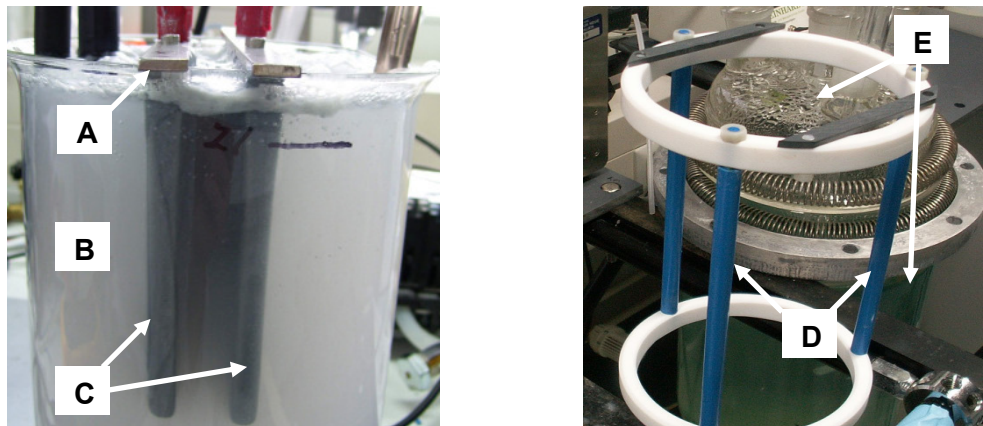


Abbildung 3.1 Becherglaselektrolyse (Abbildung links) und Synthesereaktor mit zugehöriger Elektrodenhalterung (Abbildung rechts). „A“ bezeichnet die Elektrodenauflagen aus Edelstahl, mit denen die Zinkelektroden auf den Rand des Becherglases gelegt werden, „B“ den wässrigen Elektrolyten, „C“ die verwendeten Zinkelektroden, „D“ die Elektrodenhalterung zum Einhängen der Elektroden für eine Versuchsdurchführung im Reaktor, „E“ den Elektrolysereaktor.

Die Hauptproblematik der Verwendung eines zusätzlichen Metalls neben des anodisch aufzulösenden ist jedoch ein möglicher Kontakt dieses Metalls mit dem Elektrolyten und die damit möglicherweise verbundene, durch anodische Auflösung bedingte, Verunreinigung des Syntheseproduktes mit der Befestigungsmetalllegierung Stahl beziehungsweise der darin enthaltenen Elemente. Die Gefahr einer solchen Verunreinigung wird dadurch minimiert, dass der Flüssigkeitsstand in der Elektrolysezelle weit genug von der Befestigung entfernt gehalten wird. Dies ist im Becherglas schon mit einer nicht zu hohen Befüllung zu erreichen. Im Gegensatz dazu ist für die Synthese mit einem Kunststoffbehälter als Elektrolysezelle, die nach Abbildung 5.1 verläuft und für die Synthese von ITO verwendet wird, die definierte Befüllung nicht ausreichend, um einen konstanten Flüssigkeitsspiegel gewährleisten zu können. Dies ist sofort in der schematischen Zeichnung ersichtlich, da ein kontinuierliches Nachführen des Elektrolyten mit einer Pumpe erfolgt. Eine sehr einfache und praktikable Lösung ist die Nutzung eines Überlaufes im Kunststoffbehälter, von dem aus alleinig durch die Gewichtskraft des Elektrolyten, dieser wieder in das Absetzgefäß zurück fließt. Im Gegensatz dazu wird im Versuchsaufbau mit einem Synthesereaktor als Elektrolysezelle die Nutzung

eines zweiten Metalls als Befestigung komplett umgangen und auf Kunststoff zurückgegriffen. Ein konstanter Flüssigkeitspegel wird hier durch entsprechende Einstellung der verwendeten Schlauchpumpe erreicht. Dieser Versuchsaufbau wurde im Verlauf für alle Synthesen der Zink-Systeme verwendet und ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Bevor nun im Detail auf die Versuchsaufbauten eingegangen wird, soll kurz erklärt werden warum verschiedene Aufbauten gewählt wurden und was jeweils die Vor- und Nachteile der entsprechenden Vorgehensweise waren. Grundsätzlich kann man zu experimentellen wissenschaftlichen Arbeiten und auch den damit verbundenen Versuchsaufbauten sagen, dass sich mit fortschreitender Zeit und Erkenntnis, die Anforderungen dynamisch weiterentwickeln. Dies führt entweder dazu, dass ein Versuchsaufbau weiterentwickelt wird oder man, falls die Änderungen zu groß sind, auf ein neues Aufbaukonzept ausweicht. Diese allgemeine Aussage sei nun im Bezug auf die vorliegende Arbeit etwas näher erläutert, um die Entwicklung der Versuchsanordnung während der Arbeit verstehen zu können.

Um eine Idee schnell und möglichst effizient umsetzen zu können nutzt man ein Becherglas als Elektrolysezelle. Ein Handversuch ist schnell durchgeführt und bei entsprechendem Ergebnis können weitergehende Untersuchungen folgen. Um Erkenntnisse über den Prozess selbst und die Konsequenzen einer Parametervariation gewinnen zu können, ist es wichtig sich möglicher, den Prozess beeinflussenden Parameter, bewusst zu werden. Es seien an dieser Stelle einige genannt: Synthesetemperatur, pH-Wert, Elektrodenabstand, Gasatmosphäre, Durchströmung des Elektrolyten, Leitmittelkonzentration, Konzentration der Edukte und Produkte im Elektrolyten. Parameter wie Elektrodenabstand und pH-Wert Bestimmung sind durchaus im Becherglas zu beherrschen, schon bei der Temperierung des Elektrolyten wird ein Thermostat benötigt. Aus praktischen Gründen ist schon während der, dieser Arbeit vorangegangenen, Diplomarbeit⁷² ein Versuchsaufbau nach Abbildung 5.1 verwendet worden. Dieser Aufbau lässt eine Durchströmung des Elektrolyten mit Spülgas zu, ein Thermostat mit Wärmetauscher ist Teil des Aufbaus und sowohl pH-Wert als auch Leitfähigkeit können automatisch erfasst werden. Ein Grund warum von der Synthese im Becherglas zum abgebildeten Syntheseaufbau übergegangen worden ist, ist die Schaumbildung während des Versuches. Dieser Schaum führte zu einer vollständigen Bedeckung des Elektrolyten (siehe Abbildung 3.1, links), was im Verlauf der anodischen Auflösung der Zinkelektroden zu einer Verunreinigung des Produktes mit metallischem Zink führte. Die optisch mit dem Auge an der dunklen Färbung erkennbare Verunreinigung zwischen den Elektroden wurde durch Probennahme des Schaums nach dessen Trocknung auch röntgenographisch nachgewiesen. Dabei ist zu beachten, dass der gebildete Schaum nicht schon an sich dunkel gefärbt ist, sondern sich dieser erst im weiteren Verlauf der Synthese von farblos zu einem dunklen Farbton ändert. Experimentell kann man beobachten, dass sowohl bei Abbruch des Versuches bei noch nicht vollständiger Schaumbenetzung zwischen den Elektroden bzw. bei kon-

tinuierlicher Entfernung des schaumartigen Produktes zwischen den Elektroden während der Versuchslaufzeit, es auch im Zeitablauf nicht zu einer Dunkelfärbung des Schaums bzw. des Produktes gekommen ist. Um diesem augenscheinlich sehr einfachen, jedoch schwerwiegenden Problem ausweichen zu können, ohne die Versuche nach kurzer Zeit wegen Schaumbildung abbrechen zu müssen bzw. ständig den Schaum zwischen den Elektroden entfernen zu müssen, wurden die Befestigung der Elektroden mit Kunststoff und die Kontaktierung durch Einlöten eines Verbindungskabels in jeweils einem Bohrloch und die anschließender Kapselung mit Silikon durchgeführt. Die so aufgebauten Elektroden sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

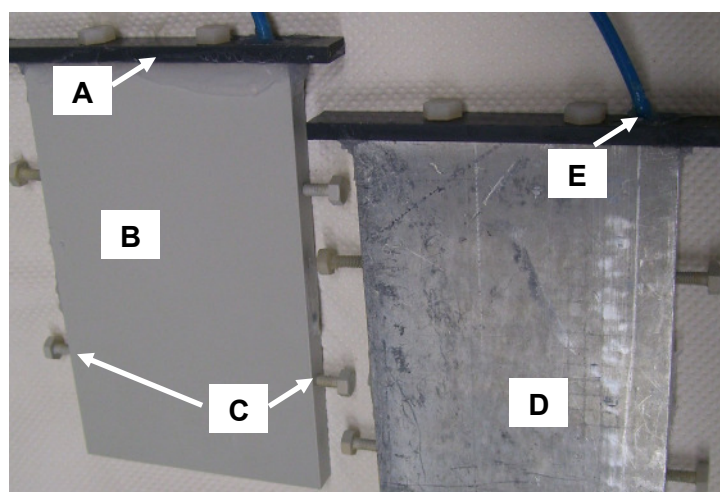


Abbildung 3.2 Für die Synthese im Reaktor verwendete Zinkelektroden. „A“ bezeichnet die Elektrodenauflagen aus Kunststoff, die durch Kunststoff-Befestigungsschrauben mit den Elektroden verbunden sind, „B“ die mit Schutzlack beschichtete Elektrodenauflage, „C“ bezeichnet die Kunststoff-Befestigungsschrauben für die Abstandsfixierung auf 1,5 cm beider Elektroden zueinander, „D“ die unbeschichtete Elektrodenauflage und „E“ eine mit der Elektrode verlötete Kabelverbindung.

Somit konnten die Elektroden vollständig in den Elektrolyten eingetaucht werden, ohne jedoch die angesprochene Kontamination mit Fremdmetallen aus der Befestigung befürchten zu müssen. Das vollständige Eintauchen der Elektroden verhindert folglich die Anwesenheit von Schaum zwischen den Elektroden - dieser ist augenscheinlich leichter als Wasser - und somit auch die Verunreinigung mit metallischem Zink aus dieser Quelle. Als weitere Alternative zur Unterbindung einer Schaumanreicherung zwischen den Elektroden ist der Versuchsaufbau mit der Elektrolysezelle aus Kunststoff zu nennen. Dieser wurde zur Synthese von ITO verwendet. Da dieser Aufbau wie die Reaktorlösung auch eine Durchspülung des Elektrolyten mit Spülgas zulässt und zusätzlich neben der Elektrolysezelle noch ein Überlauf vorhanden ist, wohin während des ständigen Umpumpens, der Elektrolyt samt Schaum ab-

fließen kann, kann somit eine Kontamination mit aus dem Schaum entstehendem metallischen Zink ebenfalls verhindert werden. Als Voraussetzung für einen ausreichenden Abfluss des Schaums ist jedoch die Durchströmung des Elektrolyten mit einem Spülgas. Um mögliche Effekte dieser Spülung untersuchen zu können, muss es jedoch auch möglich sein, Versuche ohne Gasdurchspülung definiert durchführen zu können, was ein weiterer Grund für die Entwicklung des Reaktoraufbaus darstellte. An diesen Punkt anschließend ist die Wirkung der den Versuch umgebenden Gasatmosphäre zu nennen. Einzig der Reaktoraufbau macht es möglich den Elektrolyten während der gesamten Versuchsdauer unter einer von außen einzustellenden Atmosphäre zu halten und somit mögliche Effekte dieser Gasatmosphäre auf die Synthese und die entstehenden Syntheseprodukte sichtbar werden zu lassen.

Um weiterhin von einer geometriebedingten homogenen Auflösung ausgehen zu können, wurden wie in der Abbildung 3.2 erkennbar, die Seitenflächen und die der jeweils zu der parallel sitzenden, gegenüber liegenden Elektrode abgewandten Seiten, mit einem Schutzlack versehen. An den mit Lack beschichteten Flächen wird eine anodische Auflösung verhindert. Dies wurde experimentell mit zwei vollständig lackierten Zinkplatten verifiziert, indem man die in einem leitfähigen wässrigen Medium eingetauchten Platten mehrere Tage bei einer zwischen ihnen anliegenden Potentialdifferenz von 40 V hat stehen lassen. Ein in diesen Stromkreis geschaltetes Coulombmeter konnte im Rahmen seiner Messgenauigkeit keinen Ladungsfluss messen. Somit kann man makroskopisch näherungsweise darauf schließen, dass eine anodische Auflösung der einseitig und seitlich lackierten Versuchselektroden dort stattfindet, wo ein homogenes Feld zwischen den Platten herrscht, wie es analog in einem Plattenkondensator vorliegt.

Um die Versuchsdurchführung näher zu erklären wird im anschließenden Kapitel auf die selbst erstellte Steuerung eingegangen.

3.2 Versuchssteuerung und Datenerfassung mit Agilent VEE Pro

Die Versuchssteuerung, Messdatenerfassung und anschließende Speicherung erfolgt durch ein mit Agilent VEE Pro 6.2 geschriebenes Programm. Es basiert auf den Erfahrungen des vorhergehenden Programms, welches während der Diplomarbeit entwickelt wurde. Die Implementierung einer pH-Messkette erforderte jedoch eine vom Programmablauf solch tiefgreifende Änderung der Struktur, dass ein komplett neues Programm entworfen wurde. Dieses soll eine höhere Laufzeitstabilität gewährleisten und macht seine Verwendung auf Grund der Ansteuerung einer externen Messkarte (Labjack U12) anstatt der vorher verwendeten fest eingebauten Messkarte (Meilhaus ME 4600) flexibler (z.B. für die Verwendung des Programms auf einem anderen Rechner oder einem Notebook). Mit dem Einbau der pH-Messkette war das Problem verbunden, dass obwohl die Messkette galvanisch vom Versuchsaufbau und dem Steuercomputer getrennt ist, diese nur korrekte und stabile Messwerte liefert während die Platten spannungsfrei geschaltet sind und dieser Zustand zwecks Potentialangleichung der Platten einige Sekunden anhält. Als experimenteller Erfahrungswert hat sich eine Wartezeit bis zur Messwertnahme von 4,5 s als angemessen herausgestellt. Dieser Wert stellt einen guten Kompromiss zwischen möglichst exakter Messwertaufnahme und möglichst kurzer spannungsfreier Zeit, während dieser keine weitere elektrochemische Auflösung der Platten stattfindet, dar. Nach dieser als Messfenster zu bezeichnenden Zeit, wird die zwischen dem Plattenpaar anliegende Spannung umgepolt, was gegenüber der vorhergehenden Durchführung den Vorteil bringt, dass anstatt von anliegender auf die umgekehrte Potentialdifferenz wechseln zu müssen, die Umschaltung von einer 0 V Potentialdifferenz auf die gewünschte Potentialdifferenz zwischen den Elektrolyseplatten erfolgt. Diese Vorgehensweise schont vor allem die Lebensdauer des verwendeten Umschalters, welcher nicht mehr unter Last und Spannung die Polarität ändern muss.

Als Primärdaten werden vom Programm Daten von der Spannungsquelle, den Messgeräten und der Waage entgegengenommen. Spannung und Strom werden vom Netzgerät ausgegeben. Diese beiden Werte kann man unter Vernachlässigung von Leitungs- und Kontaktierungsverlusten als die den Elektrolyseplatten zuzuordnenden Werte ansehen. D.h. die vom Netzgerät ausgegebene Gleichspannung sei die zwischen den Elektrolyseplatten anliegende Potentialdifferenz und die gemessene Ladung sei gänzlich zwischen den Platten geflossen. Des Weiteren werden im Absetzgefäß sowohl Temperatur, pH-Wert als auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten gemessen. Die Waage misst die Masse des sich auf ihr befindlichen Elektrolytzusatzes.

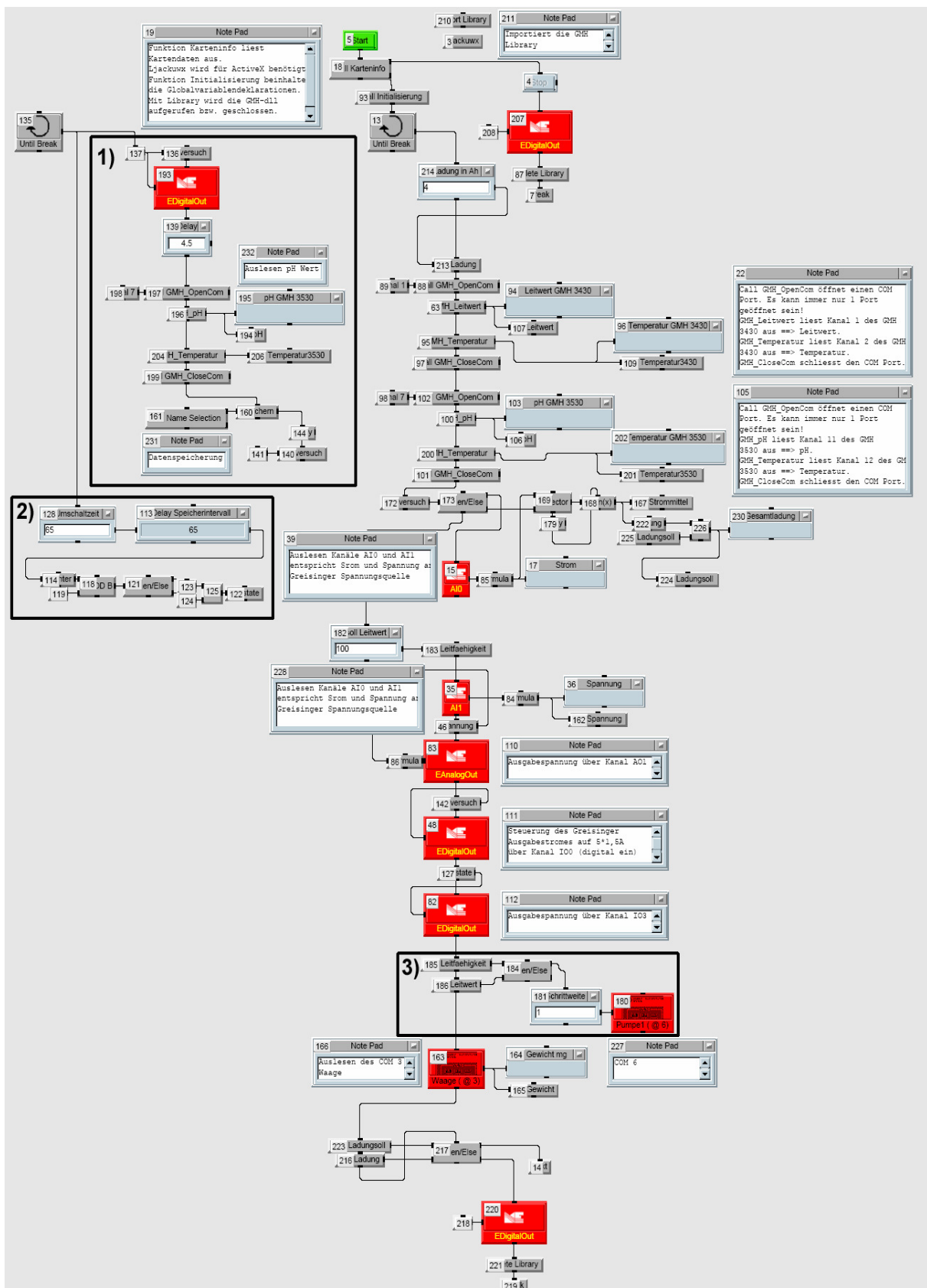


Abbildung 3.3 Mit Agilent VEE zur Synthesedurchführung erstelltes Mess- und Steuerprogramm.

Die Verwendung einer computergestützten Messwertaufzeichnung birgt, neben der somit ermöglichten kontinuierlicher Aufzeichnung einer Fülle von Messdaten, den Vorteil einer graphischen Darstellung dieser Daten in Echtzeit. Somit kann man sich schnell ein Bild über den Stand der Versuchsdurchführung machen und gleichzeitig Störungen von Messgeräten oder Fehler beim Versuchsaufbau (z.B. vergessene Schlauchzuführung für den Elektrolytzusatz, welcher anstatt die Leitfähigkeit des Elektrolyten im Reaktor nur die Leitfähigkeit der sich langsam füllenden Auffangwanne erhöht) erkennen.

Neben der Messwerterfassung und Versuchsüberwachung, kommt dem Programm noch die wichtige Funktion der Steuerung zu. Grundlage der Versuchsdurchführung mit Säuren als Leitmittel ohne Zugabe von Puffersubstanzen ist die langsame Zudosierung der Säure während der Anlaufphase des Versuches. Ist diese nicht gegeben stellt sich ein pH-Wert im sauren Bereich ein, was die Bildung von metallischen Dentriden zwischen den Elektroden zur Folge hat. Diese führen entweder zum Kurzschluss oder verunreinigen das Endprodukt stark. Um eine Reproduzierbarkeit der Versuche zu erreichen wird die Zudosierung anhand der Messwerte des Leitfähigkeitsmessgerätes geregelt. Es wird eine Soll-Elektrolytleitfähigkeit, z.B. 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vorgegeben. Die Versuchssteuerung lässt so lange Säure mit konstanter Geschwindigkeit eindosieren bis dieser Wert erreicht wird. Somit können Versuche, die bei gleicher Leitfähigkeit durchgeführt wurden untereinander verglichen werden.

Außer der Zudosierung sind als Steuerungsaufgaben die Regelung der Spannungsquelle und die Spannungsumpolung zu nennen. Die gewünschte Versuchsspannung wird über eine Eingabemaske abgefragt und wird zweckmäßigerweise während des Versuchsablaufes konstant belassen. Nach experimentellen Erfahrungen vor und während dieser Arbeit, ist es zwingend erforderlich, die Spannungspolarität zwischen den Elektroden regelmäßig umzukehren. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden jeweils eine Phase unter Spannung von 60 s und eine anschließendes Messfenster von 5 s gewählt. Innerhalb dieses Messfensters wird im spannungslosen Zustand mit einem von der Werkstatt gebauten Spannungsumschalter, die Polarität umgekehrt. Dieser Zyklus wird während der gesamten Laufzeit wiederholt. Als Endzeitpunkt der Versuchsdurchführung wird ebenfalls der Reproduzierbarkeit wegen eine konstante geflossene Ladungsmenge von 4 Ah gewählt. Die Ladungsmenge wird aus dem eingelesenen Messwert (Objekt 15, Abbildung 3.3) und den bekannten Zykluszeiten aufsummiert und dann in jedem Zyklus mit dem vorgegebenen Sollwert verglichen (Objekt 217, Abbildung 3.3), und bei Erreichen dieses Wertes, der Versuch beendet.

Zum prinzipiellen Verständnis des Programmablaufes ist das Programm in Abbildung 3.3 graphisch dargestellt. Es enthält die einzelnen, nummerierten Programmobjekte auf die nachfolgend mit „Objekt ...“ verwiesen wird und drei umrandete Programmbereiche, die mit „1)“, „2)“ und „3)“ bezeichnet sind. Für den Programmfluss sind die beiden „until break

Schleifen“ (Objekte 135 und 13) entscheidend. Beide laufen unabhängig voneinander, so dass man zwei Teilprogramme betrachten kann. Der größere, rechte Programmteil beinhaltet u.a. die regelmäßige und wiederkehrende Abfrage der Messwerte Leitfähigkeit, Temperatur, Spannung, Strom, Gewichtskraft auf der Waage und pH-Wert (Objekte 63, 95, 35, 15, 163 und 100). Des Weiteren wird hier die wiederkehrende Zudosierung (jeweils ein Puls, der eine gewisse Dossiermenge bewirkt) geregelt (Programmbereich 3). Ist die eingestellte Leitfähigkeit erreicht, wird die Pumpe nicht mehr angesteuert (Objekt 180). Das mögliche Unterbrechen des Stromflusses zur pH-Wert Bestimmung ist mit Objekt 48 gegeben. Da jedoch nicht in jedem Schleifenzyklus (Zykluszeit beträgt 1 s) eine Stromabschaltung gefordert und gewünscht ist, wird diese durch eine boolesche Variable (Objekt 142) gesteuert. Diese wird durch die beschriebene unabhängige 2. Schleife beeinflusst (Programmbereich 1 und 2).

Beide Programmteile stehen über gemeinsame Variablen in Beziehung, auf die in beiden Programmbereichen zugegriffen wird. Besonders hervorzuheben sind die beiden Variablen, über die sowohl die Polarität als auch die Spannung selbst gesteuert werden. Im Programmbereich 1 wird jeweils zu Beginn des großen 65 s Zyklus, der über die until break Schleife 135 gesteuert wird, die Spannungsdifferenz auf 0 V eingestellt und gleichzeitig die Variable Versuch (Objekt 136) auf den Wert 0 gesetzt. Nach einem delay von 4,5 s wird anschließend der pH-Wert bestimmt und anschließend die Variable Versuch wieder auf den Wert 1 gesetzt. Während der Zeitspanne in der die Variable Versuch auf 0 steht, wird in der rechten, großen until break Schleife (Objekt 13) Die Spannung auf 0 V belassen, da die Variable Versuch während jedem Schleifendurchlauf abgefragt wird und nur im Programmsegment 1 geändert werden kann. Somit beeinflusst Programmsegment 1 die rechte Programmschleife. Ebenso wird in Programmsegment 2 der Polaritätswechsel ausgelöst, indem alle 65 s die Variable state (Objekt 122) zwischen den Werten 0 und 1 wechselt. Diese wird ebenfalls im rechten Programmteil abgefragt (Objekt 127, über Programmsegment 3). Der Programmfluss endet entweder durch drücken der Taste Stopp im Bedienungsfeld (entspricht Objekt 4 im Programmtext) oder durch Erreichen der vorgegebenen Ladungsmenge.

Zusammenfassend leistet somit das vorgestellte Programm sowohl die Datenerfassung von Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Strom und Spannung sowie der eindosierten Menge an Elektrolytzusatz, sowie die Steuerung der Spannungsquelle und der Zudosierung. Dies umfasst insbesondere die periodische Umpolung der einstellbaren Gleichspannung, sowie die periodische Zudosierung des sich auf der Waage befindlichen Elektrolytzusatzes. Als zudosierte Elektrolytzusätze wurden verschiedene Säuren verwendet, deren Einsatz durch einmalige Zugabe in den Elektrolyten nicht möglich gewesen wäre.

3.3 Synthese von Zinkoxid unter Parametervariation

3.3.1 Synthesedurchführung und variierte Versuchsparameter

Die Synthese von Zinkoxid wurde mit dem in Abbildung 3.4 schematisch skizzierten und in Abbildung 3.5 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Die Kontroll- und Steuereinheit bildet ein PC, der gleichzeitig zur Datenerfassung dient. Die Elektrolyse findet in der Elektrolysezelle statt. Dort werden die Zinkelektroden in einer Halterung (Abbildung 3.1) mit konstantem Abstand von 1,5 cm so angebracht, dass diese fixiert und vollständig vom Elektrolyten umgeben sind (vgl. Abschnitt 3.1). Mittels einer Gleichstromquelle wird zwischen den beiden Elektroden eine Potentialdifferenz von 40 V angelegt, die wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, periodisch im Abstand von 65 s invertiert wird. Je nach gewünschter Atmosphäre kann der als Elektrolysezelle fungierende Reaktor mit verschiedenen Gasen gespült werden. Die gewählte Synthesetemperatur wird durch einen Thermostaten geregelt. Der Elektrolyt wird durch eine Schlauchpumpe (pump 1) im Kreislauf zwischen Elektrolyse-Reaktor und einem als Absetzgefäß dienenden Reaktor gepumpt. Durch die gewählte Auslassgeometrie im Absetzgefäß entsteht dort eine kreisförmige Strömung und führt zu beobachtbarer Ablagerung von Präzipitat. Im Absetzgefäß sind alle Messeinrichtungen untergebracht. Dazu zählen pH-Messkette, Sauerstoffmessgerät und Leitfähigkeitsmessgerät.

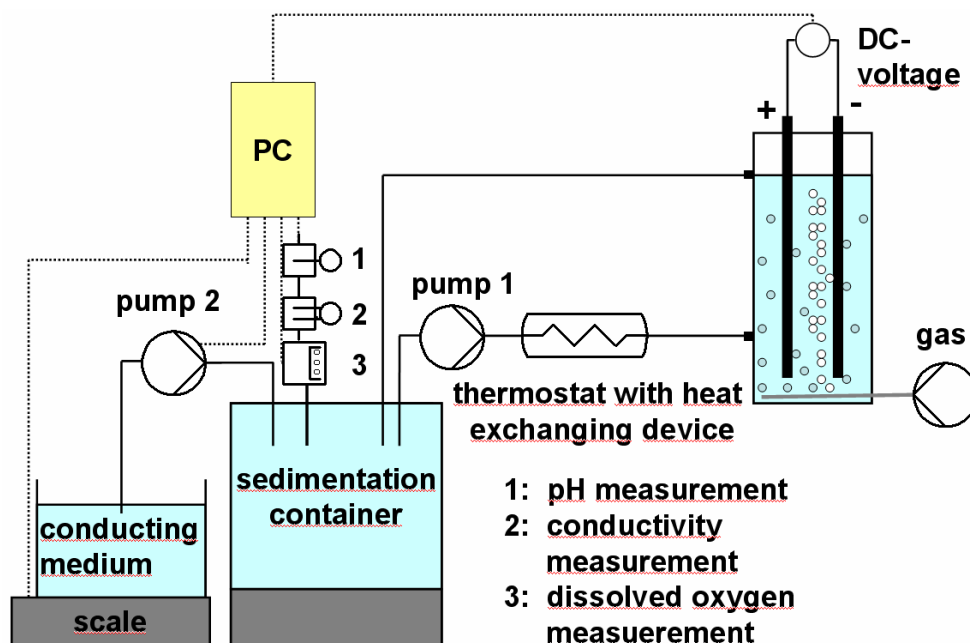


Abbildung 3.4 Schematischer Versuchsaufbau zur Synthese von Zinkoxid. Hauptbestandteile: Waage mit Elektrolytzusatz, Absetzgefäß, Elektrolysezelle mit anliegender Gleichspannung, PC, Thermostat, Pumpen und eingesetzte Messgeräte.

Je nach gewählter Soll-Elektrolytleitfähigkeit wird vom PC gesteuert über Pumpe 2 Säure als Elektrolytzusatz in den Absetzreaktor zudosiert. Die Zudosierung erfolgt in konstanter Geschwindigkeit, so lange der Zielwert noch nicht erreicht ist. Die eindosierte Menge wird über eine Waage überwacht. Dies wäre auch durch die Verwendung der Anzahl von Pumpenauslösungen zu berechnen, darauf wurde jedoch wegen der eingesetzten Schlauchpumpe und der damit verbundenen nicht exakt konstanten Dosiermenge über die Zeit (Veränderung des unter Belastung stehenden Silikonschlauches) verzichtet. Hauptsächlich für die Elektrolysen von Zink verwendeter Elektrolytzusatz ist die Monocarbonsäure Essigsäure. Außerdem verwendet wurden u.a. Propionsäure und Zitronensäure.

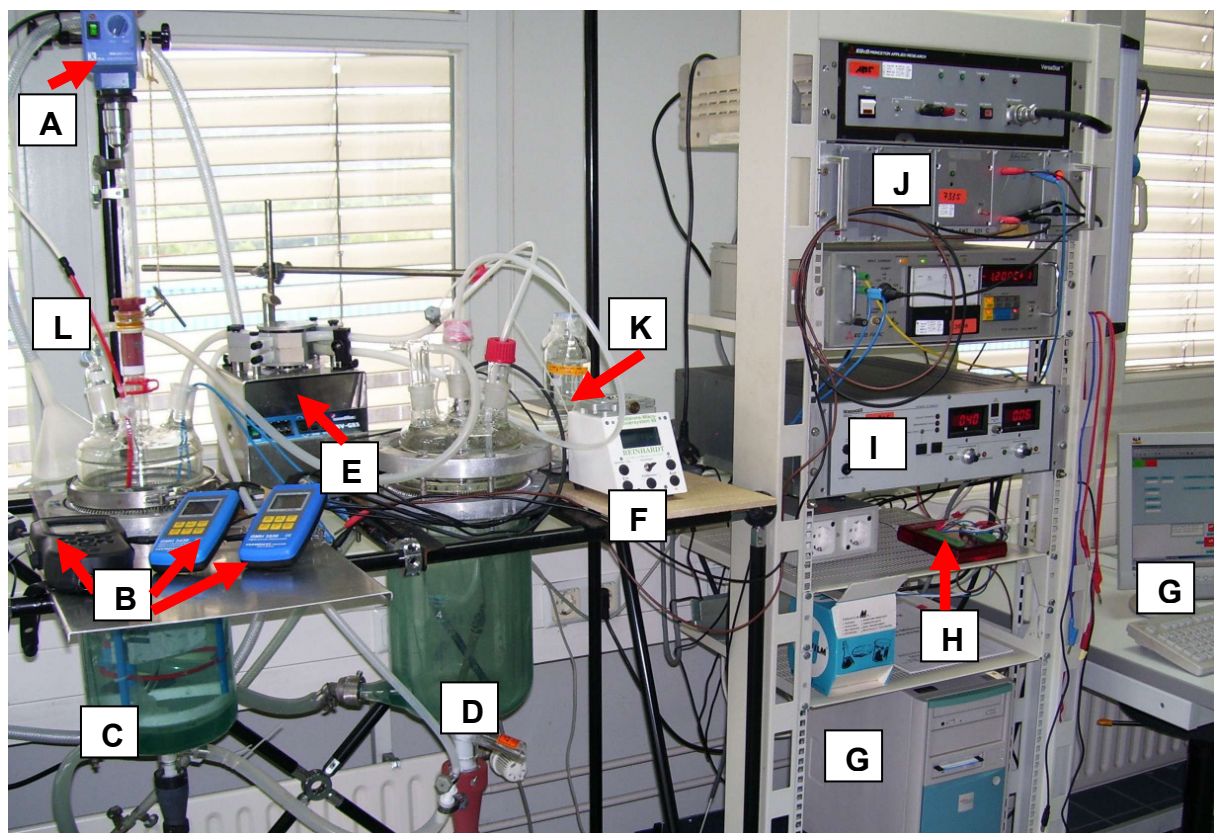


Abbildung 3.5 Abbildung der verwendeten Reaktor-Syntheseapparatur. „A“: Rührer, „B“: Sauerstoff-, pH- und Leitfähigkeitsmessgeräte, „C“: Synthesereaktor mit darin enthaltener Elektrodenaufhängung, „D“: Absetzreaktor, „E“: Schlauchpumpe, „F“: Mikrodosierpumpe zur Eindosierung des Elektrolytzusatzes, „G“: Mess- und Steuer-PC, „H“: Messkarte zur Anbindung der Komponenten an den PC, „I“: Spannungsquelle, „J“: Umschalter zur automatischen Umpolung der angelegten Elektrodenspannung, „K“: Messwaage zur Bestimmung der eindosierten Elektrolytzusatzmenge, „L“: Zuleitung für das verwendete Spülgas.

Die Wirkung der Variation verschiedener Syntheseparameter wurde untersucht. In Abbildung 3.6 sind die wichtigsten in einer Grafik zusammengefasst. Zu unterscheiden sind die Variationsparameter während der Syntheseführung selbst und die Behandlung des Syntheseproduktes nach Beendigung der Synthese. Zur ersten Gruppe zählen die Synthesetemperatur und das Synthesespülgas. Die verwendeten Synthesetemperaturen liegen zwischen 3°C und 50°C, als Spülgase wurden Luft bzw. Stickstoff mit einem Durchfluss von 20 l/min eingesetzt, darüber hinaus wurden Versuche ohne Spülung in Luftatmosphäre durchgeführt.

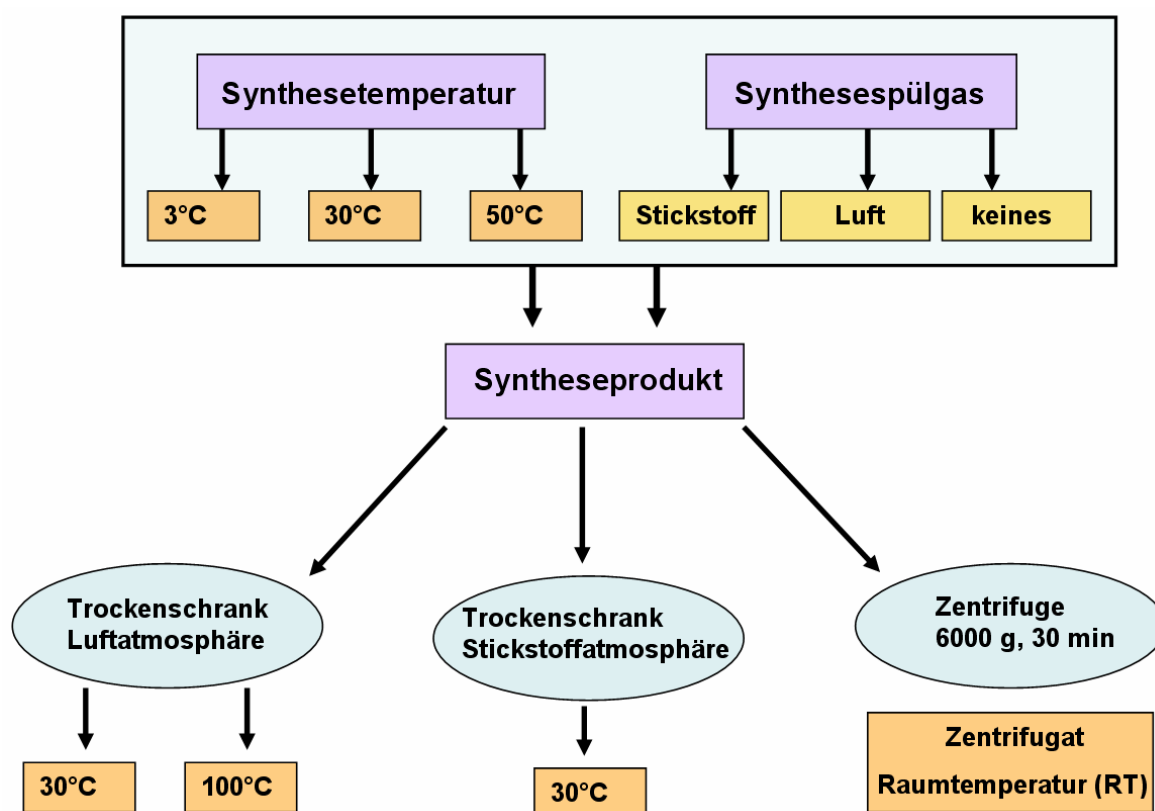


Abbildung 3.6 Variierte Parameter der Synthesedurchführung: Synthesetemperatur und Synthesespülgas; sowie die durchgeführten Nachbehandlungen: Trocknung im Trockenschrank bzw. Zentrifugation bei 6000 g (1 g entspricht einer Beschleunigung von $9,8 \text{ m/s}^2$) und anschließender Trocknung.

Nach Synthesebeendigung wurde der gesamte Elektrolyt mit dem darin enthaltenen Präzipitat aus der Syntheseapparatur entnommen und verschiedenen Nachbehandlungsalternativen zugeführt. Ein Teil wurde jeweils bei Temperaturen von 30°C bzw. 100°C im Trockenschrank unter Luftatmosphäre getrocknet, ein anderer Teil wurde mit einer Zentrifuge für 30 min bei 6000 g zentrifugiert (g ist in diesem Kontext als Beschleunigung in Vielfachen der mittleren Erdbeschleunigung von $9,8 \text{ m/s}^2$ verwendet) und das Zentrifugat anschließend röntgenographisch untersucht und parallel dazu ein Teil des Zentrifugats unter Raumtemperatur getrocknet und danach untersucht. Die Trocknung mit 30°C erfolgte jeweils mit einer

Masse von 1000 g Elektrolyt für 7 Tage, die Trocknung bei einer Temperatur von 100°C wurde mit einer Elektrolytmasse von 2000 g in 24 h durchgeführt. Diese Parameter wurden jeweils gleich belassen, um Effekte verschiedener Trocknungszeiten und Elektrolytmengen zu vermeiden. Nach Erkenntnissen verschiedener Prozesse wurden ausgewählte Versuche wiederholt und zusätzlich zu den genannten Möglichkeiten noch in einem Trockenschrank unter Stickstoffatmosphäre und 30°C getrocknet. Außerdem wurden ausgewählte Versuche zusätzlich parallel durch Sprühtrocknung bei einer eingestellten Trocknungstemperatur im Glaskolben des Sprühtrockners von 190°C bzw. durch Gefriertrocknung nachbehandelt, sowie alternativ im Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 55°C eingedampft. Diese Alternativen Wege der Nachbehandlung, die nur bei einzelnen Versuchen angewandt wurden, trugen zum Verständnis der Prozesse insbesondere des Einflusses von Luft auf das Syntheseprodukt in der Nachbehandlungsphase bei.

Nachfolgend sollen unter anderem einige röntgenographische Messungen in der angesprochenen Nachbehandlungssystematik aus Abbildung 3.6 dargestellt werden, um einen Überblick über die erhaltenen Produkte in Abhängigkeit der Syntheseparameter zu erhalten, ohne zu tief in die Diskussion der beobachteten Effekte einzusteigen.

3.3.2 Essigsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des zentrifugierten Produktes

3.3.2.1 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 3°C

Die Synthesen unter einer bei 3°C durchgeführten Synthesetemperatur weisen trotz der Spülgasvariation große Ähnlichkeiten auf. Neben den nach dem Abzentrifugieren getrockneten Proben sind in Abbildung 3.7 auch die direkten Messungen der nassen Proben dargestellt. Alle Diffraktogramme weisen Peaks von δ -Zinkhydroxid mit der Kartenummer⁷³ 20-1436 und der chemischen Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ auf. Dieses Hydroxid ist erkennbar an charakteristischen Peaks bei den 2θ -Winkeln von etwa 10,5° und 14,5° (schwarze Linien unter den Diffraktogrammen). Der Anteil dieser Phase nimmt durch die Probentrocknung ab, dies ist besonders an der unter Stickstoffspülung synthetisierten Probe zu erkennen (schwarze Diffraktogramme). Die drei dargestellten Versuche weisen darüber hinaus auf einen großen amorphen Anteil in den Proben hin. Dieser ist ersichtlich an einer ausgeprägten Erhöhung der Intensität im Bereich zwischen etwa 20° und 50° und ist besonders stark mit dem Spülgas Luft und am schwächsten mit dem Spülgas Stickstoff. Mit der Trocknung der abzentrifugierten Proben an Luft wird dieser amorphe Anteil sichtlich geringer, was durch Vergleich der jeweils gleichfarbigen Diffraktogramme untereinander beobachtet werden kann. Diese Beobachtung spricht für eine, während dieser Trocknungsphase an Luft auftre-

tenden, teilweise Kristallisation der amorphen Anteile bzw. für ein Wachstum der vorliegenden Kristallite auf Kosten der amorphen Anteile.

Die schon während den Synthesen bei einer Synthesetemperatur von 3°C beobachtbare Färbung des Elektrolyten und des Präzipitats in einem graublauen Farbton lässt sich anhand der Röntgendiffraktogramme mit einer Verunreinigung der Produkte mit metallischem Zink erklären. Der für Zink nach seiner Intensität am stärksten ausfallende Peak liegt bei einem 2θ- Winkel von 43° und kann besonders bei der unter Luftdurchströmung synthetisierten Probe sehr deutlich wahrgenommen werden. Dort sind die zu metallischem Zink gehörenden Peaks mit x markiert.

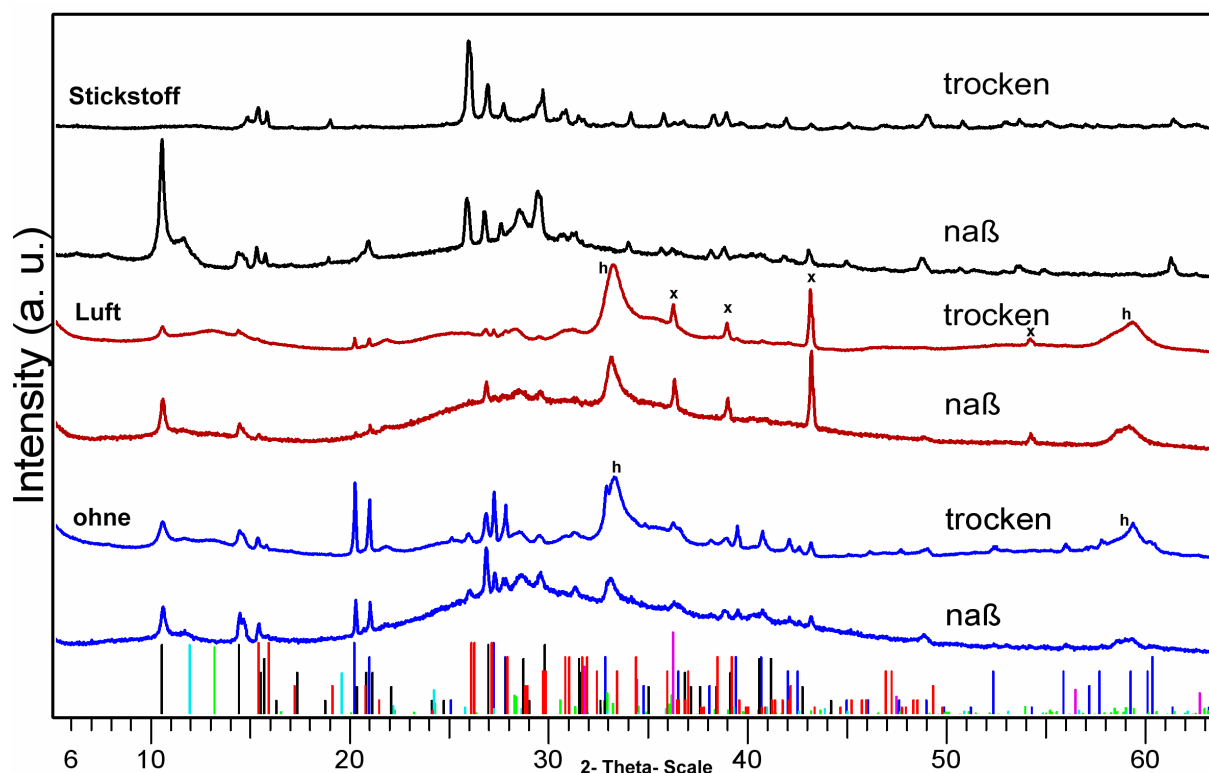


Abbildung 3.7 Röntgendiffraktogramme für bei 3°C durchgeführte Synthesen, abzentrifugierte Proben nass und trocken mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu δ-Zinkhydroxid (schwarz), Zinkacetat (türkis), Hydrozinkit (grün), β-Zinkhydroxid (rot), ε-Zinkhydroxid (dunkelblau) und Zinkoxid (violett).

Unterschiede zwischen den drei Proben sind besonders im 2θ-Winkelbereich von etwa 32° bis 34° und 58° bis 60° zu sehen. In beiden an Luft synthetisierten Proben treten dort breite und mit h bezeichnete Peaks auf (ohne Spülgas und Spülgas Luft), jedoch nicht in der mit dem Spülgas Stickstoff durchgeführten Synthese. Es handelt sich bei dieser Phase um Hydrozinkit mit der Formel $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bzw. Zinkkarbonat Hydroxidhydrat $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei diese Erkenntnis erst im Laufe der Arbeit gewonnen wurde und im späteren Verlauf noch weitergehender diskutiert wird. Diese beiden Phasen sollen fortan zur

Vereinfachung in der Beschreibung als Zinkcarbonate bezeichnet werden. Dabei ist besonders die Morphologie dieser Phasen bemerkenswert; es handelt sich um Plättchen weshalb sich im Diffraktogramm im Vergleich zur Datenbank und der dort indizierten Peaks eine starke Richtungsorientierung zeigt. Diese erschwerte die Phasenidentifizierung nicht unwesentlich.

Außer dem eingangs beschriebenen δ -Zinkhydroxid werden in allen drei Proben mit β^{74} - bzw. ϵ -Zinkhydroxid korrespondierende Peaks gefunden. Beide weisen die gleiche chemische Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auf und sind sehr gut an charakteristischen Doppelpeaks bei den 2θ -Winkeln von $15,5^\circ$ und 16° für β -Zinkhydroxid bzw. 20° und 21° , 27° und 28° für ϵ -Zinkhydroxid zu erkennen. Zinkoxid wird nur in sehr geringer Menge in den in Luftatmosphäre hergestellten Proben nachgewiesen. Neben den beschriebenen Phasen wird hauptsächlich in den nassen Proben ein kleiner Anteil von Zinkacetat mit der Formel $\text{ZnC}_4\text{O}_4\text{H}_6$ röntgenographisch nachgewiesen, dessen Reflexe in der Abbildung 3.7 türkisfarben eingezeichnet sind. Der am stärksten ausgeprägte Peak dieser Phase liegt bei einem Winkel von 12° . Diese Phase wurde ausschließlich bei der Synthesetemperatur von 3°C beobachtet.

3.3.2.2 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 30°C

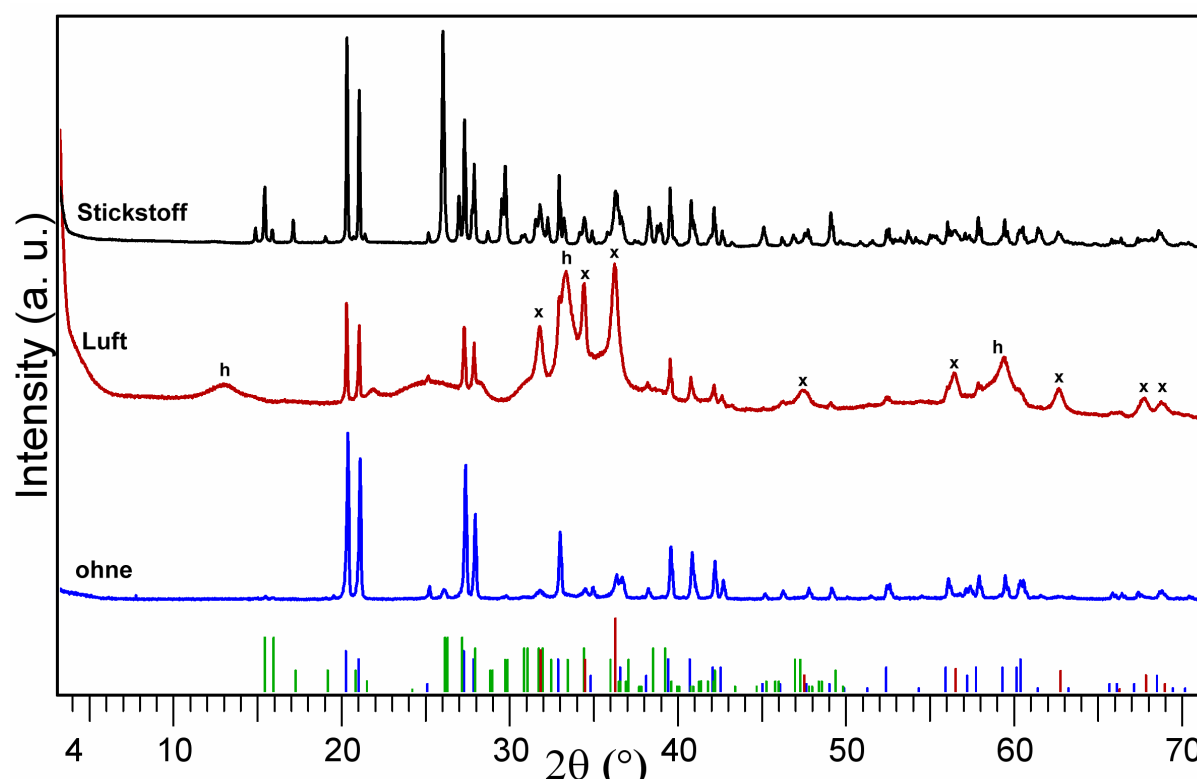


Abbildung 3.8 Röntgendiffraktogramme für bei 30°C durchgeführte Synthesen, abzentrifugierte Proben trocken mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid (dunkelblau), β -Zinkhydroxid (grün) und Zinkoxid (rot). Die intensitätsstärksten Peaks von Zinkoxid bzw. Zinkcarbonat sind im mittleren, roten Diffraktogramm

über den jeweiligen Peaks mit x bzw. h bezeichnet, in diesem Diffraktogramm sind beide Phasen jeweils am stärksten vertreten. Alle Diffraktogramme weisen einen Anteil von ϵ -Zinkhydroxid und Zinkoxid auf. Der Versuch ohne Spülgas weist daneben noch in geringer Menge β -Zinkhydroxid⁷⁴ auf, dessen Anteil im Versuch mit dem Spülgas Stickstoff sichtbar höher liegt (schwarze Kurve), im Versuch mit Spülgas Luft (rote Kurve) jedoch nicht nachweisbar ist.

Auf Grund der geringen Veränderung zwischen den nassen und trockenen abzentrifugierten Proben wurde auf die Darstellung der nassen Proben verzichtet. Abbildung 3.8 zeigt die Diffraktogramme dreier bei einer Synthesetemperatur von 30°C durchgeführter Versuche mit den jeweils verwendeten Spülgasen.

Besonders sind die mit h markierten Peaks von Zinkcarbonaten erkennbar. Diese treten ausschließlich in der mit Luftspülung durchgeführten Synthese auf und weisen breitere Peaks als die anderen beobachteten Phasen auf. Dabei muss jedoch auch auf die Überlagerung verschiedener Phasen im Diffraktogramm geachtet werden, so tritt beispielsweise ein Peak bei einem 2θ -Winkel von etwa 59° mit geringer Peakbreite auf, was jedoch nicht von der Zinkcarbonatphase, sondern von ϵ -Zinkhydroxid verursacht ist, dessen Peak auch in der Flanke des Zinkcarbonat-Peaks bei 33° zu beobachten ist.

Abbildung 3.9 zeigt eine Aufnahme des Rasterelektronenmikroskops der in Abbildung 3.8 röntgenographisch untersuchten Probe ohne Luftspülung. Auf allen angefertigten (nicht dargestellten) Abbildungen stellen die hier sichtbaren Kristallite der Größenordnung bis etwa 4 μm die hauptsächlich auftretende Morphologie dar.

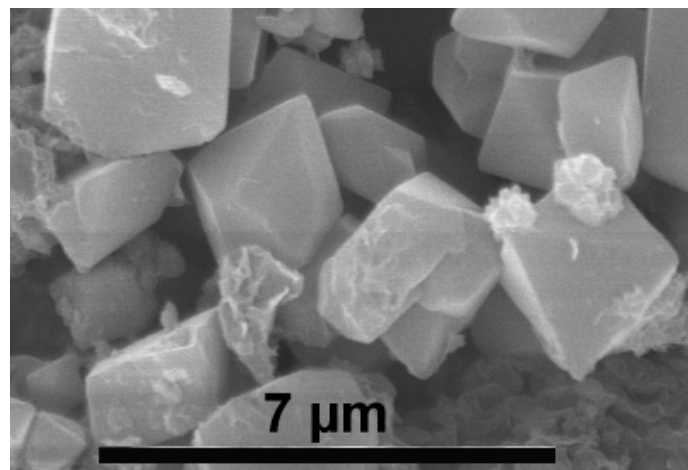


Abbildung 3.9 REM-Aufnahme der Probe abzentrifugiert, trocken, Synthesetemperatur 30°C, ohne Spülgas. Die zu beobachtenden Kristallite können Zinkhydroxid zugeordnet werden (vgl. Abschnitt Zinkhydroxid 4.1.2, Seite 56).

3.3.2.3 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 50°C

Die Röntgendiffraktogramme der trockenen, abzentrifugierten und bei einer Synthesetemperatur von 50°C synthetisierten Produkte sind in Abbildung 3.10 dargestellt und auf den Hauptpeak von Zinkoxid bei einem 2 θ -Winkel von 36° normiert.

Die drei Messungen zeigen alle Zinkoxid und ϵ -Zinkhydroxid. Bezogen auf Zinkoxid enthält die Probe unter Luftdurchfluss den größten und die Probe unter Stickstoffdurchfluss den geringsten Anteil an ϵ -Zinkhydroxid. Die letztgenannte Probe ist für alle bisher besprochenen Synthesen mit anschließender Zentrifugation das phasenreinste Produkt bezogen auf Zinkoxid.

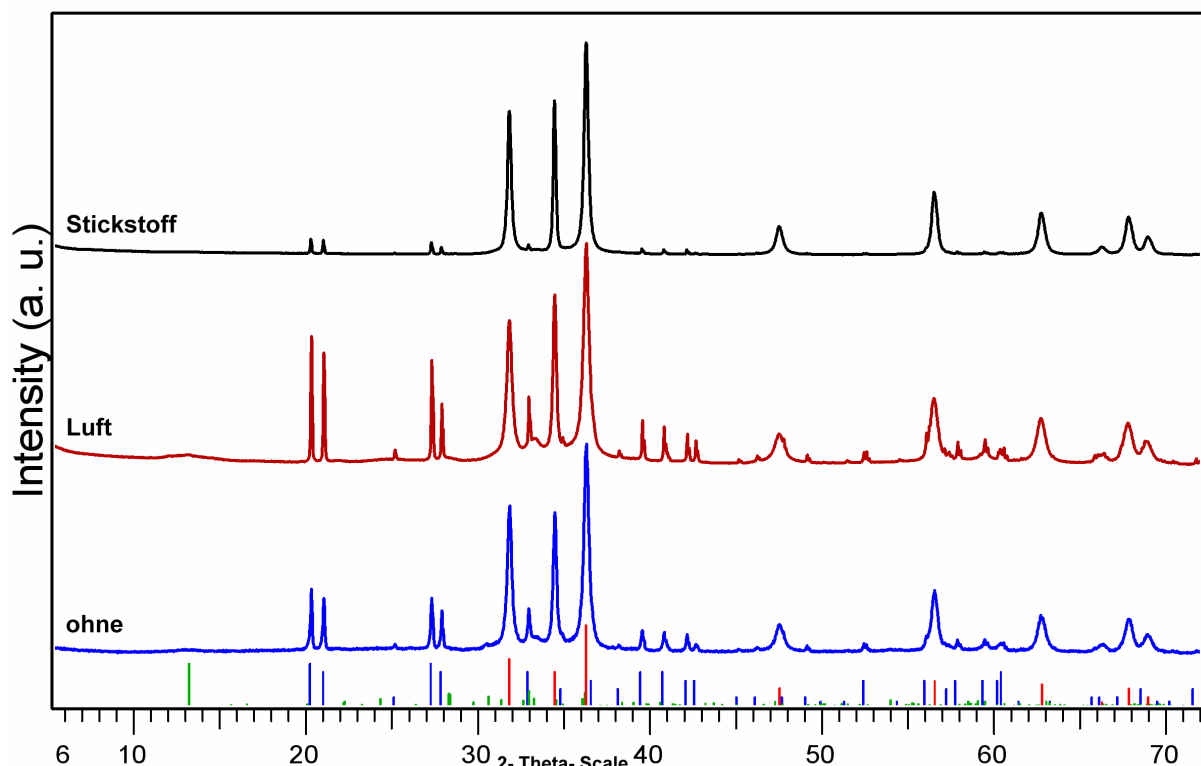


Abbildung 3.10 Röntgendiffraktogramme für bei 50°C durchgeführte Synthesen, abzentrifugierte Proben trocken mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid (dunkelblau), Hydrozinkit (grün) und Zinkoxid (rot).

Die unter Luftatmosphäre durchgeführten Synthesen (ohne und mit Luftdurchströmung, blaue und rote Messkurve) enthalten einen geringen Anteil von Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Dies ist durch den breiten Peak im 2 θ -Winkelbereich um 13° und den durch ϵ -Zinkhydroxid überlagerten Peak bei 33° ersichtlich; in der unter Luftdurchspülung synthetisierten Probe (rot dargestelltes Diffraktogramm) stärker als in der ohne Spülung.

3.3.3 Essigsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des an Luftatmosphäre bei 30°C getrockneten Produktes

3.3.3.1 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 3°C

Abbildung 3.11 zeigt die Diffraktogramme dreier bei einer Synthesetemperatur von 3°C synthetisierter und anschließend unter Luft und 30°C getrockneter Proben mit unterschiedlichen Spülgasen. Besonders bemerkenswert sind die bei 2θ -Winkeln kleiner 10° auftretenden Peaks. Diese wurden bei den abzentrifugierten Proben nicht gefunden. Auf die zu diesen Peaks gehörenden Phasen wird auf Grund deren Eigenschaften und der Schwierigkeiten einer eindeutigen Identifikation im Diskussionsteil gesondert eingegangen (siehe Kapitel 4.1.4, S.72). So kann schon vorweg auf die Ähnlichkeiten der x-Phase im 2θ -Winkelbereich $> 12^\circ$ mit den oben beschriebenen Zinkcarbonaten hingewiesen werden, die jedoch im vorderen 2θ -Winkelbereich $< 12^\circ$ keine Peaks aufweisen. Sie sind exemplarisch in der roten Kurve mit x bzw. in den beiden anderen Kurven mit y gekennzeichnet.

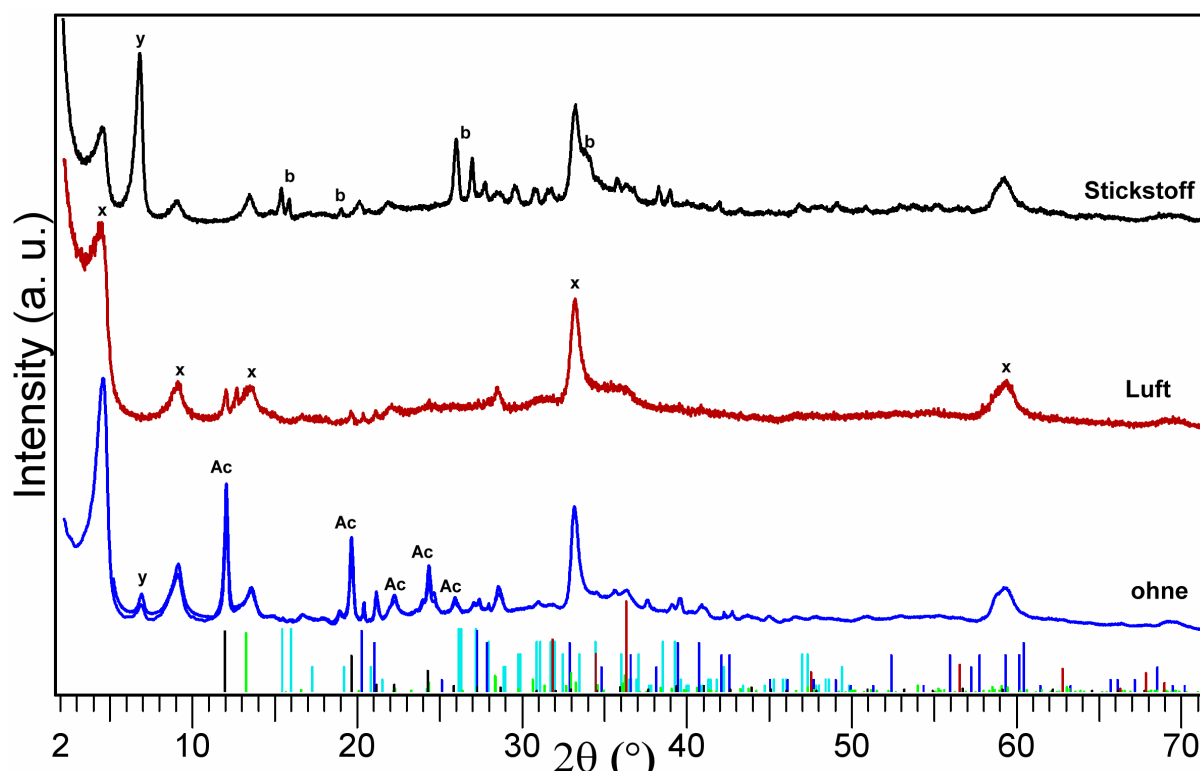


Abbildung 3.11 Röntgendiffraktogramme für bei 3°C durchgeführte Synthesen, bei 30°C unter Luft getrocknet mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid (dunkelblau), β -Zinkhydroxid (türkis), Zinkacetat (schwarz) und Zinkoxid (rot). Die dargestellten Diffraktogramme enthalten zu β - bzw. ϵ -Zinkhydroxid gehörende Peaks, die schwarze Kurve die größte zur β -Phase⁷⁴ (dort zusätzlich mit b markiert) gehörende und die blaue Kurve die größte zur ϵ -Phase gehörende Peakfläche. Das obere Diffraktogramm enthält im Gegensatz zu den beiden anderen Synthesen unter Luftatmosphäre kein Zinkacetat⁷⁵ $\text{ZnC}_4\text{O}_4\text{H}_6$. Dieses ist für das blau dargestellte Diffraktogramm mit Ac über den Hauptpeaks gekennzeichnet. Die zu y

gehörenden Peaks höherer Ordnung sind in dieser Abbildung nicht zu erkennen, da sie entweder von x überlagert werden (Peak bei etwa 33°) bzw. die Auflösung der Messung und Abbildung zu gering ist. Eine höhere Auflösung dieser Phase mit sichtbarer höherer Ordnung ist in Abbildung 4.18, S.86, unteres Diffraktogramm dargestellt.

3.3.3.2 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 30°C

In Abbildung 3.12 sind die Röntgendiffraktogramme der unter 30°C synthetisierten und bei 30°C an Luftatmosphäre getrockneten Produkte dargestellt. Im 2θ -Winkelbereich $< 15^\circ$ ist analog zu der Synthesetemperatur von 3°C die Tatsache zu beobachten, dass der mit y bezeichnete Peak nur in den schwarz und blau dargestellten Diffraktogrammen zu beobachten ist, im rot dargestellten Diffraktogramm ist diese nicht nachweisbar. Somit verhindert nach dieser röntgenographischen Untersuchung die Luftspülung der Syntheseapparatur unter den beschriebenen Bedingungen das Auftreten der mit y bezeichneten Phase. Die exemplarisch in der blauen Kurve mit x markierten Peaks sind in allen drei dargestellten Messungen zu finden.

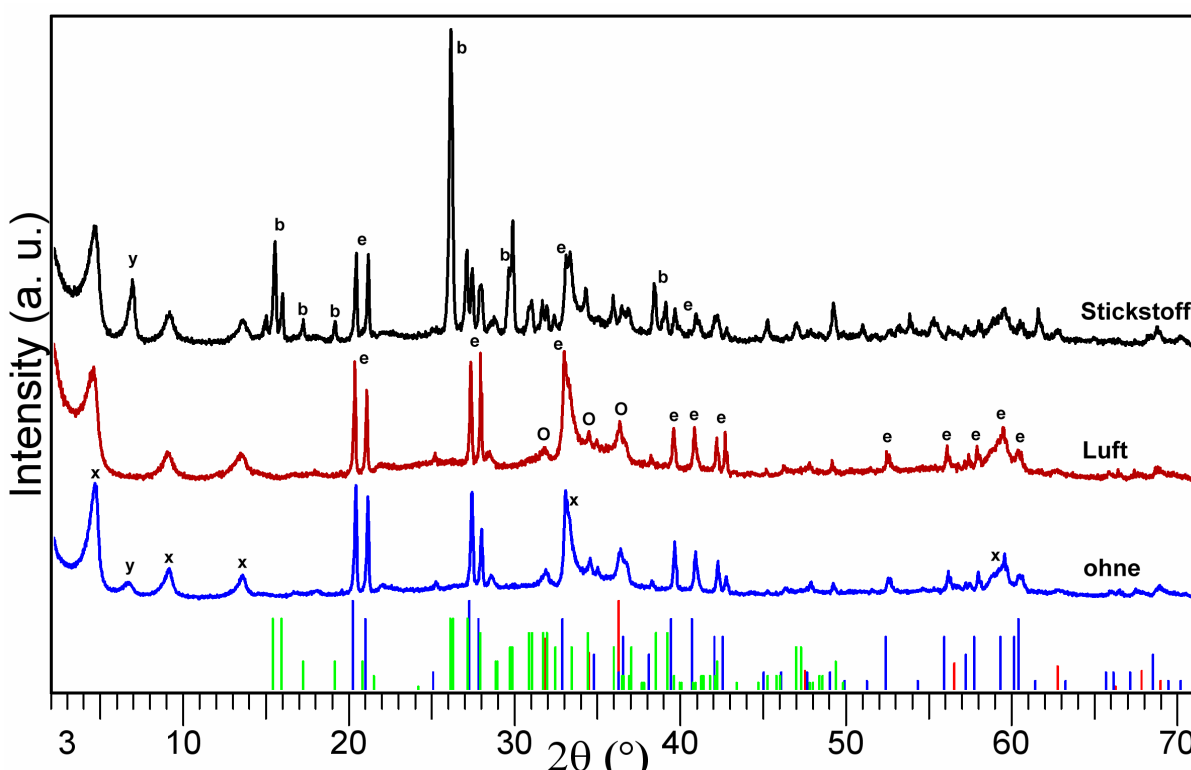


Abbildung 3.12 Röntgendiffraktogramme für bei 30°C durchgeführte Synthesen, bei 30°C unter Luft getrocknet mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (dunkelblau, Hauptpeaks mit e bezeichnet), β -Zinkhydroxid⁷⁴ (grün, im schwarz dargestellten Diffraktogramm enthalten und mit b bezeichneten Hauptpeaks markiert) und hexagonales Zinkoxid⁷⁷ (rot, in allen Diffraktogrammen enthalten, Hauptpeaks im rot dargestellten Diffraktogramm mit O bezeichnet).

Um einen Eindruck von der Morphologie der verschiedenen Phasen zu bekommen und eventuell Informationen zu den noch zu identifizierenden Phasen x und y wurde die zum blau eingezeichneten Diffraktogramm gehörende Probe im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 3.13 zeigt einen mit 10.000-facher Vergrößerung aufgenommenen Bildausschnitt.

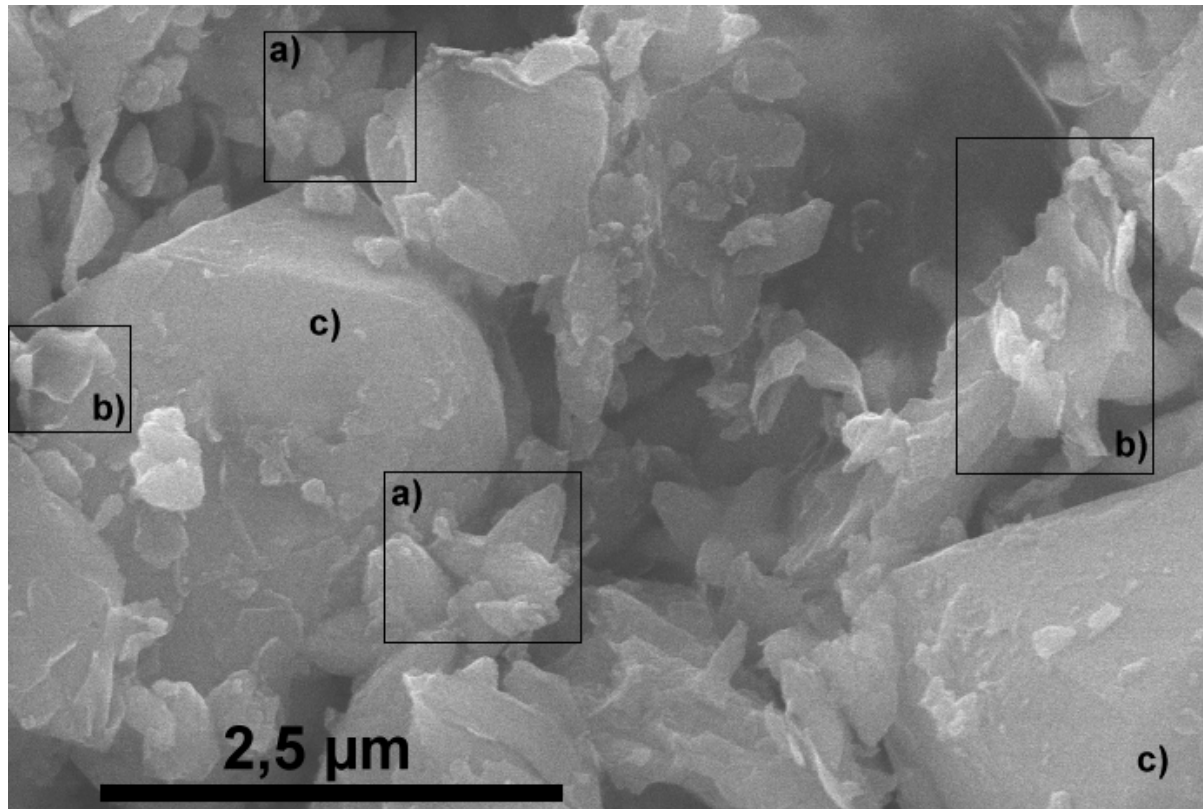


Abbildung 3.13 REM-Aufnahme Probe getrocknet 30°C, Synthesetemperatur 30°C, ohne Spülgas. Bildausschnitte a) zeigen hexagonales Zinkoxid in „blumenartiger (flower-like)“ Morphologie, b) zeigen schichtartige Morphologien und c) können mit ϵ -Zinkhydroxid identifiziert werden.

Dort sind hauptsächlich drei verschiedene Morphologien sichtbar. Die mit a) beschrifteten und in der Literatur als „flower-like“ bezeichneten Objekte können als Zinkoxid identifiziert werden. So findet beispielsweise Li⁷⁸ sehr ähnlich aussehende Morphologien der Größenordnung von 500 nm. Die mit c) bezeichneten Objekte sind von der Größenordnung 2 µm bis 5 µm und ähneln sehr stark der in

Abbildung 3.9 dargestellten Objekte. Da beide Proben einzig die Phase ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ gemeinsam beinhalten, kann diese Morphologie dieser Phase zugeordnet werden. Möglicherweise ist diese Phase jedoch in verschiedene Morphologien stabil, weshalb kein ausschließliches Vorkommen in dieser Morphologie postuliert werden kann.

Die mit b) bezeichneten Bereiche enthalten eine schichtartige Morphologie. Die Schichten selbst scheinen sich an verschiedenen Stellen der Abbildung aufzurollen, was möglicherweise ein Hinweis für elektrostatische Kräfte in bzw. zwischen den Schichten darstellt.

3.3.3.3 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 50°C

Abbildung 3.14 zeigt die Röntgendiffraktogramme für die bei einer Synthesetemperatur von 50°C und anschließend bei einer Temperatur von 30°C an Luft getrockneten Proben.

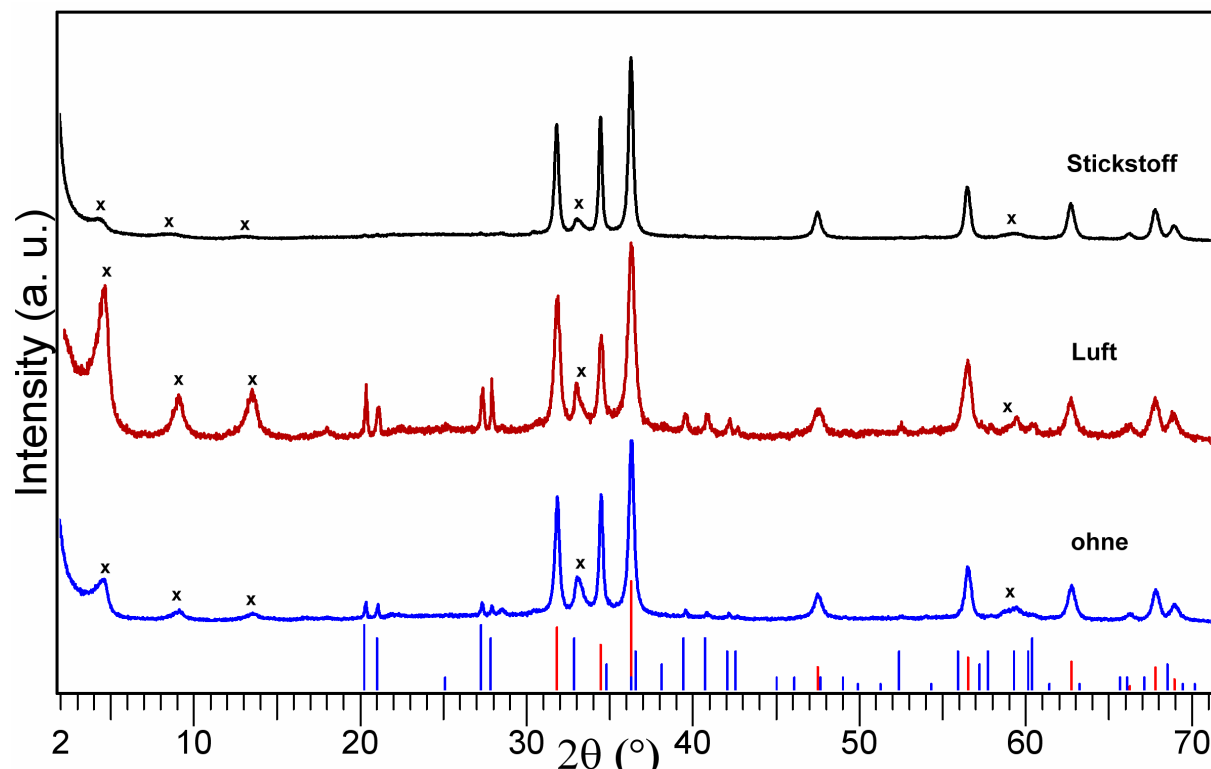


Abbildung 3.14 Röntgendiffraktogramme für bei 50°C durchgeführte Synthesen, bei 30°C unter Luft getrocknet mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (dunkelblau) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (rot, in allen Diffraktogrammen enthalten). Zu der mit x bezeichneten Phase gehörende Peaks sind mit x markiert (siehe Haupttext).

Wie schon in den beiden vorhergehenden Abschnitten, die ebenfalls eine Trocknung unter Luftatmosphäre bei 30°C beschreiben (lediglich Variation der Synthesetemperatur), sind im 2θ -Winkelbereich unter 15° Peaks zu finden. Neben den drei Peaks bei den Winkeln von etwa 4,5°, 9° und 13,5° sind wegen fehlender Überlagerung durch die ϵ -Zinkhydroxid Phase in der schwarz gezeichneten Kurve die beiden Peaks bei etwa 33° und 59° besonders gut erkennbar. Die zu dieser Phase gehörenden Peaks sind mit x markiert. Es gilt zu beobachten,

dass der in den beiden vorherigen Abschnitten gefundene Peak bei einem 2θ -Winkel von etwa $6,5^\circ$ (dort mit y bezeichnet) nicht nachweisbar ist.

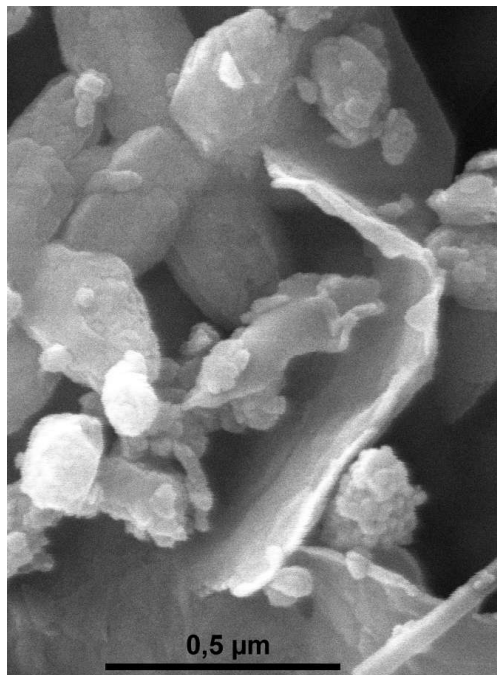


Abbildung 3.15 zeigt eine REM-Aufnahme der zur rot gezeichneten Kurve aus Abbildung 3.14 gehörenden Probe. Gut erkennbar sind die „flower-like“-Strukturen, die im vorherigen Abschnitt schon dem Zinkoxid zugeordnet wurden. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind Schichtstrukturen mit zugehörigen Schichtdicken unter 50 nm, die teilweise eingerollt sind bzw. die Tendenz dazu aufweisen. Diese bestehen entweder aus ϵ -Zinkhydroxid oder aus der in den Röntgendiffraktogrammen mit x markierten Phase, die exakte Zuordnung ist an dieser Stelle nicht möglich.

Abbildung 3.15 REM-Aufnahme Probe getrocknet 30°C , Synthesetemperatur 50°C , Spülgas Luft. Erkennbar ist hexagonales Zinkoxid in „blumenartiger (flower-like)“ Morphologie, sowie schichtartige Morphologien mit zugehörigen Schichtdicken unter 50 nm.

3.3.4 Essigsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des an Luftatmosphäre bei 100°C getrockneten Produktes

3.3.4.1 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 3°C

Die mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 3°C dargestellten und anschließend an Luftatmosphäre unter 100°C getrockneten Proben sind nachfolgend dargestellt. Abbildung 3.16 zeigt die Diffraktogramme der mit unterschiedlichen Spülgasen synthetisierten Produkte. Alle drei Messkurven zeigen die mit roten Linien unterlegten Peaks von hexagonalem Zinkoxid,⁷⁷ es lassen sich jedoch zusätzlich in allen Messkurven dazu abweichende bzw. zu noch nicht vollständig kristallisierten Phasen gehörende Untergrundflächen erkennen.

Die beiden unter Luftatmosphäre synthetisierten Proben beinhalten Zinkacetat,⁷⁵ dessen Linien in hellgrün dargestellt sind. Zusätzlich sind die erkennbaren Hauptpeaks dieser Phase mit Ac bezeichnet. Des Weiteren enthalten diese beiden Proben (rot und blau dargestellte

Diffraktogramme) einen Anteil Hydrozinkit,⁷⁹ dessen sichtbare Peaks mit h bezeichnet und zusätzlich mit dessen Linien in Magenta hinterlegt sind. Besonders hoch ist der Anteil an Hydrozinkit, wie schon in den vorangegangenen Abschnitten nachgewiesen, für Produkte aus luftdurchströmten Synthesen. Zinkhydroxide sind in keiner der Proben nachweisbar.

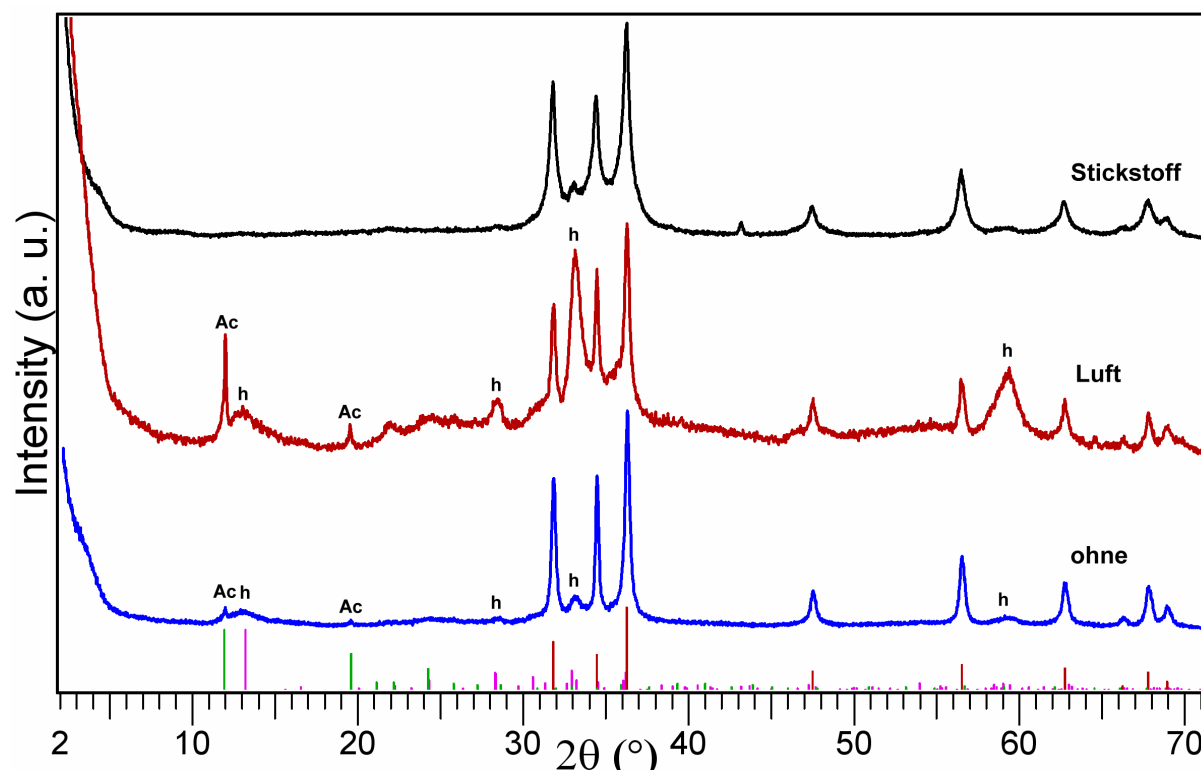


Abbildung 3.16 Röntgendiffraktogramme für bei 3°C durchgeführte Synthesen, Trocknungstemperatur 100°C unter Luftatmosphäre mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu Zinkacetat⁷⁵ (hellgrün, Hauptpeaks mit Ac bezeichnet), Hydrozinkit⁷⁹ (magenta, Hauptpeaks mit h bezeichnet) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (violett).

3.3.4.2 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 30°C

Die Röntgendiffraktogramme der nach einer bei 30°C durchgeführten Synthese mit anschließender Trocknung unter Luftatmosphäre sind in Abbildung 3.17 dargestellt. Die Probe mit Luftspülung während der Synthese weist wie ebenfalls in Abbildung 3.16 zu beobachten einen nicht unwesentlichen Anteil von Hydrozinkit auf.

Abbildung 3.18 zeigt eine REM-Aufnahme einer bei 100°C getrockneten und unter 30°C ohne Spülgas synthetisierten Probe. Aus dem Diffraktogramm (in den Grenzen der Nachweis-schwelle) ist zu entnehmen, dass als zu beobachtende Phasen Zinkoxid und in sehr geringem Anteil Hydrozinkit nachweisbar sein könnten.

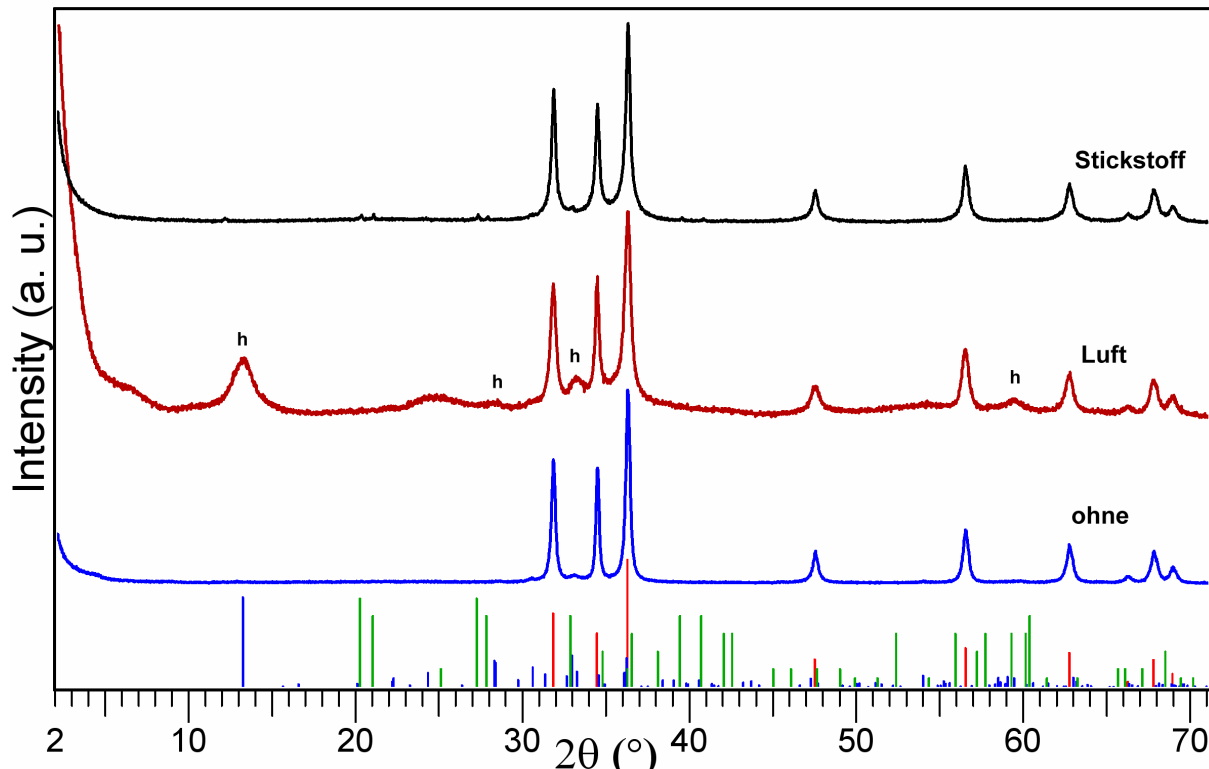


Abbildung 3.17 Röntgendiffraktogramme für bei 30°C durchgeführte Synthesen, Trocknungstemperatur 100°C unter Luftatmosphäre mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu Hydrozinkit⁷⁹ (dunkelblau, Hauptpeaks im rot dargestellten Diffraktogramm mit h bezeichnet), ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (grün, geringer Anteil im schwarz dargestellten Diffraktogramm enthalten) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (rot).

Die Abbildung zeigt mit 1) gekennzeichnet „blumenartig“ bzw. „sternförmig“ angeordnete Stäbchen, deren hexagonale Grundfläche eindeutig zu erkennen ist. Die Länge der Stäbchen liegt in einer Größenordnung zwischen 600 nm und 1 μ m, der Durchmesser zwischen etwa 100 nm und 250 nm. Diese Phase kann zweifelsfrei dem Zinkoxid zugeordnet werden. Daneben sind Partikel der Größenordnung von 20 nm bis 40 nm erkennbar, die sich teilweise wiederum selbst in hexagonalen Überstrukturen anordnen bzw. aus solchen Strukturen entstehen. Diese sind in der Abbildung mit 2) bezeichnet. Diese Morphologie ist ebenfalls dem hexagonalen Zinkoxid zuzuordnen, da die Auswertung der Peakbreiten im dazugehörigen Diffraktogramm auf eine ähnliche Primärkristallitgröße von etwa 20 nm schließen lässt, wobei wiederum aus der Peakbreite eine Vorzugsausdehnung in 002-Richtung festzustellen ist.

Die in der Abbildung mit 3) bezeichneten und vereinzelt auftretenden plättchenförmige Struktur sind möglicherweise einer Hydrozinkitphase zuzuordnen, wegen der großen Nähe zu den anderen Morphologien und der räumlichen Grenzen der Messgenauigkeit (Strahlbreite, Streuung) jedoch nicht eindeutig mit EDX zu identifizieren.

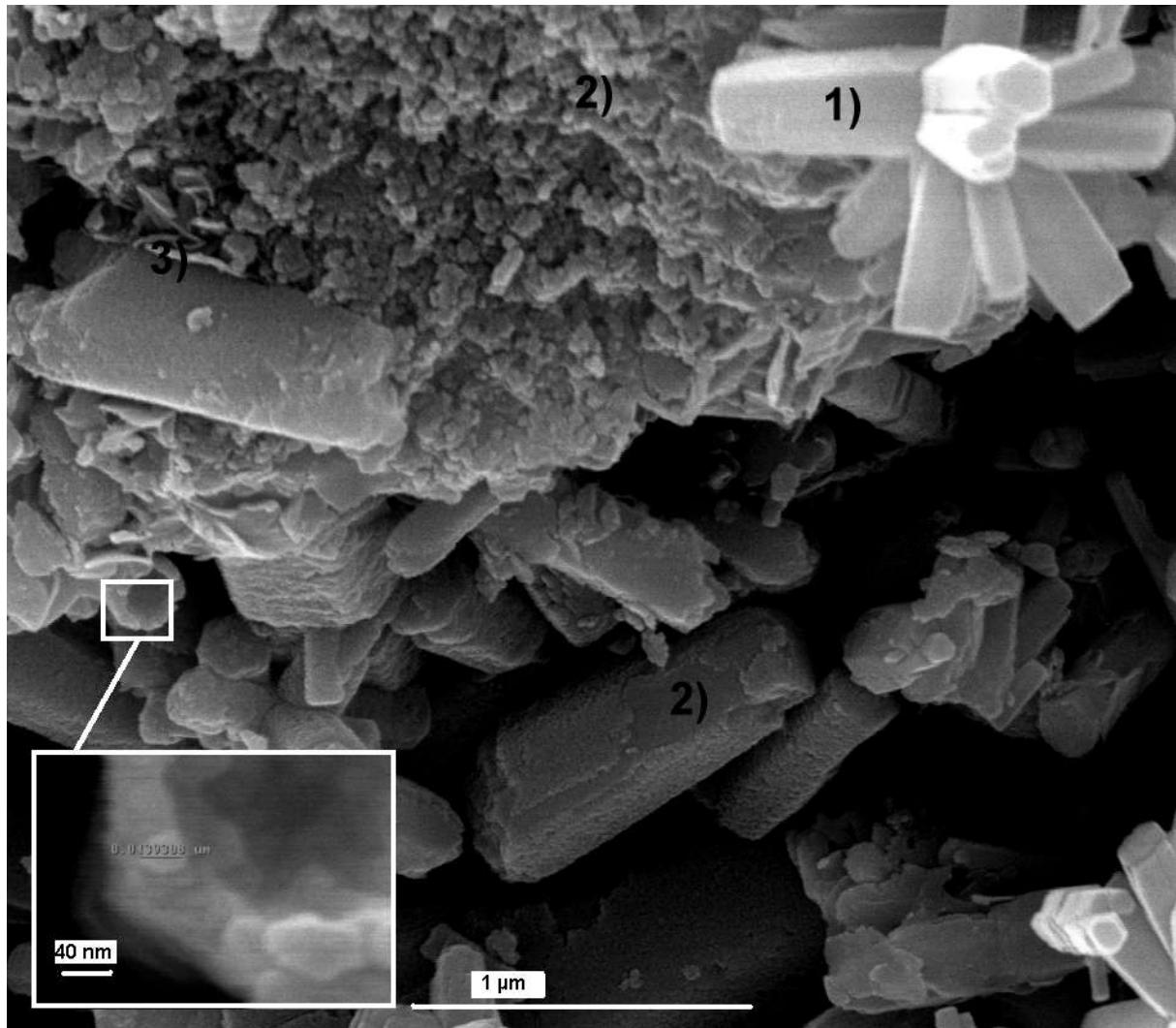


Abbildung 3.18 REM-Aufnahme Probe getrocknet 100°C, Synthesetemperatur 30°C, ohne Spülgas. Bildausschnitt 1) zeigt hexagonales Zinkoxid in „blumenartiger (flower-like)“ Morphologie, 2) zeigen partikuläre Morphologien, die Zinkoxid zugeordnet werden können und 3) zeigen schichtartige Morphologien, die Hydrozinkit zugeordnet werden können.

3.3.4.3 Durchführung mit einer Synthesetemperatur des Elektrolyten von 50°C

Die bei einer Synthesetemperatur von 50°C durchgeführten Versuchsprodukte weisen alle, wie in Abbildung 3.19 erkennbar, als Hauptphase Zinkoxid⁷⁷ in einer hexagonalen Struktur auf. Verwendung des Spülgases Stickstoff führt zu einem phasenreinen Zinkoxid, es sind keinerlei Fremdphasen im kristallinen Anteil des Diffraktogrammes nachweisbar. Die Auswertung der Reflexe unter Anwendung der Scherrer-Formel führt zu einer Primärkristallitgröße von 24 nm. Betrachtet man die mit den Peaks im Winkelbereich zwischen 32° und 37° korrespondierenden kristallographischen Richtungen führt das zu Werten von 30 nm für die 010-Richtung, 58 nm für die 002-Richtung und 28 nm für die 011-Richtung in der hexagona-

len ZnO-Phase. Die beiden unter Luftatmosphäre synthetisierten Produkte weisen zusätzliche Phasen auf. Diese sind in den Diffraktogrammen exemplarisch in der roten Kurve mit h bezeichnet und gehören zu der Phase Hydrozinkit.⁷⁹ Die stärkste Ausprägung dieser zusätzlichen Peaks ist bei der luftgespülten Probe zu beobachten. Neben dieser Fremdphase ist ein Untergrund von etwa 20 % der Fläche nachweisbar, der ebenfalls nur unter Luftatmosphäre auftritt und unter Luftspülung etwas stärker als ohne Spülung ist.

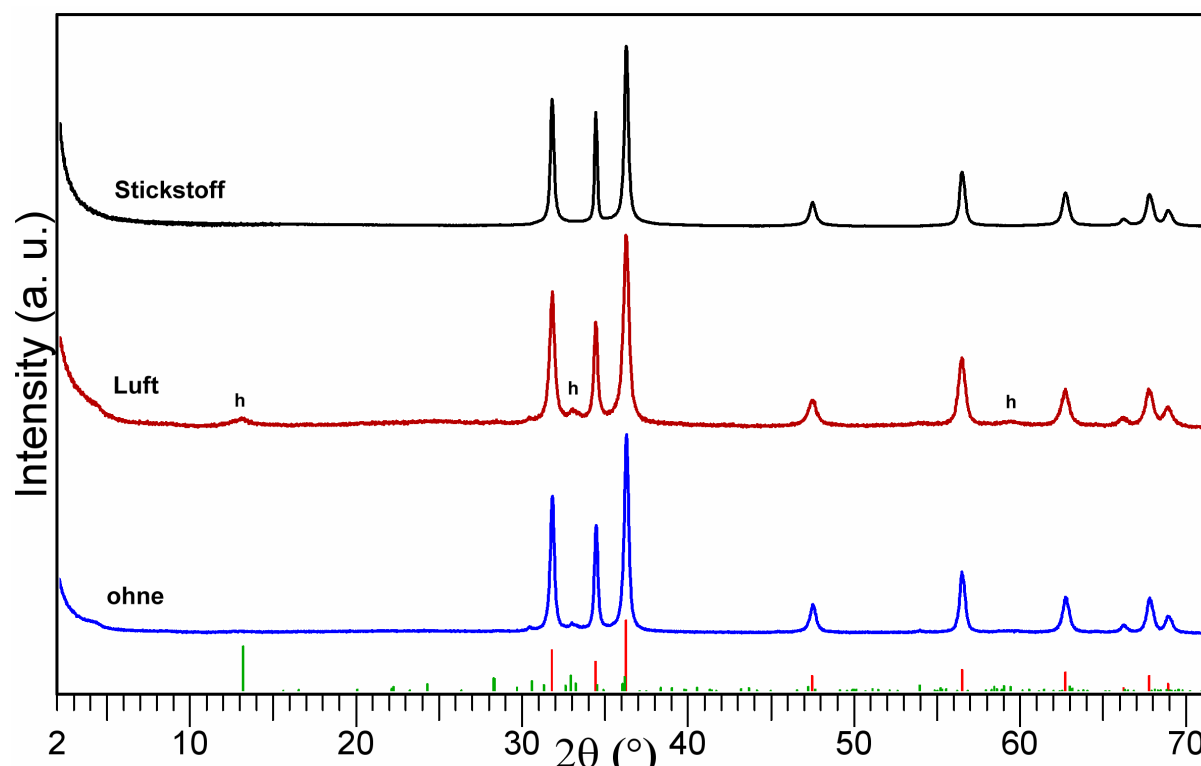


Abbildung 3.19 Röntgendiffraktogramme für bei 50°C durchgeführte Synthesen, Trocknungstemperatur 100°C unter Luftatmosphäre mit Variation des Synthesespülgases: ohne Spülgas, Luft bzw. Stickstoff. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu Hydrozinkit⁷⁹ (hellgrün, Hauptpeaks im rot dargestellten Diffraktogramm mit h bezeichnet) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (rot).

3.3.5 Propionsäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten und bei 100°C, 30°C und Raumtemperatur getrockneten Produktes

Neben Essigsäure wurde als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser die ebenfalls zu den Monocarbonsäuren gehörende Propionsäure gewählt. Die Propionsäure unterscheidet sich von der Essigsäure durch eine zusätzliche CH₂-Gruppe. Der pK_S-Wert ist mit einem Wert von 4,87 gegenüber der Essigsäure mit einem Wert von 4,75 sehr ähnlich.⁸⁰ Die somit ähnlichen Dissoziationskonstanten sowie die gleiche chemische Struktur, sollten die Versuche vergleichbar werden lassen, insbesondere im Hinblick auf die bei einer Trocknungstemperatur

von 30°C entstehenden Phasen, die in den vorhergehenden Kapiteln mit Essigsäure als Elektrolytzusatz bei dieser Trocknungstemperatur beobachtet wurden, werden weitere Erkenntnisse erwartet.

Für die Versuchsparameter wurde im Gegensatz zu den Versuchen mit Essigsäure nicht der dort definierte gesamte Parameterraum untersucht, sondern eine Synthesetemperatur von 30°C unter Stickstoffatmosphäre ausgewählt. Die Syntheseatmosphäre Stickstoff wurde gewählt, um eine Trocknung unter Stickstoff zu ermöglichen und somit während der gesamten Versuchsdauer den Ausschluss von Luft zu ermöglichen. Die Ergebnisse dieses Trocknungsprozesses werden im Diskussionsteil aufgegriffen. Abbildung 3.20 zeigt die Röntgendiffraktogramme unter Variation der Trocknungsparameter analog zu den obigen Kapiteln.

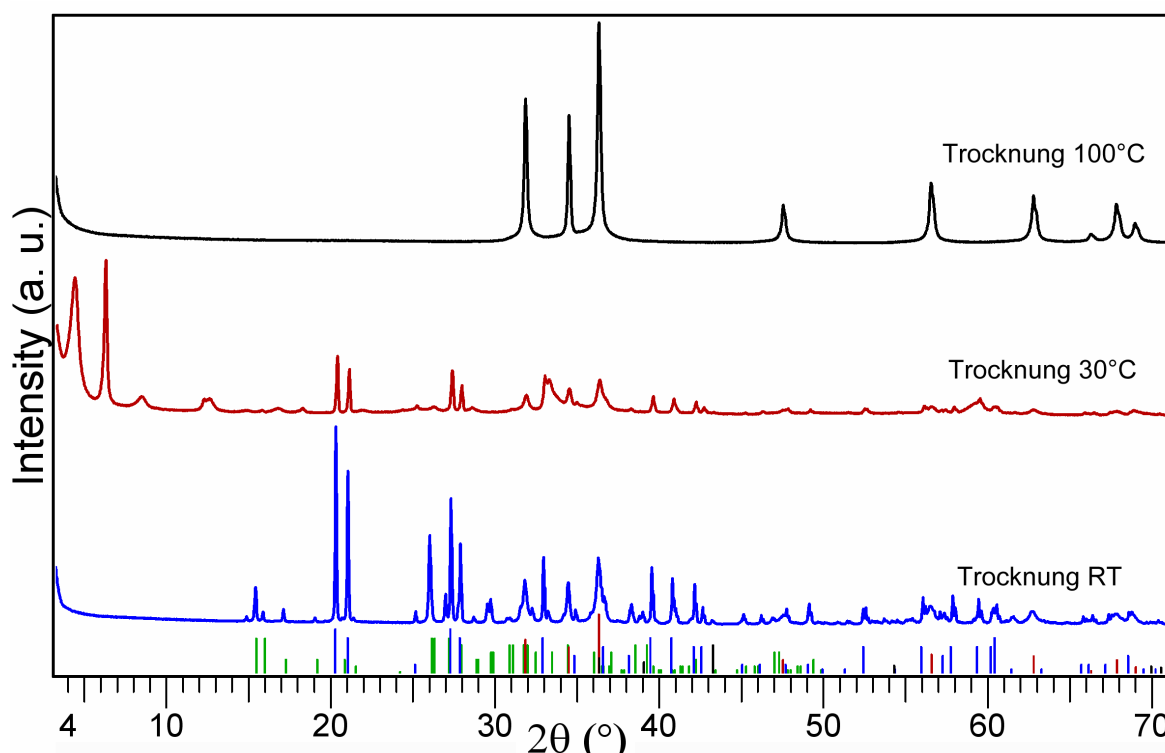


Abbildung 3.20 Röntgendiffraktogramme für bei 30°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführte Synthesen mit Variation der Trocknungsparameter: Raumtemperatur (RT), 30°C, 100°C. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (blau, im schwarz dargestellten Diffraktogramm nicht nachweisbar), β -Zinkhydroxid⁷⁴ (grün, im schwarz dargestellten Diffraktogramm nicht nachweisbar) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (rot).

Die Trocknung bei 100°C führt zu einem reinphasigen Produkt mit hexagonalem Zinkoxid.⁷⁷ Trocknung RT (blaue Kurve) bezeichnet eine abzentrifugierte und bei Raumtemperatur (RT) getrocknete Probe. Dort sind neben Zinkoxid-Reflexen (mit roten Linien unterlegt), auch Reflexe von ϵ -Zinkhydroxid,⁷⁶ das mit blauen Linien unterlegt ist, und mit grün unterlegtem β -Zinkhydroxid⁷⁴ zu beobachten.

Das Diffraktogramm der Probe mit Trocknung unter Luftatmosphäre und 30°C ist in der roten Kurve dargestellt. Diese beinhaltet neben Zinkoxid und ϵ -Zinkhydroxid Phasen deren Hauptpeaks im 2θ -Winkelbereich $< 15^\circ$ zu finden sind. Die entsprechenden Peaks liegen bei etwa 4° , 6° , 12° und $12,5^\circ$ sowie bei etwa 33° und 59° . Diese entsprechen sehr gut den in Kapitel 3.3.3.2, Seite 37 mit x und y bezeichneten Peaks und deren Peaklagen. Im Diskussionsteil wird vertiefend auf diese Peaks und deren minimale Verschiebung zueinander im Vergleich zwischen Propion- und Essigsäure eingegangen.

3.3.6 Zitronensäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser; Betrachtung des unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten und bei 100°C, 30°C und Raumtemperatur getrockneten Produktes

Mit Blick auf mögliche Anwendungsfelder und als Vertreter der Tricarbonsäuren wurde Zitronensäure als weiterer Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser eingesetzt. Diese hat eine höhere Säurestärke und die pK_S -Werte von 3,07, 4,77 und 5,40 für die drei verschiedenen Carboxygruppen.⁸⁰

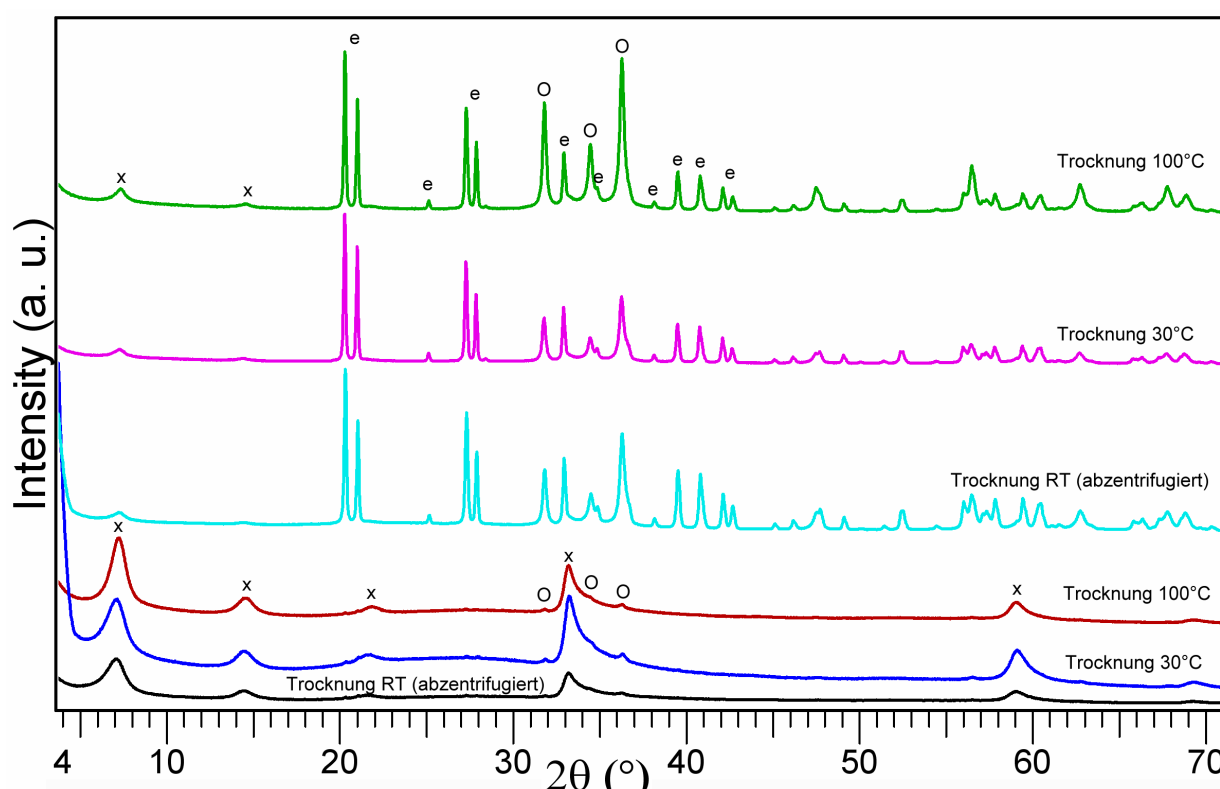


Abbildung 3.21 Röntgendiffraktogramme für bei 50°C durchgeführte Synthese unter Stickstoffatmosphäre mit Variation der Trocknungsparameter: RT, 30°C, 100°C und zudosierter Säuremenge. Die oberen drei Diffraktogramme wurden mit einer zudosierten Säurelösung von 0,25 Gew.% Zitronensäure auf Wasser synthetisiert, die unteren drei Diffraktogramme mit 1 Gew.%. Die Hauptpeaks der nachweisbaren, kristallinen Phasen wurden in den grün und rot dargestellten Diffraktogrammen be-

schriftet. Hexagonales Zinkoxid⁷⁷ wird mit O, ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ mit e und die zusätzlich auftretende Schichtphase analog zu den vorangegangenen Kapiteln mit x bezeichnet.

Als Versuchsparameter wurden eine Synthesetemperatur von 50°C und Stickstoffspülung festgelegt. Bei gleichbleibender Dosiergeschwindigkeit und somit Dosiermenge wurde die Konzentration der zudosierten Säure von 0,25 Gew.% auf 1 Gew.% erhöht. Dieses Vorgehen wird deshalb gewählt, da die Soll-Leitfähigkeit von 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Gegensatz zu den Versuchen mit Monocarbonsäuren als Elektrolytzusatz nicht erreicht wurde. Auf die Auswirkungen und Versuchsparameter wird im Diskussionsteil eingegangen. Somit wird lediglich die Menge an Säure als Elektrolytzusatz geändert und der daraus resultierende Effekt untersucht. Abbildung 3.21 zeigt die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Produkte. Die drei oberen Diffraktogramme sind mit einer zudosierten Lösung von 0,25 Gew.%, die drei unteren mit 1 Gew.% synthetisiert. An den Kurven steht die jeweilige Produktbehandlung nach der Synthese. Insgesamt gilt es festzuhalten, dass die Nachbehandlungsbedingungen nur marginalen Einfluss auf das Produkt nehmen. Lediglich die Phasenverhältnisse sind etwas verändert, so dass die bei 100°C an Luft getrockneten Proben jeweils die größte Menge an Zinkoxid,⁷⁷ dessen Hauptpeaks mit O bezeichnet sind, enthalten.

Die Proben mit dem geringeren Elektrolytzusatzgehalt von Zitronensäure (obere drei Diffraktogramme) bestehen aus ϵ -Zinkhydroxid,⁷⁶ dessen intensitätsstärkste Peaks im vorderen Winkelbereich mit e bezeichnet sind. Außerdem ist mit O bezeichnetes Zinkoxid nachweisbar. Daneben sind die mit x bezeichneten Peaks zu beobachten.

Vergleicht man diese Kurven mit den drei in rot, blau und schwarz gezeichneten Kurven im unteren Teil der Abbildung, findet man eine große Abweichung voneinander. Die Proben mit höherem Elektrolytzusatz weisen nur noch geringe Spuren von ϵ -Zinkhydroxid und Zinkoxid auf. Die zu den mit x markierten Peaks korrespondierende Phase ist die vorherrschende Phase dieser Proben. Die Lage der Peaks dieser Phase ist in allen 6 Kurven, soweit diese sichtbar sind, gleich. Im vorderen 2θ -Winkelbereich beobachtet man drei Peaks bei Winkeln von etwa 7,3°, 14,6° und 21,9°, deren Intensität mit zunehmendem Winkel abnimmt. Des Weiteren sind ein stark asymmetrischer Peak bei etwa 33° erkennbar, sowie ein weiterer Peak bei 59°.

Um weitere Informationen zu der mit x bezeichneten Phase zu erhalten wurden von der bei 30°C getrockneten Probe, deren Diffraktogramm in Abbildung 3.21 in blau eingezeichnet ist, REM-Aufnahmen angefertigt. Ein Aufnahmeausschnitt mit 50.000-facher Vergrößerung ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Man erkennt schichtartige Strukturen mit Flächenausdehnungen bis zu einer Größe von einem μm und Schichtdicken von etwa 30 nm bis 50 nm. An verschiedenen Stellen der Abbildung ist eine Tendenz zum Einrollen der Strukturen erkennbar.

Außer den beschriebenen schichtartigen Strukturen ist auf den Aufnahmen keine zusätzliche Phase erkennbar.

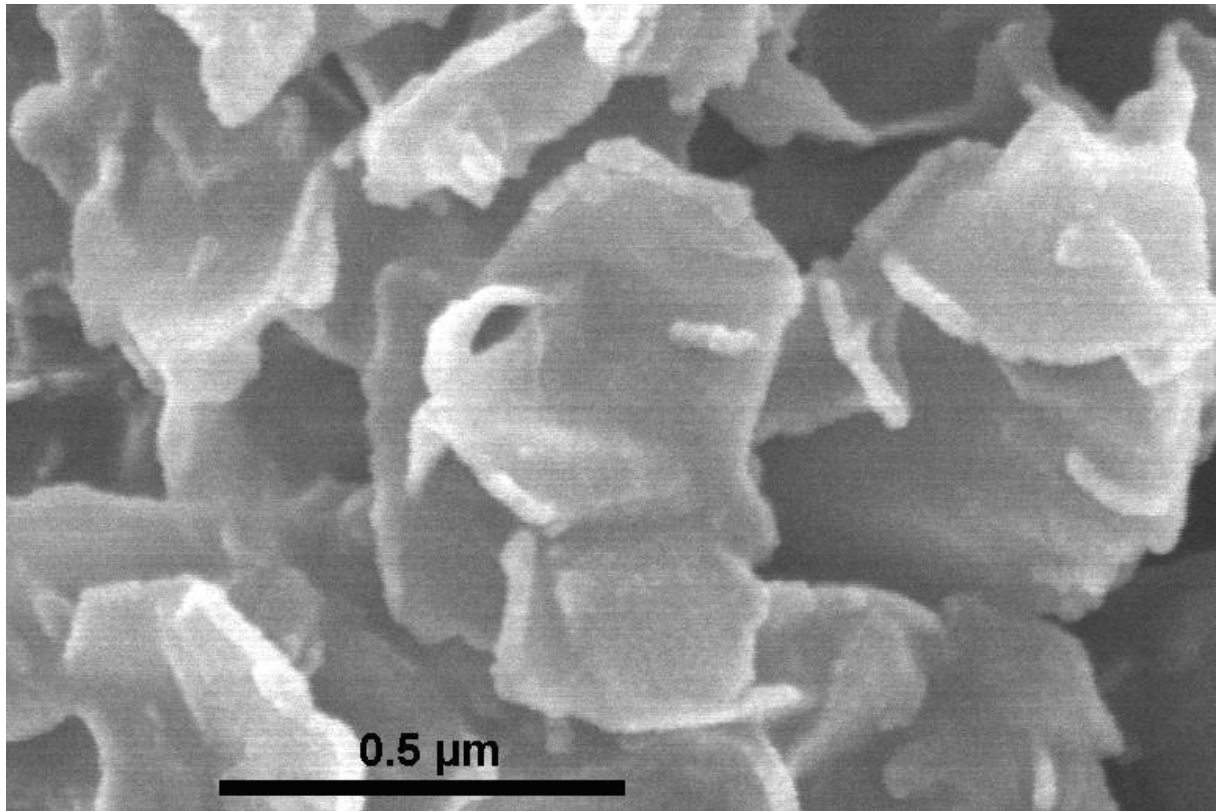


Abbildung 3.22 REM-Aufnahme mit 50.000-facher Vergrößerung; Probe getrocknet 30°C, Synthesetemperatur 50°C, Spülgas Stickstoff, Elektrolytzusatz Zitronensäurelösung 1 Gew.%. Zu erkennen sind schichtartige Morphologien, die in den Diffraktogrammen in Abbildung 3.21 einer mit x bezeichneten, kristallinen Phase zugeordnet wurden.

3.3.7 Synthese von Aluminium dotiertem Zinkoxid

Wegen der Verwendung analoger Versuchsparameter, des gleichen Versuchsaufbaus, der weiterhin mehrheitlichen Zusammensetzung der Produkte aus Zink und des auf die gesamte Arbeit bezogenen recht übersichtlichen Versuchsumfanges soll dieser Themenkomplex ebenfalls im Kapitel Zinkoxid behandelt werden. Alle durchgeführten Versuche wurden bei einer Synthesetemperatur von 30°C und ohne Luftspülung, jedoch in Luftatmosphäre durchgeführt. Als Elektrolytzusatz wurde analog zu den Versuchen mit reinen Zinkelektroden Essigsäure mit einer Konzentration von ebenfalls 5 g auf 200 g Wasser verwendet. Die eingestellte Leitfähigkeit war 100 µS/cm (analog zu allen vorangegangenen Versuchen in diesem Kapitel 3.3).

Als Ausgangspunkt der Synthese dienen Aluminium-Zink Legierungselektroden. Im Mischungsdiagramm⁸¹ erstreckt sich im Bereich geringen Aluminiumgehaltes von bis etwa 1,0 Gew.% bei einer Temperatur von etwa 380°C ein Bereich eines homogenen Mischkristalls (α -Phase). Langsame Abkühlung führt zur schnellen Abnahme der Aluminiumlöslichkeit in dieser Phase bis zu einem Wert von etwa 0,2 Gew.% bei 150°C. Daher ist für eine homogene Legierungsbildung das Abschrecken der Elektroden nach dem Legierungsprozess unausweichlich, was die eigenständige Herstellung der Elektroden erschwert.

Wegen des im Vergleich zu Aluminium hohen Dampfdruckes von Zink und der hohen Schmelztemperatur von Aluminium mit 660°C gegenüber dem Zink von etwa 420°C ergibt sich ein starker Austrag von Zink während des Schmelzprozesses. Dieses kondensierte teilweise an verschiedenen Stellen des Schmelzofens. Auch die stabile Oxidschicht des Aluminiums erschwerte zusätzlich die Legierungsherstellung. Über den Einsatz eines industriellen Zink-Aluminium Legierungsdrahtes mit einem Aluminiumgehalt von 4,5 Gew.% konnte diese Problematik weitestgehend vermieden werden. Zielkonzentration der Elektroden war ein Wert von 0,45 Gew.%.

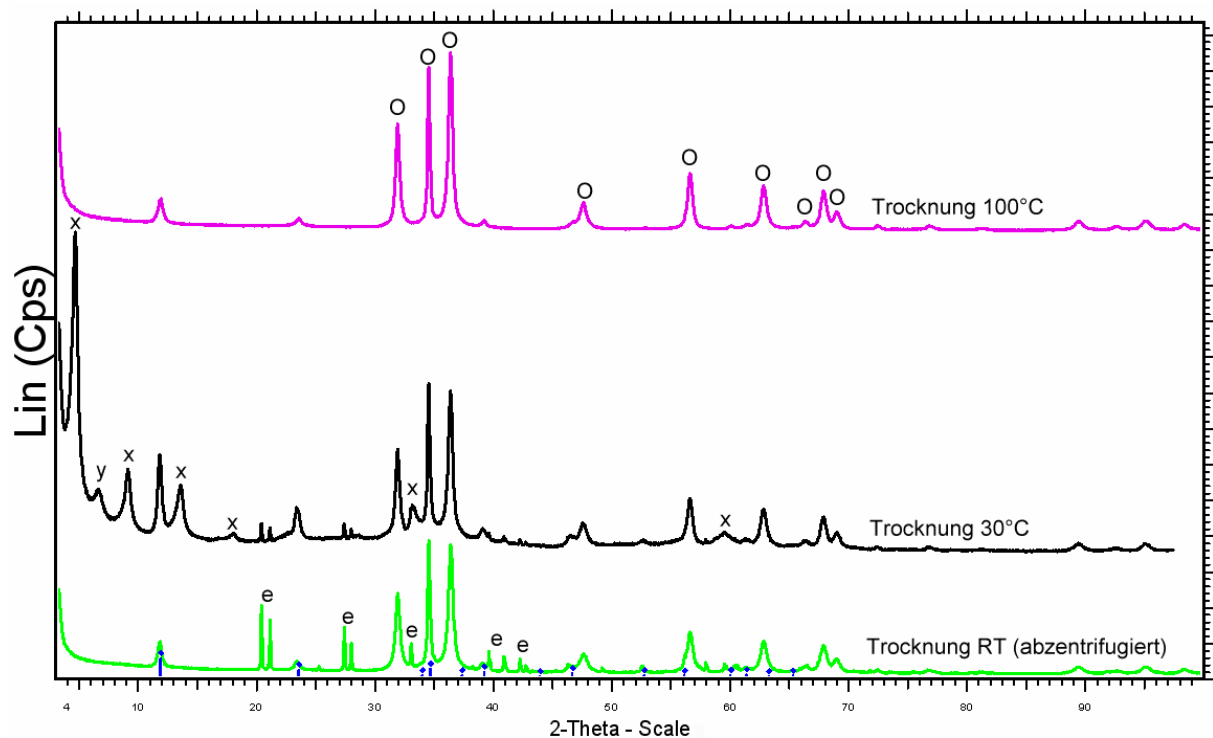


Abbildung 3.23 Röntgendiffraktogramme für bei 30°C durchgeführte Synthese unter Luftatmosphäre mit Variation der Trocknungsparameter: Raumtemperatur (RT), 30°C, 100°C; Aluminiumquelle: Legierungsdraht mit 4,5 Gew.% Aluminium. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu Zink-Aluminium-Carbonat-Hydroxidhydrat⁸² (blau), hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (Hauptpeaks im magentafarben dargestellten Diffraktogramm mit O bezeichnet) und ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (Hauptpeaks im hellgrünfarben dargestellten Diffraktogramm mit e bezeichnet). Die zusätzlich auftretenden Schichtphasen sind analog zu den vorangegangenen Kapiteln mit x bzw. y bezeichnet.

Neben den selbst legierten Elektroden wurden dankenswerterweise legierte Elektroden von der Firma Grillo-Werke AG Duisburg zur Verfügung gestellt. Diese enthielten Konzentrationen von 0,45 Gew.% Aluminium.

Eine weitere Möglichkeit eine Aluminiumquelle für die Elektrolyse zu schaffen war der Weg über zwei unlegierte Zinkelektroden, die parallel zu zwei mit 4,5 Gew.% Aluminium dotierten Zinkdrähten in die Elektrolyseapparatur geschaltet wurden. Die Drähte wurden spiralförmig gewickelt und in der gleichen Ebene mit den Elektroden befestigt. Experimentell wurde die Drahtfläche im Elektrolyt so groß gewählt, dass etwa 25 % des Gesamtstromes durch diesen hindurch fließt. Dies wurde während des Versuches regelmäßig kontrolliert. Das nach der Versuchsdurchführung entstandene Produkt enthielt einen Aluminiumgehalt von 1,25 Gew.%.

Abbildung 3.23 zeigt die Röntgendiffraktogramme der mit der aus dem Legierungsdraht stammenden Aluminiumquelle hergestellten Proben. Die Trocknung an Luft bei einer Temperatur von 100°C (magentafarbene Kurve) führt zu einer Probe die hauptsächlich eine Zinkoxidstruktur⁷⁷ aufweist. Zusätzlich besteht die Probe noch aus einer Zink-Aluminium-Carbonat Hydroxidhydrat-Phase,⁸² deren Peaks als blaue Linien in der Abbildung dargestellt sind. Die chemische Formel dieser Phase lautet $\text{Zn}_{0,71}\text{Al}_{0,29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,145} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Trocknung des Zentrifugats unter Raumtemperatur führt zu einem Produkt mit ähnlicher Zusammensetzung. Die schwarze Messkurve zeigt das Diffraktogramm der unter 30°C an Luftatmosphäre getrockneten Elektrolyten. Diese Probe weist die größte Anzahl an Phasen auf. Neben den eben beschriebenen Phasen sind noch zusätzliche Peaks erkennbar, die im Diffraktogramm mit x und y bezeichnet sind. Die Hauptpeaks der Phase x liegen bei 2θ-Winkeln von etwa 4,5°, 9°, 13,5° und 18° im vorderen 2θ-Winkelbereich und bei etwa 33° und 59° im höheren Winkelbereich (> 20°).

3.3.8 Temperung der Syntheseprodukte zur Untersuchung der Phasenentwicklung

Um die Entwicklung der erhaltenen Phasen unter Temperatureinwirkung untersuchen zu können, wurden die zu untersuchenden Proben in einem Rohrofen thermisch behandelt. Dies dient neben der Ermöglichung einer Phasenunterscheidung durch temperaturabhängige röntgenographische Untersuchungen und Vergleich mit Messungen der Thermoanalysen auch der Untersuchung verschiedener Produkte auf deren Tauglichkeit als Precursoren für nanoskaliges Zinkoxid und der damit verbundenen Umwandlungstemperaturen.

Für jede Temperaturstufe wurde jeweils die gleiche Ausgangsprobe verwendet um eine gute Vergleichbarkeit zu erhalten und die getemperten Proben jeder Temperatur noch für weitere Messungen zur Verfügung zu haben. Der Rohrofen wurde auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt und anschließend die in einem Aluminiumschiffchen befindliche Probe in den Rohrofen eingeführt. Zur Temperaturkontrolle der Proben wurde ein zusätzliches Thermo-

element direkt unterhalb des Probenhalters befestigt. Nach 5 min Wartezeit war die gewünschte Temperatur an der Probe mit einer Abweichung von höchstens 10 % erreicht und es wurde eine Haltezeit von 5 min angeschlossen. Danach wurden die Proben aus dem Rohrofen entfernt und für weitere Untersuchungen (hauptsächlich XRD) verwendet.

3.4 Verwendete Messmethoden und –geräte

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit einem D500 und einem D8 advance, beide von der Firma Siemens unter Verwendung von Cu K α -Strahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 0,15406$ nm. Die zu messenden Pulver wurden von Hand in Probenträger eingepresst. Für die Phasenbestimmung wurde die Referenzdatenbank der „Joint Commission of Powder Diffraction Standard (JCPDS) verwendet.

Die mittlere Kristallitgröße wurde aus der Linienverbreiterung L in Höhe der halben Maximalintensität mit Hilfe der Scherrer-Formel (3.1) errechnet.⁸³

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{L \cos \Theta_L} \quad (3.1)$$

Dabei ist L die Halbwertsbreite des Reflexes im Bogenmaß, Θ die Winkellage des Reflexes und λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und 0,9 eine gerätespezifische Konstante.

Thermoanalyse mittels Thermogravimetrie (TG) in Verbindung mit Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Massenspektrometrie (MS)

Die gleichzeitige Durchführung von TG, DSC, MS und IR erlaubt die simultane Aufnahme von Daten bezüglich Massenänderungen, Temperaturen von Phasenübergängen und die Identifikation von während der Temperaturbehandlung auftretenden flüchtigen Anteilen. Dazu wurden Geräte der Firma Netzsch-Gerätebau, Modell STA 449 C und QMS 403 C sowie ein TGA-IR Tensor 27 verwendet. Die Thermoanalysen wurden im Temperaturbereich zwischen 30°C bis 600°C, unter Luftatmosphäre bzw. unter reduzierender Atmosphäre mit einem N₂ zu H₂ Verhältnis von 95 zu 5 und einer Heizrate von 10 K/min in Aluminium-Probenträgern durchgeführt.

FT-IR-Spektroskopie

Die durchgeführten Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker Optics mit Golden-Gate-Aufsatz durchgeführt. Dadurch konnten geringe Mengen an Pulver vermessen werden, die mit Hilfe des Aufsatzes gegen den ATR-Kristall gepresst wurden. Die Untergrundmessung erfolgte gegen Luft, alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie

^{119}Sn Mößbauer-Spektren wurden mit einer 10 mCi Strahlungsquelle von ^{119}Sn in CaSnO_3 und einem Absorber mit darin enthaltenen Probenmaterial von 100 mg/cm^2 bei einer Temperatur von 4,2 K durchgeführt. Zur Abschwächung der Sn K-Röntgenstrahlung wurde ein 40 mg/cm^2 Palladiumadsorber verwendet. Die Gammastrahlung wurde mit einem NaI(Tl) Szintillationszähler detektiert. Das Spektrometer wurde mit sinusförmigen Bewegungen betrieben. Die so erhaltenen Spektren wurden mit Transmissionsintegral-Linienformen gefittet,⁸⁴ entsprechend der zwei bzw. drei überlagerten symmetrischen Quadrupol Doublets, deren Linienformen als symmetrisch angenommen werden. Die Isomerieverschiebungen sind in Bezug auf die verwendete CaSnO_3 -Strahlungsquelle bei einer Temperatur von 4,2 K angegeben. Als Probenreferenz wurde eine Isomerieverschiebung von $-0,034(1) \text{ mm/s}$ bei einer Temperatur von 4,2 K festgestellt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung der Probenmorphologie wurde ein JEOL JEM 2010 Transmissionselektronenmikroskop verwendet. Zur Auftragung der Pulver auf ein Metallnetz als Probenträger wurden die Proben in Alkohol dispergiert.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive-Röntgenspektroskopie (EDX)

Ein JEOL JSM 6400 F wurde zur rasterelektronenmikroskopischen und energiedispersiven röntgenspektroskopischen Untersuchung der Proben verwendet. Die Proben wurden auf einen Kohlenstoffnetz als Probenträger aufgebracht. Durch die Bedampfung mit einer dünnen Goldschicht wurde eine hinreichende elektrische Oberflächenleitfähigkeit der zu untersuchenden Proben gewährleistet.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit dem Raman-Spektrometer Labrams Aramis der Firma Horiba Jobin Yvon angefertigt.

UV-VIS-NIR-Spektroskopie

UV-VIS-NIR-Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm bis 2000 nm mit einem UV-VIS-NIR-Spektrometer Cary 5000 der Firma Varian angefertigt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur unter Benutzung einer Ulbrichtkugel zur Messung lichtundurchlässiger Pulverproben aufgenommen. Die Referenzmessungen erfolgten gegen Luft.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten von Pellets

Gleichstrom-Leitfähigkeiten wurden mit einem Source Meter 2425 von Keithley gemessen. Für diese Messungen wurden Silberelektroden auf beiden Seiten der Pellets aufgestrichen und die Leitfähigkeitsbestimmung des Volumenmaterials durch die Pellets in Zwei-Elektroden-Anordnung durchgeführt.

4-Punkt-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenleitfähigkeiten wurden mit einem 4-Punkt-Aufbau mit RT-70 und RG-7S Tisch von Napson durchgeführt. Die Elektroden sind in einer Reihe auf einer geometrischen Ebene angeordnet, wobei zur Eliminierung von Kontaktwiderständen der Stromfluss über die beiden äußeren Elektroden geleitet wird und die resultierende Spannung von den beiden inneren Elektroden gemessen wird.

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Das genutzte Gerät ist ein Surface Science Instrument (M-Probe) und arbeitet mit Al K α -Strahlung einer Energie von 1486,6 eV und einer instrumentellen Auflösung von 0,8 eV. Als Referenzprobe wurde Gold mit einer bekannten Bindungsenergie von 83,96 eV für Au4f_{11/2} verwendet. Diese Messung diente zur Einstellung des Gerätes. Der Messfehler durchgeführter Messungen beträgt etwa 10%.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Synthesen mit Zink als Ausgangsedukt

4.1.1 Elektrodenprozesse

Zentraler Bestandteil der Synthese sind die beiden eingesetzten Zinkelektroden. Zwischen diesen wird eine Potentialdifferenz angelegt, die verschiedene elektrochemische Prozesse zur Folge hat. Die vorgelegte Syntheselösung besteht einzig aus deionisiertem Wasser und ist deshalb pH-neutral. Die Elektrolyse von reinem Wasser führt zur Darstellung von H^+ -Ionen an der Anode und von OH^- -Ionen an der Kathode. Die Reaktionen können durch die nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden:⁸⁵

Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Außerdem generiert die Autoprotolyse von Wasser Ladungsträger, die Oxonium-Ionen und Hydroxidionen, jedoch liegt das Gleichgewicht sehr stark auf der Reaktionsseite des Wassers.



Dies zeigt sich an folgender Gleichung, die das Ionenprodukt des Wassers darstellt.

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_a^{H_2O} \quad (4.4)$$

Bei einer Temperatur von 25°C beträgt das Ionenprodukt²⁸ $K_a^{H_2O} = 1,008 \cdot 10^{-14}$. Somit erklärt sich die Leitfähigkeit von chemisch reinem Wasser, die neben auftretenden Verunreinigungen auf diese beiden Effekte zurückzuführen ist. An der Anode entstandene Wasserstoffionen (H^+) wandern als Oxonium-Ionen (H_3O^+) in Richtung der Kathode, während die an der

Kathode entstehenden Hydroxidionen (OH^-) in Richtung Anode wandern und somit einen Ladungsfluss generieren.

Wäre der Elektrolyt vollständig in Ruhe würden sich durch die in den Gleichungen (4.1) und (4.2) aufgeführten Reaktionen lokale Unterschiede im pH-Wert des Elektrolyten ausbilden. Ouadi⁸⁵ beschreibt Werte von pH 3,5 an der Anode und pH 11 an der Kathode nach einem Stromfluss von mehreren Stunden. Um diese lokalen Effekte möglichst auszugleichen, wird der Elektrolyt gerührt und umgewälzt sowie die anliegende Potentialdifferenz periodisch umgepolt.

Neben der in Gleichung (4.2) beschriebenen Kathodenreaktion finden außerdem folgende Reaktionen statt.⁸⁶



Reaktion (4.5) wird umso stärker, je acider die Lösung wird und führt genauso wie Reaktion (4.6) zu einer tendenziellen Abnahme des pH-Wertes.

Die Einbeziehung der verwendeten Elektroden aus Zink führt zu folgender Reaktion an der Anode:



Aus den experimentellen Beobachtungen der fehlenden Gasentwicklung an der Anode und der eingesetzten Strommenge im Vergleich zur Masseverminderung der eingesetzten Elektroden kann die Reaktion (4.7) als Hauptreaktion an der Anode angesehen werden. Zinkionen aus dieser anodischen Auflösung der Elektroden bilden den Ausgangspunkt für alle folgenden Reaktionen, die im weiteren Verlauf diskutiert werden.

Die an der Kathode zu beobachtende starke Gasentwicklung ist der durch die Reaktionen (4.2) und (4.5) bedingte Wasserstoffentwicklung zuzuordnen.

Nachdem nun die grundlegenden Prozesse der Elektrodenreaktionen dargestellt sind, wird auf die im experimentellen Teil beschriebene periodische Umpolung eingegangen. Nach experimenteller Beobachtung ist die Umpolung notwendig, um einem Abfall des Stromflusses während der Versuchsdauer entgegen zu wirken. Dieser geschieht durch die Anlagerung von für Ladungsträger (Elektronen und Ionen) undurchlässigen Schichten. Um einen Einblick auf die Auswirkungen der Prozesse an den Elektroden zu erhalten, wurde nach Beendigung einer Elektrolyseperiode von 60 s eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der beiden Elektroden durchgeführt. Die Abbildung 4.1 zeigt die beiden verwendeten Elektroden in 2000-facher Vergrößerung. Man erkennt einzelne Bereiche, deren Oberfläche gestuft er-

scheint. Kurt⁸⁷ beschreibt in seiner Veröffentlichung ein analoges Verhalten für die anodische Auflösung von Zink in einer wässrigen Lösung und weist darauf hin, dass besonders die Kristallitgrenzen von Zink stark angegriffen werden. Des Weiteren beschreibt er, dass besonders von diesen Kristallitgrenzen ausgehend, Deckschichten aus einem Netz von Zinkhydroxid

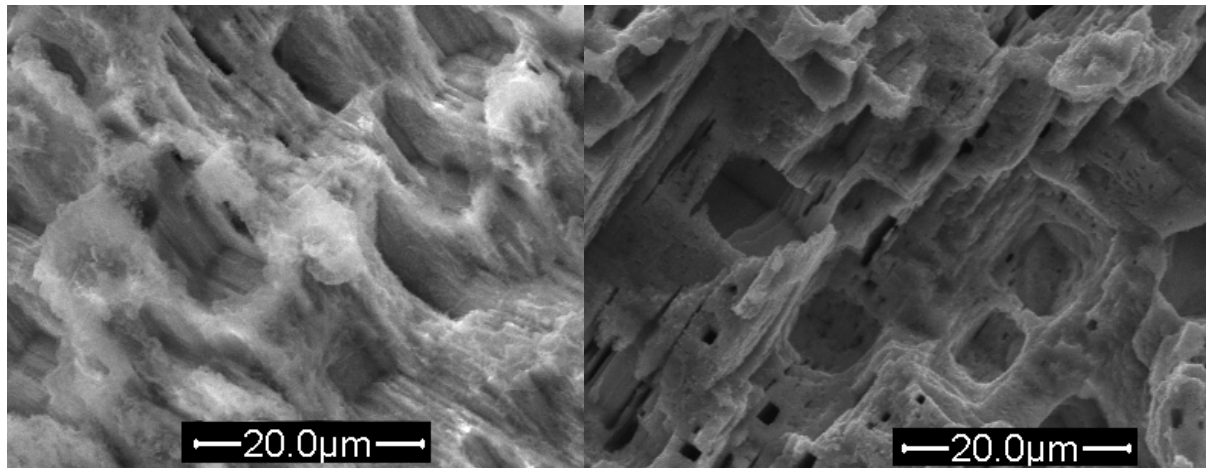


Abbildung 4.1 REM-Aufnahme einer für die Synthese verwendete Zinkanode (links) und Zinkkathode (rechts), 2000-fache Vergrößerung. Die linke Abbildung der Zinkanode weist die in der Literatur beschriebenen Deckschichten auf. Diese sind hingegen auf der Zinkkathode (rechts) nicht nachweisbar. Ebenfalls ersichtlich sind einzelne Kristallitbereiche, entlang deren Grenzen die anodische Auflösung des Zinkmetalls besonders stark auftritt.⁸⁷

auf der Anode entstehen. Dieses Netz folge im Verlauf den Kristallitgrenzen. Die von ihm beschriebene Deckschicht ist in Abbildung 4.1, links auf der Anode sehr deutlich sichtbar. Um ein fortschreitendes Wachstum dieses Filmes mit der Zeit zu verhindern, wird die Polarisation periodisch vertauscht. Somit soll eine möglichst geringe Beeinflussung der Synthese dieses beschriebenen Oberflächeneffektes gewährleistet werden.

4.1.2 Zinkhydroxid als Synthese- und Synthesezwischenprodukt

4.1.2.1 Prozesse in Lösung

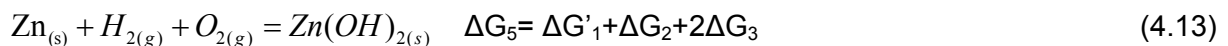
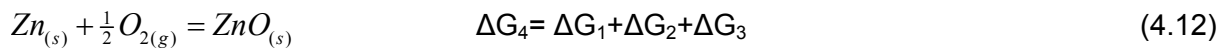
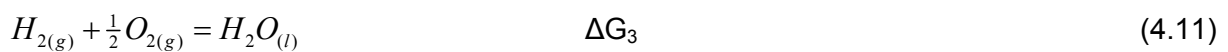
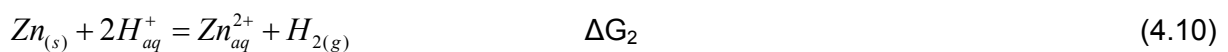
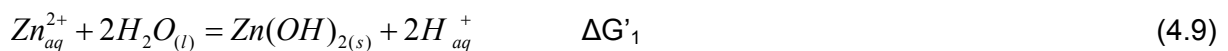
Um die Prozesse in Lösung möglichst verständlich darzustellen, soll die Zudosierung von Essigsäure (und anderen Säuren) in den ersten Überlegungen zur Hydroxid- und Oxidbildung als einen diesen Prozesse nicht maßgeblich beeinflussenden Parameter angesehen werden. Diese Annahme wird deshalb als legitim erachtet, als die langsame Zudosierung sich nach den pH-Messungen nur verschwindend auf den pH-Wert des Elektrolyten auswirkt.

Um dieser Aussage auch eine experimentelle Grundlage zu geben, wurden neben den Versuchen mit Zudosierung von Säure, Versuche im wässrigen System gänzlich ohne Zudosierung von Säure durchgeführt. In der Diskussion der Hydroxidphasen soll weiterhin vom Effekt der Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft abstrahiert werden. Die aus der Aufnahme von Kohlendioxid resultierenden Effekte werden im Kapitel 4.1.3 ab Seite 65 dargestellt.

Nach diesen Voraussetzungen handelt es sich deshalb bei dem zu beschreibenden Versuchssystem um ein System $\text{Zn}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$. Die Bildung der Zinkionen wurde in Gleichung (4.7) als anodische Auflösung der Zinkelektrode beschrieben. Diese Tatsache unterscheidet die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von Synthesen, die mit Zugabe von Zinkionen in Form von Salzen wie beispielsweise Zinkchlorid arbeiten, und führt damit zu einer Vereinfachung der gesamten Prozessführung, da dort die eingesetzten Gegenionen wieder aus der Syntheseführung entfernt werden müssen.

Im hier zu betrachtenden System $\text{Zn}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ können nach Feitknecht^{88, 89} grundsätzlich die folgenden festen Phasen auftreten: amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta_2\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO .

Nach Schindler⁹⁰ lassen sich die Freien Bildungsenthalpien aus den Löslichkeitsprodukten unter Zuhilfenahme eines einfachen Kreisprozesses ermitteln. Er beschreibt wie sich die beiden Reaktionen (4.12) und (4.13) aus den vier Teilreaktionen (4.8) bis (4.11) zusammensetzen lassen und somit die Freie Bildungsenthalpien bestimmbar werden:⁹¹



Unter der Voraussetzung, dass die untersuchenden Lösungen mit den interessierenden Bodenkörpern in Gleichgewicht sind und $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}^{II}]_{\text{tot}}$ gilt erhält man die Löslichkeitskonstante $*K_{s0}$, die der reziproken Gleichgewichtskonstante der Reaktionen (4.8) und (4.9) entspricht aus:⁹¹

$$*K_{s_0} = [\text{Zn}^{2+}][\text{H}_{\text{aq}}^+]^{-2} \quad (4.14)$$

Die von Schindler in 0,2 M KNO_3 bzw. NaClO_4 bestimmten Werte sind nachfolgend in Tabelle 1 dargestellt. Mit den dort gefundenen Werten können die verschiedenen Phasen ihrer Stabilität nach geordnet werden, beginnend mit der instabilsten Phase:

amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta_2\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO (aktiv) und ZnO (inaktiv). Über das $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ wird nicht berichtet, da es nach Aussage von Schindler eine nichtstöchiometrische Verbindung ist.

Tabelle 1 Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Zinkhydroxiden und -oxiden (25°C)⁹¹

Feste Phase	Log $*K_{s_0}$ (J = 0,2)	$\Delta G_{298,2}^0$ (kcal)
am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$	12,70 ± 0,02	-131,54 ± 0,03
$\beta_1\text{-Zn}(\text{OH})_2$	11,98	-132,52
$\beta_2\text{-Zn}(\text{OH})_2$	12,02	-132,46
$\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$,	11,96	-132,55
$\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2$	12,07	-132,40
$\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$	11,75	-132,83
ZnO (aktiv)	11,56	-76,40
ZnO (inaktiv)	11,39	-76,63

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte von Schindler⁹¹ sind jedoch bezüglich der angegebenen Fehlergrenzen und somit Messgenauigkeit kritisch zu betrachten, einzig die Unterscheidung zwischen amorphem Zinkhydroxid, den weiteren angegebenen Hydroxidphasen und Zinkoxid ist eindeutig gegeben. Das beschriebene Verhalten bezüglich der Stabilität deckt sich jedoch mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen. Grundsätzlich wurden neben Zinkoxid und $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ die beiden Phasen $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ und $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ gefunden. Die Phase $\delta\text{-Zinkhydroxid}$ wurde einzig in den in Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen Versuchen mit einer Synthesetemperatur von 3°C beobachtet. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 30°C bzw. 50°C lässt diese Phase vollständig verschwinden. Auch die Nachbehandlung des Elektrolyten in Form von Trocknung bei 30°C bzw. 100°C lässt die Phase verschwinden.

Betrachtet man $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ und dessen Nachweisbarkeit im Röntgendiffraktogramm, fällt auf, dass dieses bei einer Synthesetemperatur von 3°C mit anschließender Zentrifugation und Trocknung des Zentrifugat bei 30°C nachzuweisen ist (siehe experimenteller Teil). Ebenfalls nachweisbar ist die Phase für eine Synthesetemperatur von 30°C und anschließender Zentrifugation bzw. anschließender Trocknung bei 30°C (siehe Abbildung 3.8 und Abbildung 3.12, jeweils schwarz dargestellte Kurve), jedoch nur für unter Stickstoffatmosphäre durchgeführte

Synthesen. Diese Tatsache hängt möglicherweise damit zusammen, dass eine Bildung von $\beta\text{-Zn(OH)}_2$ von einem sehr geringen Karbonatgehalt der Syntheselösung begünstigt wird.⁹² Dieses wird durch die permanente Stickstoffspülung während der Versuchsführung gewährleistet, da somit einer Verunreinigung der Lösung mit Karbonat entgegen gewirkt wird. Neben den genannten Versuchen mit dem Elektrolytzusatz von Essigsäure tritt diese Phase auch mit dem Elektrolytzusatz Propionsäure auf. Abbildung 3.20 zeigt das Auftreten dieser Phase.

Hydroxid in der Phase $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ tritt in fast allen durchgeführten Versuchen auf. Ausnahmen sind die bei 100°C getrockneten Syntheseprodukte. Dort findet sich gar kein ϵ -Zinkhydroxid bzw. nur noch Spuren dieser Phase, dafür jedoch Zinkoxid. Die erfolgte Bildung der beiden Phasen $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ und ZnO ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Abbildung zeigt vier Messungen von einem aus dem gleichen Produkt stammenden Syntheseprodukt nach Abzentrifugieren des Elektrolyten. Das Zentrifugat wurde über 2 Tage im Zentrifugenbecher stehen gelassen und mehrmals Proben aus dem Becher entnommen und röntgenographisch untersucht. Dabei war das zu untersuchende Produkt nicht trocken (Becher waren verschlossen), sondern in einem feuchten Zustand. Die zeitliche Abfolge der Messungen in der Abbildung ist von unten nach oben dargestellt (nach Syntheseabschluss, jeweils 14 h, 24 h und 38 h nach der Synthese).

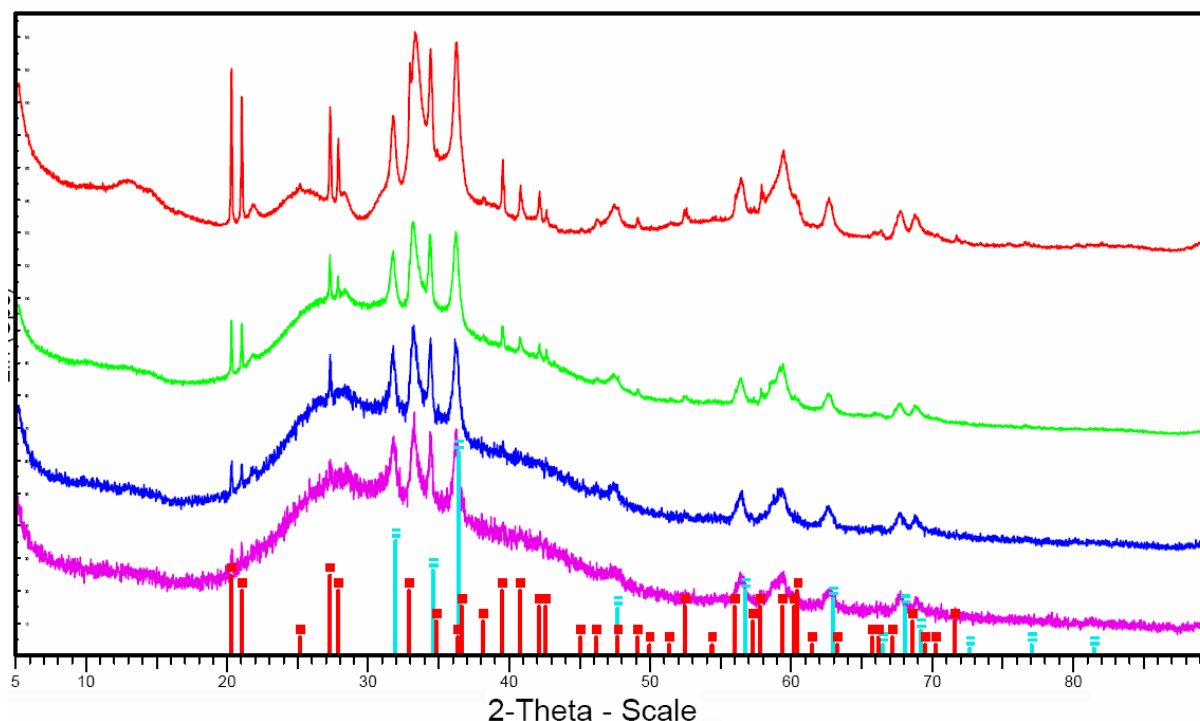


Abbildung 4.2 Phasenentwicklung von $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ und ZnO während der Alterung im Zentrifugenbecher. Die Diffraktogramme sind in einer zeitlichen Abfolge von unten nach oben dargestellt (0 h, 14 h, 24h, 38 h). Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (rot) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (hellblau). Im zeitlichen Verlauf ist die zunehmende Kristallisation der bezeichneten Phasen mit einhergehender Abnahme des amorphen Untergrundes zu beobachten.

Von der unteren Probe ausgehend erkennt man die zunehmende Kristallisation des ϵ -Zn(OH)₂, dessen Reflexlagen und Intensitäten als Linien unterhalb der Diffraktogramme in Rot dargestellt sind.⁷⁶ Weiterhin kristallisiert Zinkoxid (hellblaue Linien)⁷⁷ im fortschreitenden Zeitverlauf. Gleichzeitig nimmt der amorphe Untergrund, der hauptsächlich im Winkelbereich zwischen 20° und 45° erkennbar ist, stark ab. Eine analoge Untersuchung wurde mit einer β -Zn(OH)₂ Phase enthaltender Probe durchgeführt. Die Diffraktogramme dieser Entwicklung sind im Anhang, Abbildung 9.5 dargestellt. Auffällig ist die Tatsache, dass die β -Phase im Zeitverlauf gänzlich verschwindet, was auf deren schwächere Stabilität in wässriger Umgebung gegenüber von ϵ -Zinkhydroxid und Zinkoxid schließen lässt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den in diesem Kapitel beschriebenen Aussagen in der Literatur bezüglich der Stabilität der unterschiedlichen Phasen des Zinkhydroxids.

4.1.2.2 Entwicklung der Zinkhydroxid-Phasen unter Temperatureinwirkung

Nachdem die Entwicklung der auftretenden Zinkhydroxid-Phasen in wässriger Umgebung diskutiert wurde, soll auf deren Entwicklung im trockenen Syntheseprodukt unter Temperatureinwirkung eingegangen werden. Insbesondere sollen die auftretenden Phasenumwandlungen und deren Temperaturabhängigkeit untersucht werden, um sowohl in ebenfalls erhaltenen Proben mit mehreren Phasen als Bestandteile eine Unterscheidbarkeit der verschiedenen Phasen in beispielsweise thermoanalytischen Messungen zu gewinnen, als auch Informationen unter dem Gesichtspunkt der Hydroxide als mögliche Precursoren für nanoskaliges Zinkoxid zu sammeln. Dazu wurden verschieden Proben nach dem in Abschnitt 3.3.8 gemachten Angaben thermisch behandelt.

Ausgangspunkt der in Abbildung 4.3 dargestellten temperaturabhängigen röntgenographischen Untersuchung ist ein aus ϵ -Zinkhydroxid und β -Zinkhydroxid bestehendes Produkt. Deren Peaklagen und -intensitäten sind nach den Datenbankeinträgen in blau und grün eingezeichnet.^{74, 76} Das Ausgangsprodukt, das mit 20°C (der Starttemperatur) bezeichnet ist, enthält nur einen kleinen Anteil von Zinkoxid (rote Linien).⁷⁷ Bis zu einer Temperatur von 100°C ist keine Änderung der Phasenzusammensetzung erkennbar, bei 120°C gibt es eine sichtbare Verringerung sowohl der ϵ - als auch der β -Zinkhydroxidphase. Gleichzeitig beobachtet man einen starken Zuwachs des Anteils von Zinkoxid. In der roten Kurve mit einer Temperatur von 140°C sind keine Hydroxide mehr nachweisbar, alleinige nachweisbare Phase der Probe ist Zinkoxid. Um die Phasenumwandlung näher zu beobachten wurde eine thermoanalytische Untersuchung der in Abbildung 4.3 untersuchten Probe durchgeführt. Diese beinhaltet sowohl TG und DSC Daten als auch die entstandenen und im Massenspektrometer registrierten Ionenströme der untersuchten Probe und ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

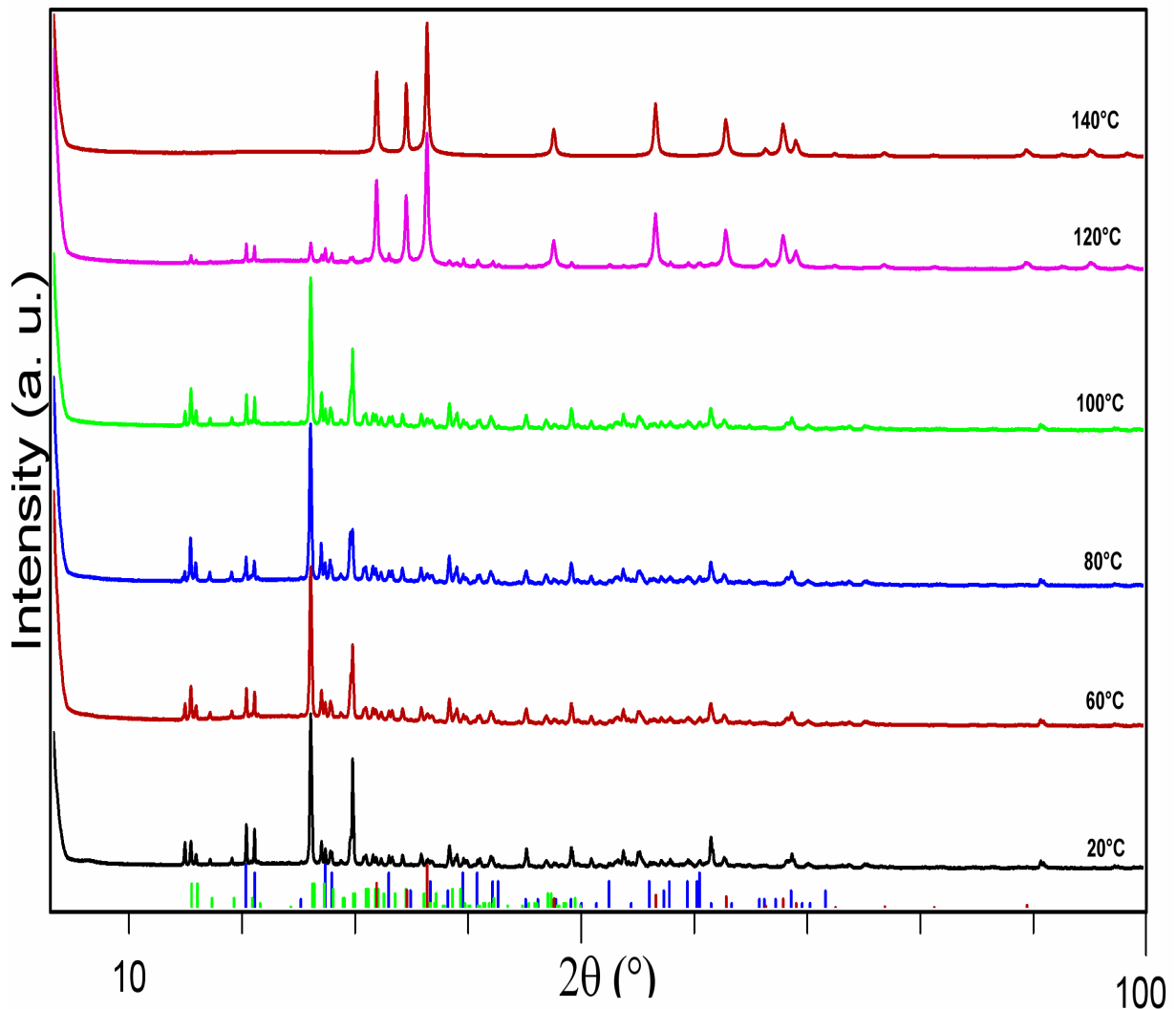


Abbildung 4.3 XRD-Untersuchung der gefundenen Zinkhydroxid-Phasen unter Temperatureinwirkung. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (dunkelblau), β -Zinkhydroxid⁷⁴ (grün) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (rot). Für die Temperaturen bis 100°C ist keine Veränderung der Phasenzusammensetzung festzustellen, in den untersuchten Proben ist ϵ -Zinkhydroxid und β -Zinkhydroxid nachweisbar. Die Temperaturbehandlung bei 120°C führt zu einer starken Abnahme des Anteils dieser Hydroxide, gleichzeitig ist hexagonales Zinkoxid zu finden, das nach der Temperaturbehandlung von 140°C die einzige nachweisbare Phase darstellt.

Sowohl die TG als auch die DSC Kurve zeigen eine Hauptreaktion, deren Maximum bei etwa 130°C liegt. Nach der DSC Kurve handelt es sich um eine endotherme Reaktion die nach TG Messung zu einer Masseabnahme von 18% führt. Der zugehörige Ionenstrom hat sein Maximum bei 133°C, die registrierte Masse von 18 kann Wasser zugeordnet werden. Des Weiteren wird ein schwacher Ionenstrom mit Masse 44, und somit CO_2 entsprechend, nachge-

wiesen. Dessen Maximum liegt bei einer Temperatur von 380°C und kann der Verbrennung von Acetatresten auf der Probe zugeordnet werden. In diesem Temperaturbereich wird in allen durchgeführten Messungen mit Acetat als Elektrolytzusatz ein ähnlicher Zusammenhang festgestellt.

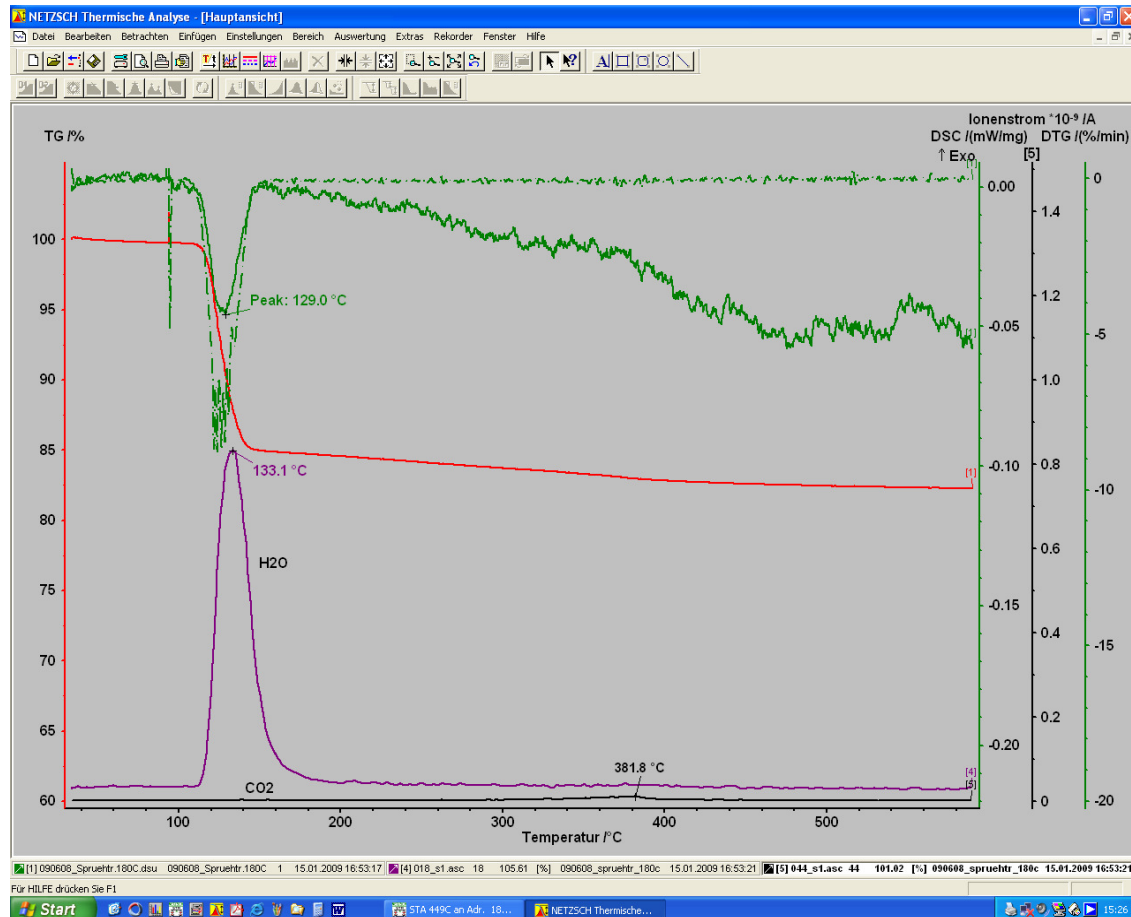


Abbildung 4.4 Thermoanalyse einer aus ϵ - und β -Zinkhydroxid bestehenden Probe. Die rot dargestellte Kurve entspricht der TG-Messung, grün entspricht deren Ableitung (DTG) und grün, gestrichelt der DSC-Messkurve. In schwarz und violett sind die jeweils nachgewiesenen Ionenströme von Kohlendioxid und Wasser eingezeichnet.

Somit kann für die untersuchte Probe die folgende dominierende endotherme Reaktion angenommen werden, die einem theoretischen Masseverlust von 18,1% in Form von Wasser beinhaltet.



Neben dem Massenspektrometer wird der Gasstrom noch mit einem angeschlossenen IR-Messgerät untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Anhang in Abbildung 9.1

dargestellt. Für die Wellenzahl von 2500 cm^{-1} , die einer Schwingungsfrequenz des Wassers entspricht, ist dort ebenfalls ein Maximum bei einer Temperatur von 135°C zu beobachten. Zusammenfassend lässt sich deshalb sagen, dass die durchgeführten Messmethoden miteinander in Einklang stehen und die in Gleichung (4.15) angenommene Reaktion bestätigen. Auch die gefundenen Temperaturbereiche stimmen sehr gut mit den von Giovanoli⁹³ mit 115°C bzw. 120°C bis jeweils 140°C gefundenen Werten für die Zersetzung von β -Zinkhydroxid und ϵ -Zinkhydroxid überein.

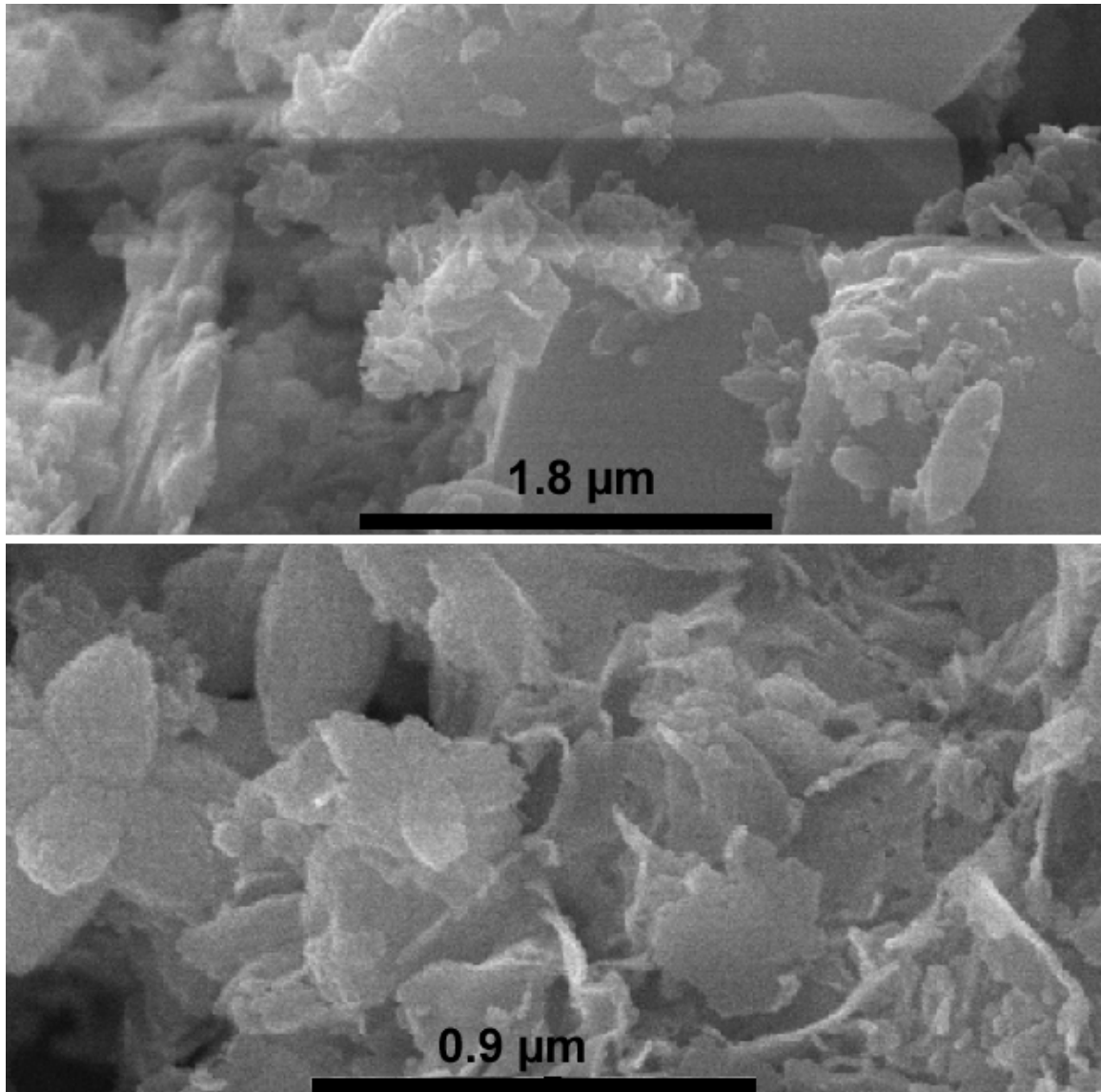


Abbildung 4.5 REM-Aufnahmen zweier bei 30°C synthetisierter und anschließend zentrifugierter Proben nach Temperung bei 60°C (oben) bzw. 150°C (unten). Nach röntgenographischer Analyse enthält die bei 60°C getemperte Probe (oben) ϵ -Zinkhydroxid mit sehr geringem Anteil von β -Zinkhydroxid und einem Anteil von Zinkoxid. Die bei 150°C getemperte Probe (unten) hingegen enthält einzig hexagonales Zinkoxid. Dieses liegt als an den Enden verjüngte Nadeln, teilweise in „blumenförmiger“ bzw. „sternenförmiger“ Ausbildung vor, sowie in partikulärer und in Schichten angeordneter Form.

Um auch einen visuellen Eindruck der Phasenumwandlung und dessen Einfluss auf die Morphologie der untersuchten Proben zu erhalten wurden Proben im REM untersucht. Die Abbildung 4.5 zeigt REM-Aufnahmen von bei einer Synthesetemperatur von 30°C synthetisierten Proben nach Temperaturbehandlung analog Abschnitt 3.3.8 bei 60°C (oben) und 150°C (unten). Nach XRD enthält die obere Probe ϵ -Zinkhydroxid mit sehr geringem Anteil von β -Zinkhydroxid und einem Anteil von hexagonalem Zinkoxid. Die XRD-Messung der unten abgebildeten Probe zeigt Zinkoxid als einzige Phase.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen große Ähnlichkeiten mit den im experimentellen Teil in Abbildung 3.9 und Abbildung 3.13 gezeigten Aufnahmen. Im oberen Teil der Abbildung 4.5 sind Objekte der Größenordnung von über einem μm erkennbar, die Zinkhydroxid zugeordnet werden können. Am mittleren rechten Bildrand ist erkennbar, dass diese Objekte selbst aus einzelnen Schichten bzw. Plättchen zu bestehen scheinen. In der Literatur⁹⁴ werden die für diese Abbildung in Frage kommenden Phasen ϵ -Zinkhydroxid je nach Synthese als „schöne rhomb. Bipyramiden“ bzw. „schuppige Gebilde“ und β -Zinkhydroxid in der β_1 -Form als „rhombische Plättchen“ bzw. in der β_2 -Form als „parallel gelagerte, sehr dünne, längliche sechseckige Plättchen“ beschrieben.⁹⁴

Wegen der guten Unterscheidbarkeit der beiden β -Zinkhydroxidformen in Röntgendiffraktogrammen, kann für die gesamte Arbeit das Auftreten der β_2 -Form (in den Nachweisgrenzen) ausgeschlossen werden, weshalb die Unterscheidung zwischen diesen Phasen nicht geführt wird und β_1 zur Vereinfachung als β -Zinkhydroxid bezeichnet wird.

Neben den Hydroxidphasen im oberen Teil der Abbildung 4.5, können an den Enden verjüngende Nadeln, teilweise in „blumenförmiger bzw. sternenförmiger“ Ausbildung erkannt werden. Diese wurden schon in Abbildung 3.13 beobachtet und als hexagonales Zinkoxid identifiziert. Im unteren Teil der Abbildung 4.5, das die unter 150°C getemperte Probe zeigt, ist ebenfalls Zinkoxid dieser Morphologie zu erkennen. Die im oberen Teil auftretenden Hydroxidstrukturen der Größenordnung über einem μm und mit sehr glatter und definierter Flächenstruktur sind gänzlich verschwunden. Daraus entstanden sind schichtartige Gebilde, die selbst wiederum aus einzelnen Partikeln der Größenordnung unter 50 nm bestehen. Diese Strukturen sind nach röntgenographischer Untersuchung eindeutig Zinkoxid zuzuordnen.

Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Temperung von Zinkhydroxid bei Temperaturen unter 150°C zu einer Bildung von nanokristallinem, partikulärem Zinkoxid führt. Somit eignet sich diese Phase als möglicher Precursor zur Bildung von nanopartikulärem Zinkoxid. Die direkte Bildung von Zinkoxid in Lösung, die durch Erhöhung der Synthesetemperatur bzw. der Nachbehandlungstemperatur auf 100°C zu erreichen ist, führt zwar ebenfalls zu einem Zinkoxid enthaltenden Produkt, dieses beinhaltet jedoch eine bimodale Verteilung von sowohl partikulären als auch nadelförmigen Morphologien, wie beispielsweise in Abbildung 3.18 zu beobachten ist.

4.1.3 Einfluss der Versuchsatmosphäre auf die Synthese – Kohlendioxid aus Luft

4.1.3.1 Prozesse der Synthese in Lösung

Die im Experimentellen Teil beschriebene Betrachtung eines größeren Parameterraumes (Zusammenfassung in Abbildung 3.6), der neben der Synthesetemperatur, dem Elektrolytzusatz und der Nachbehandlung auch das Synthesepülgas und somit die Syntheseatmosphäre als zu variierende und zu untersuchende Größe vorgab, führte zu einigen interessanten Beobachtungen. Alle in Kapitel 3.3.2 und 3.3.4 beschriebenen Proben, die wie dort erläutert nach der Synthese zentrifugiert (3.3.2) bzw. unter 100°C im Trockenschrank eingetrocknet (3.3.4) wurden, enthielten für die Synthesen unter Luftatmosphäre und besonders stark für die Synthesen unter Luftspülung, eine bzw. mehrere sehr ähnliche zusätzliche Phasen die in den unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten Proben nicht in nachweisbaren Mengen enthalten waren. Diese wurde in den Röntgendiffraktogrammen wie beispielsweise in Abbildung 3.17 mit h gekennzeichnet und entsprechen nach deren Röntgenbeugungsmuster den Phasen Zinkcarbonat Hydroxidhydrat $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, sind jedoch im Röntgendiffraktogramm nur sehr schwer voneinander zu unterscheiden.

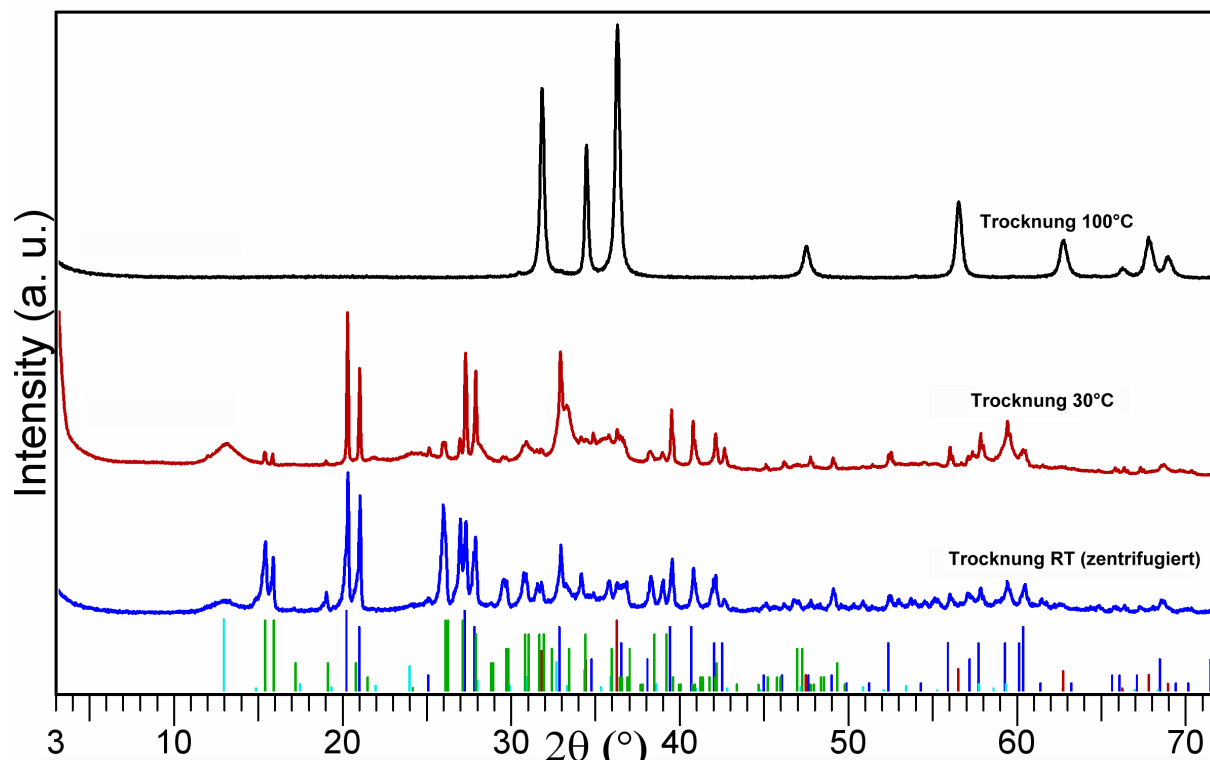


Abbildung 4.6 Röntgendiffraktogramme für bei 30°C durchgeführte Synthese ohne Elektrolytzusatz unter Luftatmosphäre mit Variation der Trocknungsparameter: zentrifugiert Raumtemperatur (RT), 30°C, 100°C. Die eingezeichneten Reflexe gehören zu Hydrozinkit⁷⁹ (türkis), ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ (dunkelblau), β -Zinkhydroxid⁷⁴ (grün) und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ (rot, im schwarz dargestellten Diffraktogramm stellt dieses in den Nachweisgrenzen die einzige Phase dar).

Die Tatsache, dass die Versuchsatmosphäre und insbesondere der Einfluss von Luft Voraussetzung zur Bildung dieser Phasen ist, lässt den Schluss zu, dass das in den beiden sehr ähnlichen Phasen enthaltene Karbonat aus der Luft generiert wird und nicht aus dem Elektrolytzusatz stammt. Um diese These zu belegen, wurden bei einer Synthesetemperatur von 30°C unter Luftatmosphäre Versuche mit unterschiedlicher Nachbehandlung durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme der entstandenen Produkte sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Gleichzeitig wurden die zu den Messkurven gehörenden Proben auf deren Kohlenstoffgehalt untersucht.

Das in schwarz gezeichnete Diffraktogramm enthält ausschließlich Zinkoxid, dessen Peaklinien in rot eingezeichnet sind. Von diesem Produkt ist in Abbildung 4.7 eine elektronenmikroskopische Aufnahme dargestellt. Die hexagonale und dem ZnO zugehörige Kristallitform der nadelförmigen Objekte ist sehr deutlich erkennbar. Die Nadeln sind „stern- bzw. blumenförmig“ miteinander verwachsen und liegen in verschiedenen Größen von etwa 300 nm bis über 1 µm Länge in der beobachteten Probe vor. Diese Größenverteilung und das Fehlen von partikelförmigen Kristalliten deutet auf ein ungehindertes Wachstum des Zinkoxids hin, die Kristallisation der Nadeln findet auf Kosten von kleineren Einheiten statt und wird nicht durch Anlagerung von zusätzlich im Elektrolyten enthaltenen Ionen behindert.

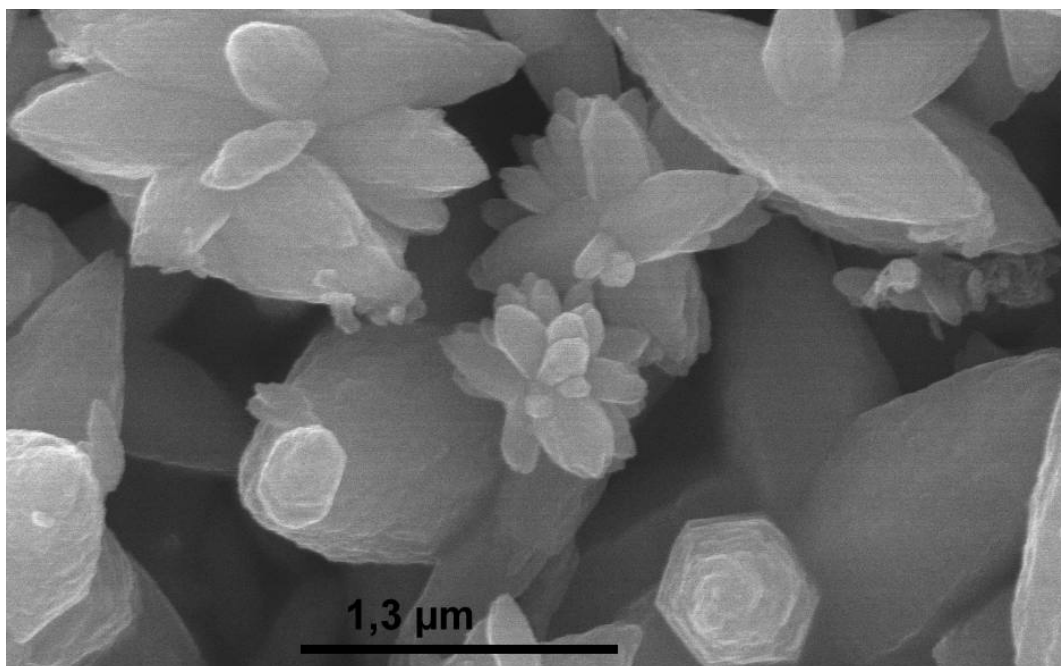


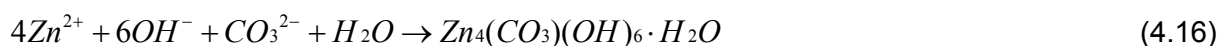
Abbildung 4.7 REM-Aufnahme einer Probe ohne Elektrolytzusatz getrocknet bei 100°C. Nach röntgenographischer Untersuchung besteht die Probe ausschließlich aus hexagonalem Zinkoxid. Dieses liegt als in „stern- bzw. blumenförmig“ miteinander verwachsenen Nadeln der Größenordnung von etwa 300 nm bis über 1 µm Länge vor. Rechts neben der Längenbeschriftung ist ein schraubenförmiges Wachstum einer sich zu den Seiten hin verjüngenden Nadel mit hexagonaler Grundfläche zu beobachten.

Ein nachgewiesener Karbonatgehalt von 0,217 Gew.% in dieser Probe ist weder im Diffraktogramm, noch in der REM-Abbildung einer zusätzlichen Phase oder Morphologie zuzuordnen, liefert jedoch einen ersten Hinweis auf eine mögliche Aufnahme von Karbonat aus der Luft.

Die blau dargestellte Messkurve in Abbildung 4.6 zeigt die bei Raumtemperatur getrocknete, zuvor zentrifugierte Probe. Diese enthält nach ICP-OES Untersuchung einen Kohlenstoffgehalt von 2,028 Gew.%. Dementsprechend ist neben des in der Probe enthaltenen Zinkhydroxidanteils (epsilon- und beta-Phase) eine zusätzliche Karbonatphase enthalten. Türkisfarben sind die charakteristischen Röntgenreflexe von Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ eingezeichnet.⁷⁹

Das Diffraktogramm der bei einer Temperatur von 30°C getrockneten Probe ist in Rot dargestellt. Dieses enthält die gleiche Phasenzusammensetzung wie die blaue Kurve, jedoch mit einer stärkeren Ausprägung der Karbonatphase. Dies zeigt sich auch an dem mit ICP-OES gemessenen Karbonatgehalt von 5,354 Gew.%.

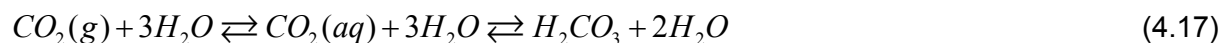
Der gemessene Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Proben ist dem in den Karbonatphasen enthaltenen Kohlenstoff zuzuordnen. Nun ist der Fokus auf die Bildung dieser Phasen zu legen, um die Herkunft des Kohlenstoffes näher zu untersuchen. Xingfu⁹⁵ beschreibt die Bildung von Zinkkarbonat Hydroxidhydrat mit dem folgenden Reaktionsschema (4.16), in dem das zur Bildung von Zinkkarbonat Hydroxidhydrat benötigte Karbonat durch die Zersetzungsreaktion von Harnstoff generiert wird. Dieses Reaktionsschema ist im Abschnitt 2.2.2.2 dargestellt.



Mangels alternativer Quellen muss der in den hier beschriebenen Versuchen ohne Leitmittelezusatz gefundene Kohlenstoff aus der Luft stammen. Die Versuchsdurchführung wurde nicht mit direkter Luftdurchströmung der Flüssigkeit durchgeführt, jedoch wurden beide Reaktionsgefäße mit Luft gespült. Neben dem Kontakt mit Luft während der Synthese, ist der Elektrolyt während der Nachbehandlung ebenfalls in Luftkontakt. Wird der Elektrolyt zentrifugiert, so ist das Produkt so lange in wässriger Umgebung bis das Zentrifugat an Luft bei Raumtemperatur getrocknet ist. Wird der Elektrolyt im Trockenschrank eingetrocknet, steht dieser während der Trocknung bei 100°C für 24 h im Kontakt mit Luft - so lange dauert die vollständige Entfernung des Wassers – bzw. etwa 5 Tage für die Trocknung im Trockenschrank bei einer Temperatur von 30°C. Auch sollte neben der Zeitdauer des Luftkontaktes, die Elektrolyttemperatur in die Betrachtung einfließen. Je höher die Temperatur, umso geringer die Löslichkeit von Gasen im Wasser.

Die in Gleichung (4.16) beschriebenen Edukte sind, bis auf das Karbonat, alle im Elektrolyten vorhanden.

Die Karbonatbildung und Aufnahme aus der Luft soll nachfolgend angesprochen werden. CO_2 löst sich in reinem Wasser nach den folgenden Reaktionsgleichungen⁹⁶ (4.17), (4.18) und (4.19) unter Bildung von Kohlensäure (Dihydrogencarbonat), Hydrogencarbonat und Carbonat,⁵¹ wobei das Gleichgewicht im neutralen pH-Bereich in Gleichung (4.17) sehr weit auf der linken Seite liegt.



Da die Luft CO_2 enthält, kann fortwährend Kohlensäure, Hydrogencarbonat und Carbonat nachgeliefert werden, insbesondere wenn Carbonat wie in Gleichung (4.16) beschrieben reagiert und ausgefällt wird und somit einem entstehenden Gleichgewicht entzogen wird.

Tabelle 2 IR-Banden vom synthetisierten Produkt ohne Leitmittelzusatz, zentrifugiert. Dieses enthält nach röntgenographischer Untersuchung $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁷ und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.⁷⁹

Bandenlage in cm^{-1}	Bandenlage Literatur in cm^{-1}	Literaturstelle	Art der lokalisierten Schwingung
1551	1540, 1560	98, 99	ν_{as} C-O
1504	1506, 1517, 1511, 1509	95, 99-101	$\nu_{\text{s},3}$ CO_3^{2-}
1426	1426, 1420	99, 102	ν_{s} C-O; $\nu_{\text{s},3}$ CO_3^{2-}
1385	1372, 1400, 1386, 1383, 1390, 1385	95, 98-102	ν_{s} Carbonat; $\nu_{\text{s},3}$ CO_3^{2-}
1329	1336	98	δ C-H
1262	1270	102	ν_{as} C-O in $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_3^-$
1081	1085	102	ν_{s} C-O
ca. 1040	1044, 1046	37, 99, 100	ν_1 Carbonat
1021	1018	98	δ O-H
944	950	101	libration mode O-H
831	828, 831, 835	37, 99-102	ν_2 Carbonat
727	737	101	ν_4 Carbonat
ca. 710	708, 709, 710	95, 99-101	ν_4 Carbonat

Somit werden die beobachteten Effekte erklärbar, die Zinkcarbonatbildung wird durch den Kohlenstoffdioxid-Anteil der Luft erst ermöglicht. Es entstehen also während der Synthese neben Zinkhydroxiden mit der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$ verschiedene Zinkkarbonat

Hydroxidhydrat Verbindungen. Diese sind auf Grund ihrer ähnlichen Struktur und dem sehr breiten Peak im 2θ -Winkelbereich von 13° bis 14° nicht eindeutig röntgenographisch zu identifizieren. In guter Übereinstimmung mit dem Röntgendiffraktogramm der bei 30°C getrockneten Probe stehen jedoch wie beschrieben die beiden Verbindungen $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁷ und Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.⁷⁹

Um deren Identifizierung abzurunden wurde an einer Probe ohne Elektrolytzusatz eine IR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt. Diese Probe wurde in Abbildung 4.6, blaue Kurve, röntgenographisch untersucht. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Zur Identifizierung der Banden wurden Literaturdaten herangezogen. Die in den angesprochenen Karbonatphasen beobachteten Phasen sind der Übersichtlichkeit halber in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt. Vergleicht man die in der Tabelle zusammengefassten Literaturdaten für die dort gefundenen Wellenzahlen mit denen der selbst synthetisierten Probe, kann man eindeutig auf das Vorliegen der angenommenen Verbindungen schließen. Die genannten Abkürzungen für die verschiedenen Schwingungen sind ν_s und ν_{as} für symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung und δ für Deformationsschwingung, gefolgt von der jeweils detektierten Schwingung oder der Molekülspezies.

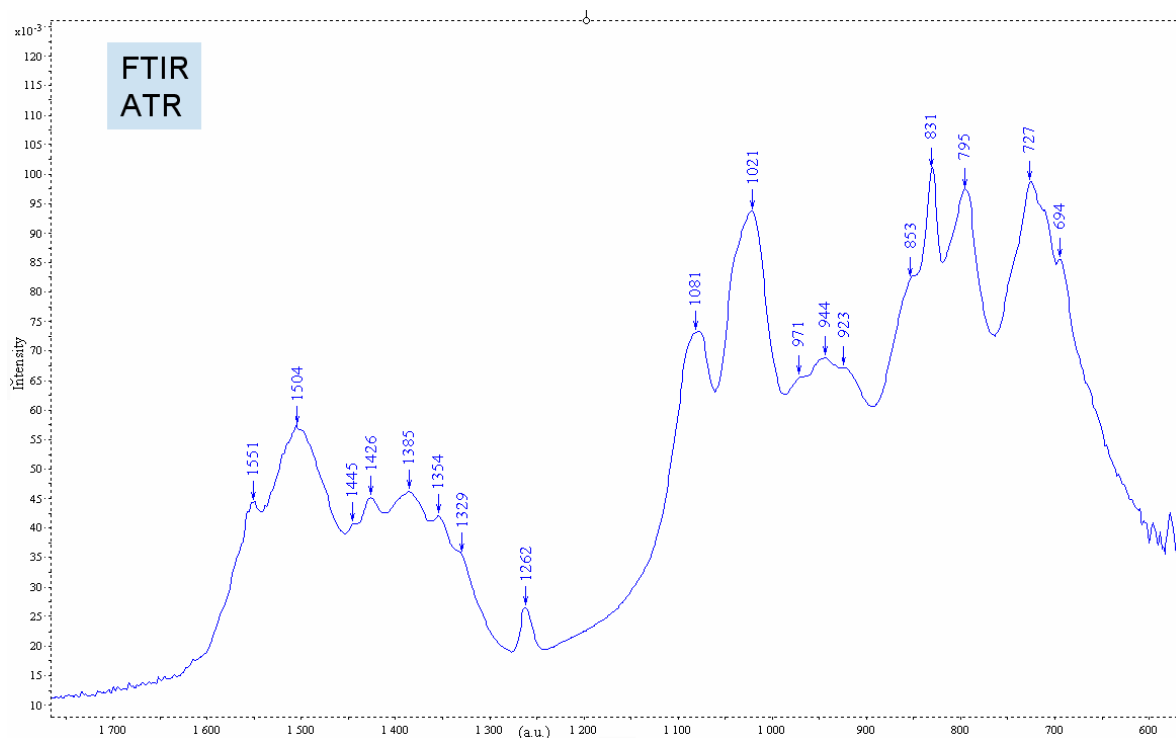


Abbildung 4.8 IR-Spektrum von Produkt ohne Elektrolytzusatz, zentrifugiert. Das Produkt enthält nach röntgenographischer Untersuchung $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁷ und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.⁷⁹ Dargestellt ist ein Wellenzahlenbereich von 1780 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} . Die beobachtbaren Banden sind in Tabelle 2 zugeordnet.

4.1.3.2 Entwicklung der Zinkcarbonat-Phasen unter Temperatureinwirkung

Um die Identifikation der gefundenen Karbonatphasen und deren thermische Entwicklung zu untersuchen wurden Thermoanalysen an der unter Raumtemperatur getrockneten, zentrifugierten Probe durchgeführt.

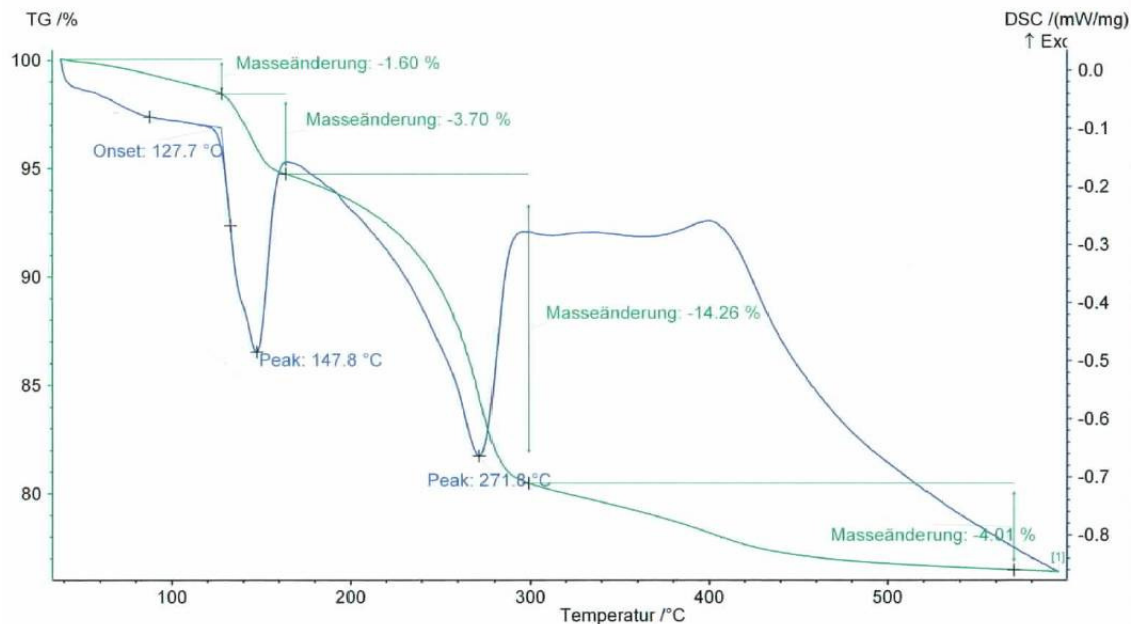


Abbildung 4.9 Thermoanalyse bis 600°C; Probe ohne Leitmittelzusatz, getrocknet bei 30°C. Die untersuchte Probe enthält nach XRD neben Zinkhydroxid Zinkkarbonat. Die TG-Messung ist in grün, die DSC-Messung in blau dargestellt.

Die Messung lässt sich in charakteristische Temperaturbereiche einteilen. Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 120°C lässt sich ein Masseverlust von knapp 2 % feststellen. Dieser ist erklärbar mit der Verdampfung von absorbiertem Wasser oder aber in Einklang mit dem von Li¹⁰⁰ beschriebenen Verlust von Hydratwasser. Dieser beschreibt den Masseverlust der von ihm untersuchten Karbonatverbindung in diesem Temperaturbereich mit dem Ablauf des Reaktionsschema (4.20), das einem theoretischen Masseverlust von 4,1 % beschreibt.



Der hier beobachtete Verlust von 1,6 % lässt also den Schluss zu, dass die gefundene Verbindung nur zu höchstens etwa 40 % aus der angesprochenen Zinkkarbonat Hydroxidhydrat Verbindung $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besteht.

Im Bereich zwischen 120°C und 160°C tritt nach der TG-Kurve ein Masseverlust von etwa 4 % auf. Dieser entspricht hauptsächlich dem Verlust von Wasser, was aus der Untersuchung im Kohlenstoffanalysator (Abbildung 9.3) ersichtlich wird. Der nach DSC von einer endothermen Reaktion ausgelöste Masseverlust wird verursacht von der im Produkt auftretenden Umwandlung der Hydroxidphasen $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Auf deren Umwandlung zu Zinkoxid wurde separat eingegangen (siehe Kapitel 4.1.2). Einem theoretischen Masseverlust von 18,1 % steht ein beobachteter Masseverlust von 3,7 % gegenüber. Dies lässt auf einem Hydroxidanteil der Probe von kleiner oder gleich 20 Prozent schließen.

Der Hauptmasseverlust des Produktes tritt mit 14,3 % im Temperaturbereich von 160°C bis 300°C auf. Dabei zeigt die Messung im Kohlenstoffanalysator in Abbildung 9.3 einen auf Kohlenstoff und Wasser zusammen bezogenen Kohlenstoffanteil von 20 % mit einem Peakmaximum bei etwa 250°C. Die beobachteten Reaktionstemperaturen stimmen mit den beobachteten Werten in der Literatur gut überein. Xingfu⁹⁵ beschreibt einen endothermen Peak bei einer Reaktionstemperatur von 265°C für die Hauptreaktion der Zersetzung von $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li¹⁰⁰ beschreibt diesen DSC-Peak bei einer Temperatur von 252°C und Kanari¹⁰¹ bei 248°C. Bitenc⁹⁹ beschreibt den Hauptpeak der DSC für die endotherme Zersetzung von $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bei einer Temperatur von 250°C. Es kommen nach der beschriebenen Literatur folgende Reaktionsgleichungen für den beobachteten Masseverlust in Frage. Für die Zersetzung der Zinkcarbonat Hydroxidhydrat Verbindung $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Gleichung (4.21) und der Verbindung Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ Gleichung (4.22).



Sowohl Wasser als auch CO_2 konnten im Gasstrom der Thermoanalyseeinheit durch IR-Messung nachgewiesen werden. Das Intensitätsmaximum lag bei einer Temperatur von 270°C. Die antisymmetrische Streckschwingung von CO_2 liegt bei einer Wellenzahl im Bereich von 2300 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} .¹⁰³ In Abbildung 9.4 ist die IR-Messung über einen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600°C und einem Wellenzahlbereich zwischen 600 cm^{-1} und 4600 cm^{-1} dargestellt.

Der aus dem Kohlenstoffanalysator bestimmte Kohlenstoffanteil von etwa 20 % der flüchtigen Zersetzungsprodukte stimmt von der Größenordnung gut mit den theoretischen Werten aus den Reaktionsgleichungen überein. So müsste aus Gleichung (4.22) ein Kohlenstoffanteil an den flüchtigen Produkten von 17 % vorliegen (24/142).

Der theoretische Masseverlust durch die Temperung beträgt nach Gleichung (4.21) 22,2 % (eine Formeleinheit Wasser wurde schon unter 120°C abgespalten, das in der Gesamtrechnung noch hinzugerechnet werden müsste) und nach Gleichung (4.22) 25,84 %. Da jedoch nur ein Masseverlust von 14,2 % bzw. unter Hinzunahme der 4 % Masseverlust über 300°C gemessen wurde, kann die Probe höchstens zu 65 % bzw. 80 % aus der Verbindung $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und aus höchstens 55 % bzw. 70 % der Verbindung $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bestehen.

Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass eine signifikante Zersetzung dieser beiden Phasen erst im Temperaturbereich ab ca. 160°C abläuft. Dieser Wert wurde über Thermoanalyse bestimmt. Deshalb gilt es festzuhalten, dass das Bildungs- bzw. Zersetzungsverhalten in Lösung ein anderes ist, als im getrockneten Zustand. Diese Tatsache wurde während dieser Arbeit oftmals beobachtet. So führt beispielsweise eine Trocknung bei 100°C im Trockenschrank zu einem geringeren Zinkcarbonatgehalt als Zentrifugation und anschließende Trocknung bei Raumtemperatur bzw. Trocknung bei 30°C. Dies hat verschiedene Ursachen. Der Trocknungsvorgang bei 100°C ist so angelegt, dass dieser 24 h dauert. Nach dieser ist das Endprodukt nicht mehr in wässriger Phase und die beschriebenen Reaktionen (4.17) bis (4.19) kommen zum Erliegen. Auch schon während der Trocknung liegt die Elektrolyttemperatur um etwa 100°C, so dass eine geringere Gaslöslichkeit vorhanden ist. Kommt es gar zum Kochen des Elektrolyten, wird gelöstes Gas noch stärker entfernt und dessen Gehalt zusätzlich vermindert. Des Weiteren liegt der Reaktionsfluss der Zinkionen im Bereich des Zinkoxids, d.h. (4.12) und (4.13) laufen gegenüber der Reaktion (4.16) bevorzugt ab.

4.1.4 Schichthydroxidstrukturen – Layered Hydroxides

4.1.4.1 Monocarbonsäuren als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser - Essigsäure und Propionsäure

4.1.4.1.1 Prozesse in Lösung - Phasenidentifikation

Neben den in den vorherigen Kapiteln besprochenen Verbindungen des Zinkoxids, der Zinkhydroxide und Zinkcarbonate sind bei Betrachtung der im experimentellen Teil dargestellten Diffraktogramme weitere, nicht zu diesen Verbindungen gehörende, Beugungsreflexe zu beobachten. Diese treten jedoch ausschließlich für Proben, die bei 30°C getrocknet wurden auf (siehe Abbildung 3.11, Abbildung 3.12 und Abbildung 3.14 für Synthesen mit Essigsäure als Elektrolytzusatz und Abbildung 3.20 für Propionsäure als Elektrolytzusatz). Für abzentrifugierte bzw. bei 100°C getrockneten Proben konnten diese Reflexe nicht nachgewiesen werden. Neben dem ausschließlichen Auftreten bei diesem Trocknungsparameter ist das Vorhandensein eines Peaks bei einem 2 θ -Winkel von etwa 6,5° (mit y bezeichnet) in den genannten Diffraktogrammen bzw. dessen Fehlen bemerkenswert. Das Auftreten dieses Peaks

korreliert mit der verwendeten Syntheseatmosphäre. So ist der 6,5°-Peak mit Stickstoffspülung und damit unter Stickstoffatmosphäre besonders stark, wird unter Luftatmosphäre ohne Luftspülung schwächer und verschwindet mit Luftspülung der Synthese gänzlich. Diese Beschreibung gilt für Synthesen bei einer Synthesetemperatur von 3°C sowie von 30°C, eine Synthesetemperatur von 50°C bewirkt das Nicht-Auftreten des 6,5°-Peak bei allen verwendeten Syntheseatmosphären. Bevor nun diese Abhängigkeiten näher diskutiert werden, soll kurz auf die entsprechende Phase eingegangen werden.

Bei der zu diesem 6,5°-Peak gehörenden Phase handelt es sich um ein bilamellares basisches Zinksalz (bilamellar basic zinc acetat)¹⁰⁴, das unter verschiedenen Namen bekannt ist (siehe unten) und zu der Gruppe der Schichthydroxide (Layered Hydroxides, LHs) gehört. Auf diese wurde in Kapitel 2.2 eingegangen. Nach Biswick⁹⁸ weist das genannte bilamellare basische Zinksalz die Struktur des Zink Hydroxid Nitrat ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) auf, dessen Kristallstruktur von Stählin¹⁰⁵ aufgeklärt wurde. Dieses besteht aus theoretisch unendlich ausgedehnten brucitartigen Schichten, in denen ein Viertel der oktaedrisch koordinierten Zinkatomplätze unbesetzt bleiben und auf jeder Seite der leeren Oktaederplätze Zinkatome tetraedrisch von Hydroxidgruppen koordiniert werden. Diese bilden die Basis des Tetraeders; Die Spitze des Tetraeders wird von einem Wassermolekül besetzt.^{98, 105}

Die Umstände des Auftretens dieser Phase bei den durchgeführten Synthesen lässt den Schluss zu, dass sowohl der Parameter Temperatur, als auch die verwendete Syntheseatmosphäre und die anschließenden Nachbehandlungsbedingungen einen wichtigen Einfluss auf die Bildung der Phase ausüben. So tritt bei einer Synthesetemperatur von 50°C, unabhängig von der Syntheseatmosphäre, kein bilamellares basisches Zinksalz auf, lediglich die oben erwähnten, in den Diffraktogrammen mit x markierten Reflexe sind zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist eine Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte in Richtung der mit x markierten Phase, die gegenüber dem angesprochenen bilamellaren basischen Zinksalz temperaturstabiler zu sein scheint und deshalb bei dieser höheren Temperatur von 50°C ohne Auftreten des bilamellares basisches Zinksalz zu beobachten ist. Die Tatsache, dass Luftspülung die Bildung der Phase des bilamellares basischen Zinksalzes gänzlich verhindert, weist auf eine mögliche Konkurrenz der beiden mit x und y bezeichneten Phasen hin. So fördert die Anwesenheit der Luft im Syntheseraum die vorwiegende Bildung der mit x bezeichneten Phase. Um einen vollständigen Ausschluss der Luft zu gewährleisten, wurden Versuche mit analogen Versuchsparametern unter Stickstoffspülung durchgeführt, die anschließend bei 30 °C unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre im Trockenschrank getrocknet wurden. Die erhaltenen Produkte wurden röntgenographisch untersucht und wiesen für die beiden Monocarbonsäuren Essigsäure und Propionsäure die gleichen Effekte auf.

Abbildung 4.10 zeigt die Diffraktogramme zweier mit Propionsäure bei 30°C synthetisierter Proben unter Variation der Trocknungsatmosphäre. Beide Proben weisen Anteile von ϵ -Zinkhydroxid und Zinkoxid auf und beinhalten, wie aus den vorherigen Beschreibungen wegen der vorherrschenden Syntheseatmosphäre Stickstoff zu erwarten, beide das angesprochene bilamellare basische Zinksalz. Die Verschiebung der Peaks im Vergleich zu der Phase mit eingebautem Acetat zu kleineren Winkeln hin soll an dieser Stelle lediglich Erwähnung finden und wird im weiteren Verlauf diskutiert. Die veränderte Peaklage ist durch die zusätzliche Methylengruppe der Propionsäure im Vergleich zu Essigsäure verursacht. Die unter Stickstoffatmosphäre getrocknete Probe (schwarze Linie) enthält im 2θ -Winkelbereich unter 20° einzig das bilamellare Zinksalz, die zusätzlichen Peaks bei etwa 4°, 8° und 12° fehlen gänzlich. Dies deutet eindeutig darauf hin, dass zur Entstehung der dieser Peaks zugehörigen Phase ein Luftkontakt während der Synthese bzw. des Trocknungsvorgangs erforderlich ist. Die Gründe dafür werden in der anschließenden Diskussion deutlich.

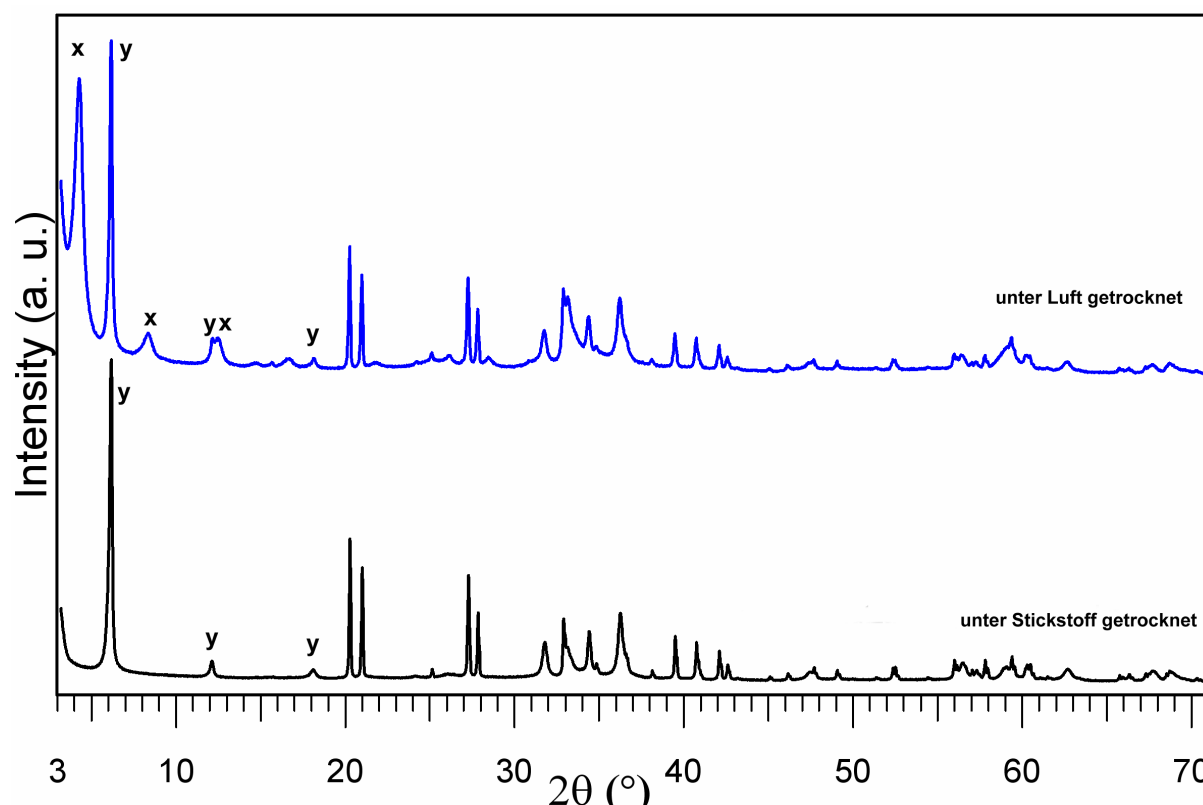


Abbildung 4.10 XRD zweier mit Propionsäure bei 30°C unter Stickstoffatmosphäre synthetisierter Proben. Beide Proben wurden bei 30°C im Trockenschrank unter Luftatmosphäre (blau dargestelltes Diffraktogramm, oben) bzw. Stickstoffatmosphäre (schwarz dargestelltes Diffraktogramm, unten) getrocknet und weisen in Bezug auf die Zusammensetzung vergleichbare Anteile von ϵ -Zinkhydroxid⁷⁶ und hexagonalem Zinkoxid⁷⁷ auf. Beide Proben weisen einen Anteil von bilamellarem basischem Zinksalz auf, dessen Hauptpeaks mit y bezeichnet sind. Die mit x bezeichnete Phase ist nur in der unter Luft getrockneten Probe nachzuweisen.

Zur weiteren Phasenidentifikation wurden an den beiden vorhergehend röntgenographisch untersuchten (Abbildung 4.10), mit Propionsäure synthetisierten und unter Stickstoff- bzw. Luftatmosphäre und 30°C getrockneten Proben IR-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Zur Diskussion der gefundenen Banden sind diese in Tabelle 3 und Tabelle 4 übersichtlich dargestellt. Neben der gefundenen Bandenlage sind in der Literatur gefundene Banden unter Angabe der Quelle und Art der lokalisierten Schwingung dargestellt. Tabelle 3 beschreibt die in beiden Proben gefundenen Banden, deren Synthese sich lediglich durch Verwendung der beiden Trocknungsatmosphären Luft und Stickstoff unterscheidet. Die gefundenen Peaks sind alle durch die Monocarbonsäure verursacht. Neben der Methylschwingung im Bereich der Wellenzahlen zwischen 1020 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} sind die beiden Schwingungen der Carboxygruppe besonders dominierend und aussagekräftig. So befinden sich die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxygruppe bei 1550 cm^{-1} und die korrespondierende, symmetrische Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 1400 cm^{-1} . Der Abstand dieser beiden Schwingungen $\Delta \nu_{a-s}$ lässt Aussagen bezüglich des Bindungstyps der Carboxygruppe zu. So gibt es für die Bindung zwischen Carboxygruppe und Metallatom neben dem ionischen Bindungstyp drei verschiedene Typen von Bindungen: einzahnig (unidentate), zweizahnig (bidentate) und brückend.¹⁰⁶ Im bidentate-Typ wechselwirkt ein Metallatom gleichmäßig mit den beiden Sauerstoffatomen der Carboxygruppe, im unidentate Typ wechselwirkt es hingegen nur mit einem Sauerstoffatom. Der brückende Bindungstyp stellt eine Wechselwirkung eines Metallatoms mit einem Sauerstoffatom der Carboxygruppe und einem weiteren Metallatom mit dem anderen Sauerstoffatom der Carboxygruppe dar.¹⁰⁶ Die verschiedenen Bindungstypen treten in folgender Reihenfolge der beschriebenen Bandenabstände auf: $\Delta \nu_{a-s}$ (unidentate) $>$ $\Delta \nu_{a-s}$ (ionic) $\sim \Delta \nu_{a-s}$ (brückend) $>$ $\Delta \nu_{a-s}$ (bidentate).¹⁰⁶ Unidentate Koordination kann Werten von $\Delta \nu_{a-s} > 200\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden, wohingegen ionische Bindungen die Größenordnung eines entsprechenden Salzes wie beispielsweise im konkreten Fall Natriumacetat mit 155 cm^{-1} liefern.⁹⁸ Somit kann wie von Biswick⁹⁸ beschrieben, auf eine ionische Bindung des Acetats (bzw. Propionats) mit der Schichtmatrix geschlossen werden, dessen Anbindung noch zusätzlich, analog der Verbindung $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit gleicher Struktur, über Wasserstoffbrückenbindungen stattfindet.

Insgesamt ist auf Grund der beobachteten und in Tabelle 3 beschriebenen Banden in beiden untersuchten Proben und deren Übereinstimmung mit den angegebenen Literaturwerten davon auszugehen, dass es sich tatsächlich um Spezies der Form $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ handelt, jedoch anstatt Acetat, Propionat enthalten ist. In der Literatur tragen diese Verbindungen mit Acetat in der Zwischenschicht je nach Autor folgende Namen: bilamellar basic zinc acetat¹⁰⁴, zinc hydroxy acetat⁹⁸, layered hydroxide zinc acetat¹⁰⁷, layered basic zinc acetate¹⁰⁸, zinc hydroxyl double salt (HDS)¹⁰⁹ oder acetate-intercalated layered hydroxy salts¹⁰³

um einige Beispiele zu nennen. In Kapitel 2.2 wurde ausgiebig auf die Strukturen der layered hydroxides und deren Besonderheiten eingegangen, weshalb an dieser Stelle dorthin verwiesen sei.

Tabelle 3 IR-Banden des mit Propionsäure synthetisierten, bei 30°C unter Stickstoff getrockneten Produktes. Dieses beinhaltet die mit y bezeichnete Phase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Bandenlage in cm^{-1}	Bandenlage Literatur in cm^{-1}	Literaturstelle	Art der lokalisierten Schwingung
1550	1542, 1552, 1558, 1560	98, 103, 104, 108	$\nu_{\text{as}} \text{C-O (COO}^-)$
1464	1460	103	$\delta \text{ C-H (Acetat auf ZnO)}$
1397	1390, 1398, 1411, 1419, 1420	98, 103, 104, 107, 108	$\nu_{\text{s}} \text{C-O (COO}^-)$
1370	1372	102	C-O
1082	1085	102	C-O
1026	1018, 1022-1044, 1030	98, 103, 104	$\delta \text{ C-H (CH}_3)$

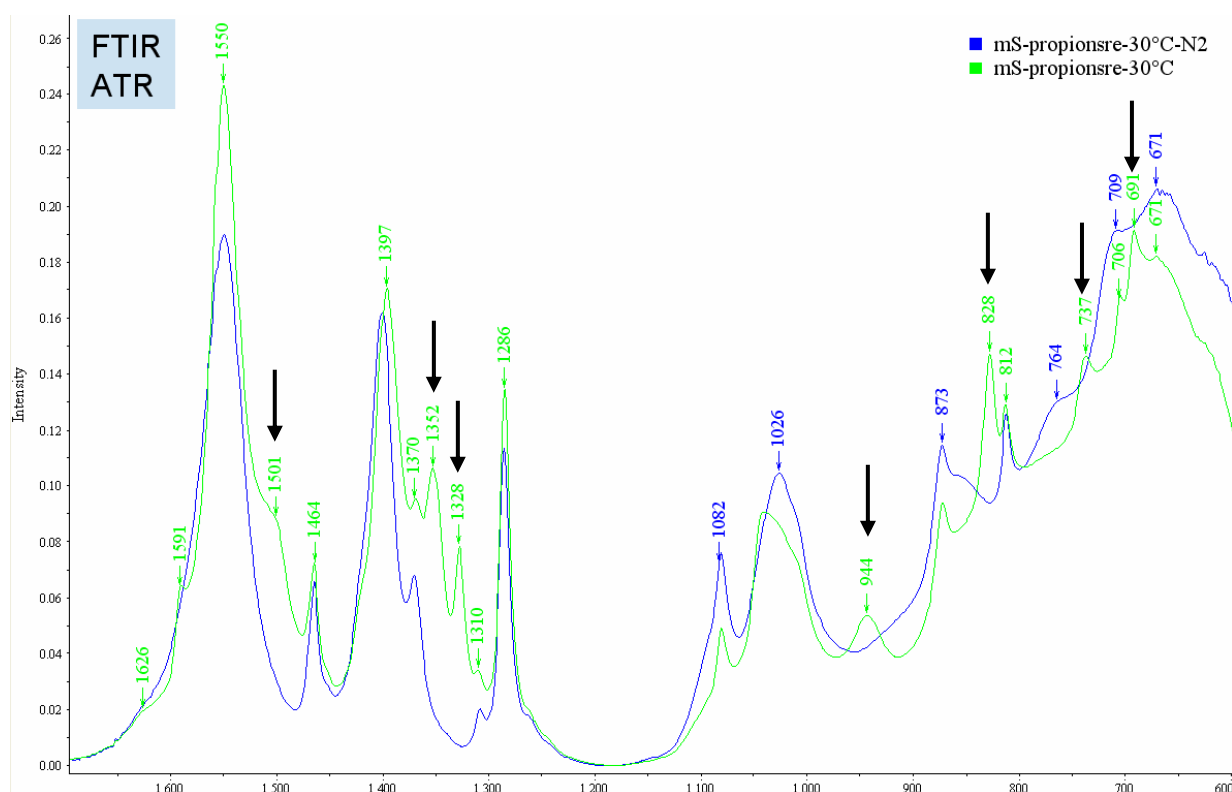


Abbildung 4.11 IR-Spektren zweier mit Propionsäure bei 30°C synthetisierter Proben; Trocknung 30°C. Das blau dargestellte Spektrum zeigt die unter Stickstoffatmosphäre, das grün dargestellte Spektrum die unter Luftatmosphäre getrocknete Probe. Die im grün dargestellten Spektrum zusätzlich auftretenden Peaks sind mit Pfeilen markiert und werden in Tabelle 4 beschrieben.

Neben den Gemeinsamkeiten beider Spektren, können jedoch auch Unterschiede festgestellt werden. Das unter Luftatmosphäre bei 30°C getrocknete Produkt weist zusätzlich zu den zuvor beschriebenen und in beiden Spektren gemeinsam auftretenden Banden noch weitere charakteristische Schwingungsmoden auf. Diese sind in Tabelle 4 dargestellt. Zusätzlich sind diese Banden zur besseren Vergleichbarkeit in Abbildung 4.11 an den entsprechenden Stellen mit eingezeichneten Pfeilen markiert.

Tabelle 4 IR-Banden des mit Propionsäure synthetisierten, bei 30°C und Luft getrockneten Produktes. Dieses beinhaltet die mit y bezeichnete Phase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, zusätzlich jedoch noch (siehe Abbildung 4.10) eine mit x bezeichnete Phase, deren Struktur als Modell in Abbildung 4.19 dargestellt ist.

Bandenlage in cm^{-1}	Bandenlage Literatur in cm^{-1}	Literaturstelle	Art der lokalisierten Schwingung
1501	1506, 1517, 1511, 1509	95, 99-101	$\nu_{\text{s},3} \text{CO}_3^{2-}$
1352	in Abbildung 4.8 auch vorhanden 1344	109	in Zn-HDS; keine Zuordnung
1328	in Abbildung 4.8 auch vorhanden 1336	98	$\delta \text{C-H}$
1028	1018	98	$\delta \text{O-H}$
944	950 in Zink Carbonat Hydroxid	101	freie -OH
828	828, 831, 835	37, 99-102	ν_2 Carbonat
737	737	101	ν_4 Carbonat
691	in Abbildung 4.8 auch vorhanden		keine Zuordnung

Die in der luftgetrockneten im Vergleich zu der stickstoffgetrockneten Probe zusätzlichen auftretenden Peaks sind in der in Tabelle 4 genannten Literatur zu finden. Es handelt sich dabei vorwiegend um Literatur zu den im Abschnitt 4.1.3 besprochen Zinkhydroxidcarbonaten. Die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten lässt den eindeutigen Schluss zu, dass es sich bei der in Abbildung 4.10 zusätzlich erkennbaren Phase x mit Peaks bei 2 θ -Winkeln von ca. 4°, 8° und 12° um eine carbonathaltige Phase handelt. Das Carbonat wird analog zu den Beschreibungen im Abschnitt 4.1.3 durch CO_2 -Aufnahme aus der Luft generiert. Diese These erklärt auch, warum die Bildung dieser Phase bei Synthesen und anschließender Trocknung unter Luftausschluss (in Stickstoffatmosphäre) unterbleibt und die entsprechenden Peaks für diese Proben nicht nachzuweisen sind. Um diese These zu stützen wurden von beiden obenstehend diskutierten Proben Festkörper ^{13}C -NMR-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

In der Datenbank SDBS¹¹⁰ sind für Propionsäure Peaks bei 8,89 ppm, 27,63 ppm und 181,46 ppm aufgeführt. Die gefundenen Werte beider Proben von 8,29 ppm und 10,71 ppm bzw. 10,02 ppm und 182,83 ppm stimmen mit den Werten aus der Datenbank für das C-Atom der Carboxygruppe (181,46 ppm) und das C-Atom der Methylgruppe (8,89 ppm) recht gut überein, der Peak für das C-Atom der Methylengruppe (27,63 ppm) fehlt jedoch in beiden Proben gänzlich. Vergleicht man beide Spektren miteinander, fällt der zusätzliche Peak der in Luftatmosphäre getrockneten Probe bei einer chemischen Verschiebung von 162,44 ppm sowie die Aufspaltung des Peaks bei 10,62 ppm in zwei Peaks bei 8,29 ppm und 10,71 ppm auf. Letztgenannte Tatsache deutet auf eine veränderte Anbindung des Propionats hin, der Peak bei 162,44 ppm lässt auf Anwesenheit von Carbonat im Produkt schließen.

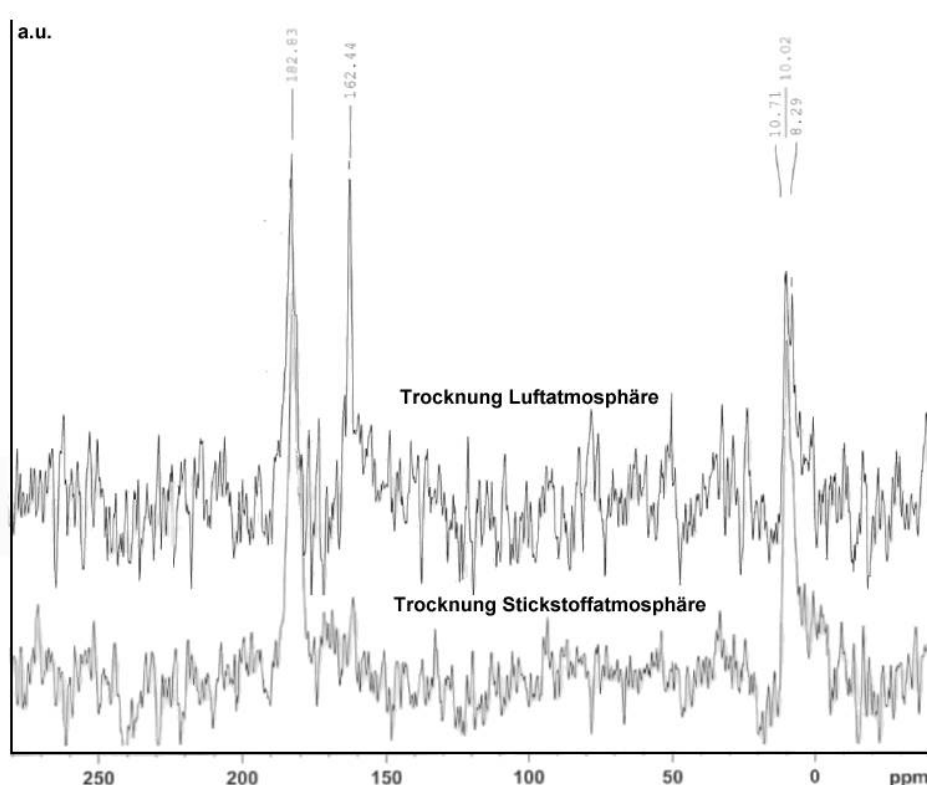


Abbildung 4.12 NMR-Spektren zur Untersuchung der Auswirkungen der verwendeten Trocknungsatmosphären Luft und Stickstoff. Das obere Spektrum zeigt eine unter Luftatmosphäre, das untere Spektrum eine unter Stickstoffatmosphäre getrocknete Probe. Die abgebildeten NMR-Spektren unterscheiden sich hauptsächlich durch das Auftreten des Peaks bei 162,44 ppm in der an Luftatmosphäre getrockneten Probe, der auf die Anwesenheit von Carbonat schließen lässt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der IR-spektroskopischen (Abbildung 4.11) und der röntgenographischen (Abbildung 4.10) Untersuchung mit der dort für diese Probe auftretenden und mit „x“ bezeichneten Phase (XRD), die Carbonatbanden (IR) aufweist.

So beschreibt Papenguth¹¹¹ für verschiedene Alkali-Carbonate Werte im Bereich zwischen 167 ppm und 170 ppm. Diese Tatsache ist neben den IR-Messungen ein weiterer Anhaltspunkt, dass die in Abbildung 4.10 und im experimentellen Teil dargestellten Diffraktogramme

mit Peaks im für diese Phase relevanten Winkelbereich eine carbonathaltige Phase enthalten. Zur weiteren Untersuchung wurden temperaturabhängige Untersuchungen der angesprochenen Phasen durchgeführt. So sollte ein zusätzlicher Einbau von Carbonat in die Zwischenschichten zu einem veränderten Zersetzungsverhalten führen und somit auch Auswirkungen auf die Zersetzungstemperatur haben. Diese Werte können dann sowohl mit den entsprechenden charakteristischen Werten von den in Kapitel 4.1.3 diskutierten Zinkcarbonaten als auch den Werten der bilamellaren basischen Zinksalze verglichen werden. Da sowohl die Schichtsysteme mit Essigsäure als Elektrolytzusatz als auch mit Propionsäure analoge Entwicklungen aufwiesen, werden beide gemeinsam diskutiert.

4.1.4.1.2 Entwicklung der Schichthydroxid-Phasen unter Temperatureinwirkung

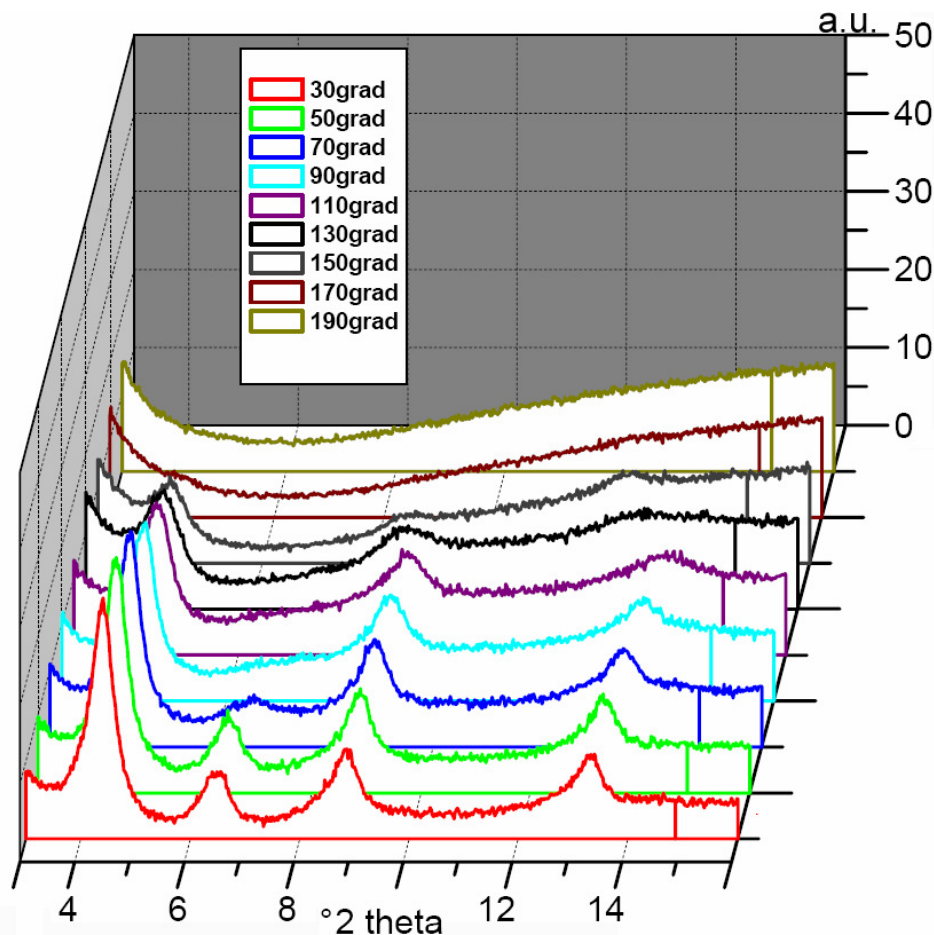


Abbildung 4.13 Thermische Entwicklung der Röntgenbeugungsreflexe der gefundenen Schichtsysteme des bilamellaren basischen Zinkacetats $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und des entsprechenden carbonathaltigen Derivates. Der bei einem 2θ -Winkel von etwa $6,5^\circ$ zu beobachtende Peak schwächt sich ab einer Temperatur von 70°C in seiner Intensität ab bis er schließlich bei 130°C nicht mehr zu beobachten ist. Dieser Peak ist der (001)-Richtung des bilamellaren basischen Zinkacetats zuzuordnen. Die Peaks bei den 2θ -Winkeln von $4,5^\circ$, 9° und $13,5^\circ$ gehören zum carbonathaltigen Acetat-Schichtsystem, dessen Modell in Abbildung 4.19 vorgestellt wird.

Um eine Vorstellung von der Phasenumwandlung zu erhalten wurde eine unter Luftatmosphäre bei 30°C synthetisierte und anschließend unter Luftatmosphäre bei 30°C getrocknete Probe mit Essigsäure als Elektrolytzusatz nach dem in Kapitel 3.3.8 dargestellten Schema temperaturbehandelt. Die erhaltenen Produkte der gewählten Temperaturen wurden anschließend röntgenographisch untersucht. Die so erhaltenen Diffraktogramme sind in dem für die zu besprechenden Schichtsysteme charakteristischen 2θ -Winkelbereich zwischen 3° und 16° in Abbildung 4.13 dargestellt. Zur Ansicht eines größeren Winkelbereiches und der dort ersichtlichen Entwicklungen der weiteren Phasen sei auf Abbildung 9.6 im Anhang verwiesen.

Das mit einer Temperatur von 30°C behandelte Produkt (rote Kurve) in Abbildung 4.13 zeigt 4 deutlich erkennbare Reflexe bei den 2θ -Winkeln von etwa 4,5°, 6,5°, 9° und 13,5°. Die Erhöhung der Temperatur führt ab 70°C zu einer Abschwächung der Intensität des 6,5°-Beugungsreflexes, der bis zu einer Temperatur von 130°C nicht mehr als Reflex zu erkennen ist. Die drei anderen Beugungsreflexe hingegen bleiben bis zu einer Temperatur von 150°C deutlich zu erkennen. Die Peaklage der einzelnen Reflexe hingegen ändert sich nur marginal zu etwas kleineren Winkeln hin.

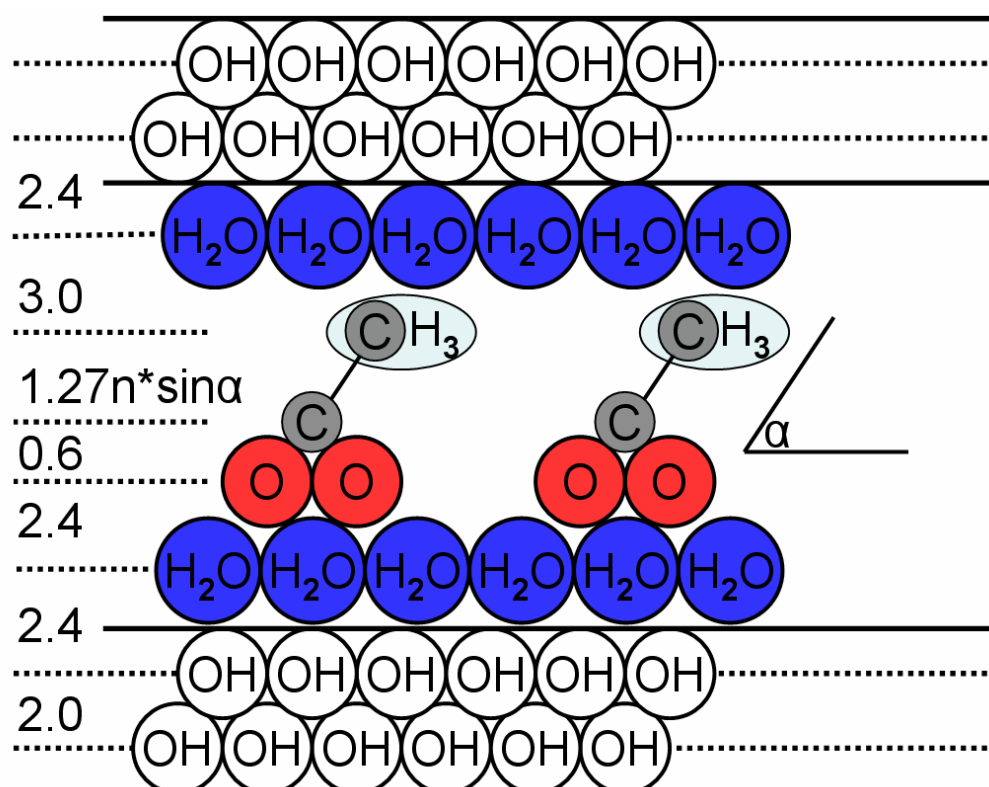


Abbildung 4.14 Modell der Anordnung von Monocarbonsäuren in den Zinkhydroxid-Zwischenschichten. Mit diesem Modell erhält man für das bilamellare basische Zinkacetat einen Schichtabstand von 13,8 Å und für das entsprechende Propionat 14,8 Å. Der eingezeichnete Winkel α bezeichnet den Inklinationswinkel der Carbonsäure, n steht für die Länge der eingebauten Alkylkette abzüglich 1, d.h. für Acetat bzw. Propionat sind $n = 1$ bzw. $n = 2$.

Die unterschiedliche Temperatursensitivität der zu beobachtenden Reflexe weist eindeutig darauf hin, dass diese zwei verschiedenen Phasen zugehörig sind. Der Beugungsreflex bei etwa $6,5^\circ$ ist wie schon angesprochen dem bilamellaren basischen Zinksalz (hier Zinkacetat) zuzuordnen. Der gefundene Peak ist der (001)-Richtung zugeordnet^{107, 108} und entspricht einem Netzebenenabstand von 1,37 nm. Dieser Wert variiert je nach Syntheseparameter etwas, liegt jedoch immer im Bereich zwischen 1,37 nm bis 1,41 nm. Kandare¹⁰³ findet einen Wert von 1,36 nm; Es wird jedoch auch von 1,468 nm,¹⁰⁷ 1,38 nm,¹¹² 1,34 nm,⁴³ 1,33 nm¹⁰⁴ und 1,325 nm¹⁰⁸ berichtet.

Abbildung 4.14 zeigt ein Modell für eine mögliche Anordnung der Monocarbonsäuren in den Zinkhydroxid-Zwischenschichten. Die eingezeichneten Molekülabstände sind in Å angegeben, α bezeichnet den Inklinationwinkel der Carbonsäure und wird analog zu König¹¹³ als 64° angenommen. Molekülabstände sind von König¹¹³ und Meyn^{40, 114} übernommen.

Mit dem in Abbildung 4.14 angenommenen Aufbau des zu untersuchenden Schichtsystems und der dort angegebenen Atom- und Molekülabstände erhält man für das bilamellare basische Zinkacetat einen Schichtabstand von 13,8 Å und für das entsprechende Propionat 14,8 Å. Diese Werte stimmen gut mit den gefundenen Werten von 13,7 Å bis 14,1 Å für Acetat (Essigsäure als Elektrolytzusatz) und 14,7 Å für Propionat (Propionsäure als Elektrolytzusatz) überein – die Propionsäure enthält gegenüber der Essigsäure zusätzlich eine Methylengruppe, was die Längenzunahme erklärt. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei dem hier vorgeschlagenen Modell nur um eine mögliche Anordnung der Moleküle in den Zwischenschichten handelt. Der aus den IR-Daten gefundene Bindungstyp der ionischen Bindung der Monocarbonsäure in der Zwischenschicht lässt außerdem eine große Mobilität der Moleküle zu, was durchaus zu Umordnungen führen kann. Diese Tatsache ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der Grund für die geringe Thermostabilität der Verbindung (vgl. Abbildung 4.13) und führt auch dazu, dass diese Phase durch Wasser ausgewaschen werden kann. Dies wird durch Auffüllen der Probe mit deionisiertem Wasser, einstündigem Rühren, anschließendem Dekantieren und Eintrocknung der so erhaltenen Probe bei Raumtemperatur erreicht und ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

Die unterschiedliche Wasserlöslichkeit des bilamellaren basischen Zinkacetats und der zusätzlich zu beobachtenden Peaks im 2θ -Winkelbereich kleiner 15° ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen zweier voneinander unabhängiger Phasen. Um die Identifikation der weiteren Phase zu ermöglichen (diese wird weder in der röntgenographischen Datenbank,⁷³ noch in der Literatur erklärt), wurden thermoanalytische Messungen (TG, DSC) an den obenstehend schon durch IR-Messungen untersuchten Proben mit Propionsäure als Elektrolytzusatz durchgeführt.

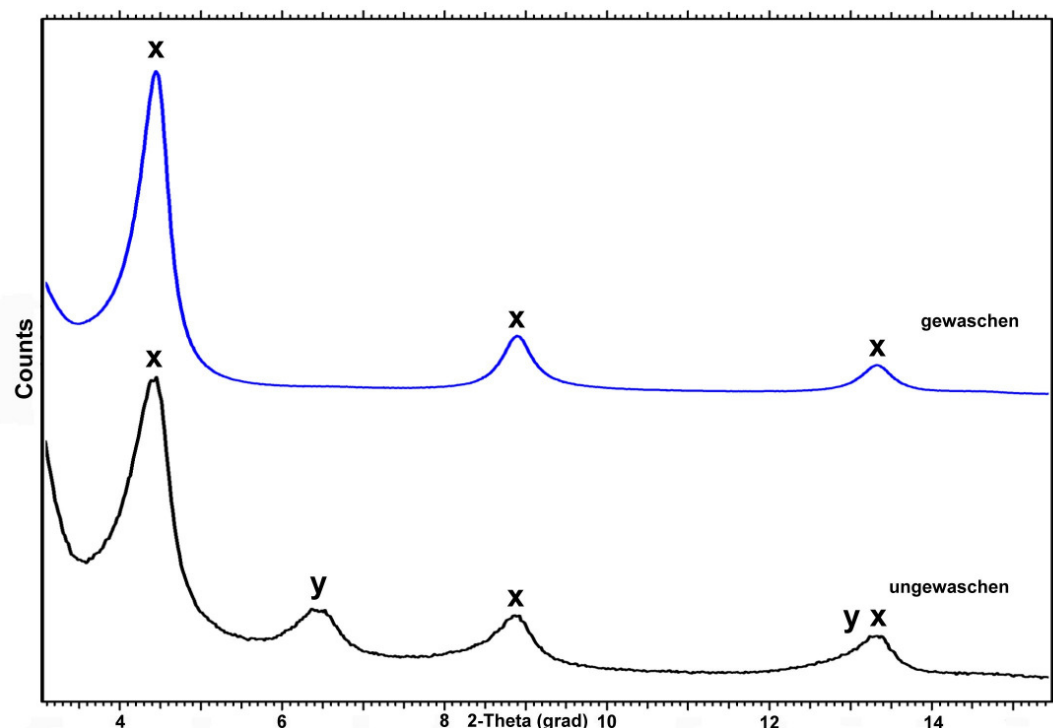


Abbildung 4.15 Bilamellares basisches Zinkacetat enthaltende Probe vor (unten) und nach (oben) dem Auswaschen mit deionisiertem Wasser. Die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der beiden mit „x“ und „y“ bezeichneten Phasen wird in dieser röntgenographischen Untersuchung deutlich. Die gewaschene Probe ist frei von der mit „y“ bezeichneten Phase des bilamellaren basischen Zinkacetats. Die mit „x“ bezeichnete carbonathaltige Phase bleibt vom Waschschrift unverändert.

Abbildung 4.16 zeigt die bis zu einer Temperatur von 500°C durchgeführte Thermoanalyse einer bilamellaren basischen Zinkpropionat enthaltenden Probe. Diese wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht (Abbildung 4.10, schwarz dargestelltes Diffraktogramm). Es enthält neben dem vorhergehend besprochenen bilamellaren basischen Zinksalz, ϵ -Zinkhydroxid und Zinkoxid und wurde unter Stickstoffatmosphäre synthetisiert und getrocknet (bei 30°C). Da das Produkt zwei thermoanalytisch nachweisbare Phasen enthält (Zinkoxid ist in dem relevanten Temperaturbereich inert), müssen diese nebeneinander diskutiert werden. Die unter Temperatureinwirkung stattfindende Entwicklung der Zinkhydroxidphase wurde in Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.4 behandelt. Dort trat ein endothermer Peak mit gleichzeitig beobachtbarer Wasserabspaltung bei einer Temperatur von 130°C auf. Dieser Prozess ist in Abbildung 4.16 ebenfalls zu beobachten. So ist in der DSC-Messkurve ein endothermer Peak bei einer Temperatur von 137°C mit gleichzeitig im MS beobachtbarem Wasseraustrag und einem einhergehenden durch TG nachgewiesenen Masseverlust von 5 % festzustellen. Unter der Annahme, dass sich der zu beobachtende Masseverlust von 5 % vollständig der Umwandlung des Zinkhydroxids zu Zinkoxid mit einem theoretischen Masseverlust von 18,1 % zuordnen lässt, kommt man zu dem Ergebnis dass die untersuchte Probe zu etwa 28 % aus Zinkhydroxid besteht. Unter dieser Annahme bliebe ein Masseverlust von

23 % (28 % Gesamtmasseverlust - 5 % Hydroxidumwandlung), welcher der außer dem Zinkhydroxid in der Probe enthaltenen Phase des bilamellaren basischen Zinksalzes und dessen Zersetzung zugeordnet werden kann.

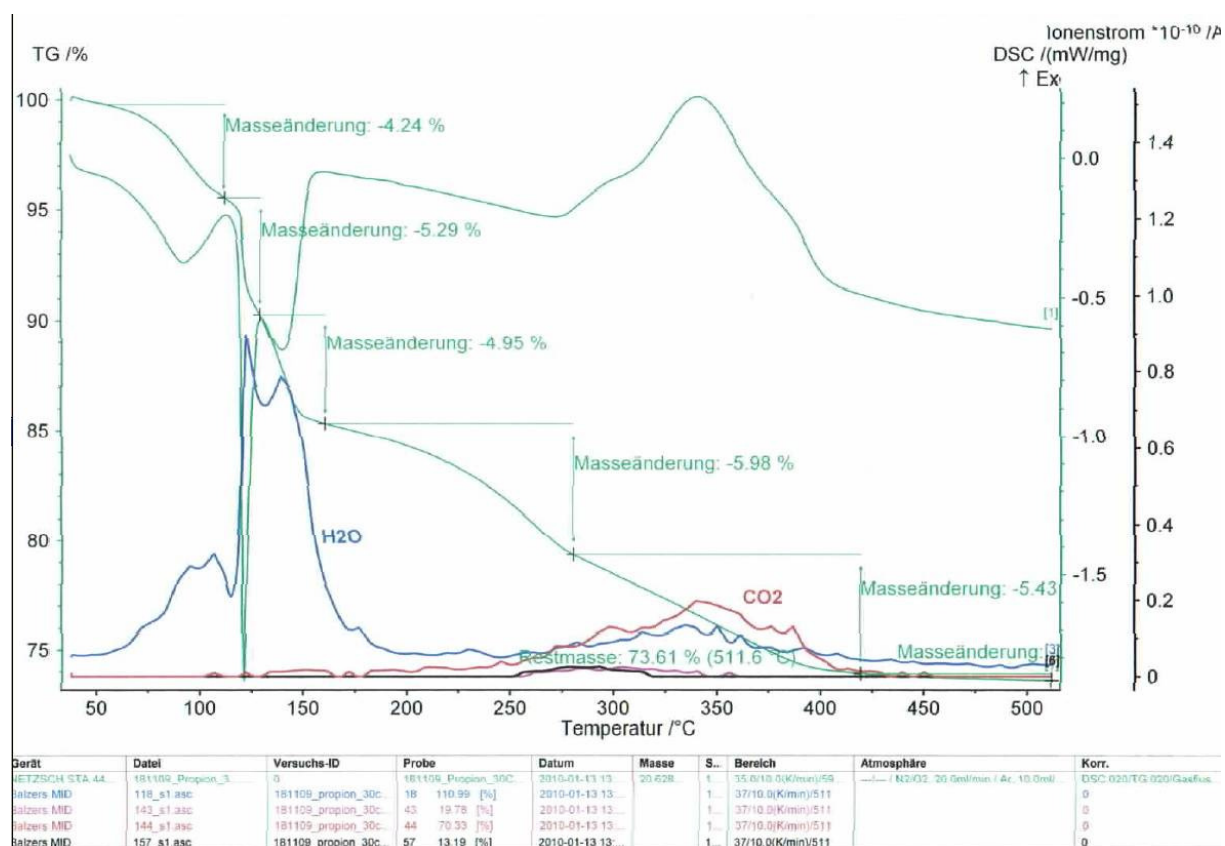


Abbildung 4.16 Thermoanalyse bis 500°C des mit Propionsäure unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten und bei 30°C in Stickstoffatmosphäre getrockneten Produktes. Dieses enthält nach XRD-Untersuchung (Abbildung 4.10) ausschließlich die dort mit „y“ bezeichnete Phase des bilamellaren basischen Zinksalzes (hier: Propionat) sowie ϵ -Zinkhydroxid und Zinkoxid. Die TG-Messung ist in grün, die DSC-Messung in blau dargestellt. In rot und blau sind die jeweils nachgewiesenen Ionenströme von Kohlendioxid und Wasser eingezeichnet.

Die thermische Entwicklung dieser Phase läuft in verschiedenen Teilschritten ab. So zeigt die DSC-Kurve endotherme Peaks in den Temperaturbereichen von etwa 60°C bis 110°C mit einem Maximum bei 75°C, einen sehr definierten Peak bei 123°C und einen sehr breiten Peak im Temperaturbereich zwischen etwa 200°C bis 280°C. Des Weiteren ist in der DSC-Kurve ein exothermer Peak mit einem Maximum bei 338°C zu beobachten. Dieser geht einher mit einem Masseverlust von etwa 5 % und gleichzeitigem, im MS nachgewiesenen Ausstrag von CO_2 . Diese exotherme Reaktion mit zugehörigem Masseverlust in diesem Temperaturbereich, der sich im Gasstrom hauptsächlich Wasser und Kohlendioxid zuordnen lässt, wurde in allen durchgeführten Versuchen und Monocarbonsäure enthaltenden Proben nachgewiesen. In der Literatur finden sich ähnliche Beschreibungen. So berichtet Kawai¹¹² eben-

falls einen exothermen Peak bei etwa 360°C, der einer stattfindenden Zersetzung von Zinkacetat entspricht. Hosono¹¹⁵ und Poul¹⁰⁷ finden entsprechende exotherme Peaks bei 340°C bzw. 330°C und 350°C.

Die genannten Autoren finden ebenfalls die endothermen Peaks im Bereich von 70°C¹¹⁵ bzw. 90°C¹⁰⁷ und 122°C¹¹⁵ bzw. 121°C¹⁰⁷, die für den ersten Peak einem Verlust von eingebauten bzw. adsorbiertem Wasser und für den zweiten Peak mit Abgabe von Wasser resultierend aus den Zwischenschichten beschreiben. Der weitere Bereich des Masseverlustes wird ebenfalls zwischen 250°C und 300°C¹⁰⁷ bzw. zwischen zusammenfassend 130°C und 350°C¹¹⁵ und Peak bei 215° beschrieben und mit der Zersetzung bzw. Verbrennung (für den höheren Temperaturbereich dem beschriebenen exothermen Peak entsprechend) erklärt. Dort tritt bei beiden Autoren die größte prozentuale Massenabnahme auf.

Die Umwandlung des bilamellaren basischen Zinkpropionats (Acetat analog) lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung zusammenfassen:



Diese Reaktion verursacht einen bei der Umwandlung durch flüchtige Anteile verursachten theoretischen Masseverlust von 36,9 % und stimmt unter Berücksichtigung der Unsicherheiten wegen der mehrphasigen Zusammensetzung gut mit dem durch die Messungen bestimmten Wert von 32 % überein. Diesen Wert erhält man unter Verwendung der oben gemachten Annahme eines Anteils von 72 % bilamellaren basischen Zinkpropionats, der eine Gesamtmassenabnahme von 23 % verursacht. Messungen an Produkten mit darin enthaltenem bilamellarem basischem Zinkacetat ergaben gleiche Kurvenverläufe. Im Anhang ist eine thermoanalytische Messung einer diese Phase enthaltenden Probe dargestellt.

Zum direkten Vergleich des bilamellaren basischen Zinkpropionats mit der wie beschrieben nicht wasserlöslichen, nach IR- und NMR-Messungen carbonathaltigen und nach temperaturabhängigem XRD temperaturstabileren Schichtphase wurde diese ebenfalls thermoanalytisch untersucht. Abbildung 4.17 zeigt die bis zu einer Temperatur von 600°C durchgeführte Thermoanalyse des in Abbildung 4.10, blau eingezeichnete Kurve röntgenographisch untersuchten Produktes. Dieses enthält neben bilamellarem basischen Zinkpropionat, eine in dieser Form in der Literatur noch nicht beschriebenen Phase. Der Verlauf der Messkurven ist im Vergleich mit Abbildung 4.16 genau gleich, bis auf einen zusätzlichen endothermen Peak mit einem Maximum bei einer Temperatur von 179°C. Diese Reaktion wird begleitet von einem im angeschlossenen Massenspektrometer nachweisbaren Gasfluss von CO₂ und Wasser.

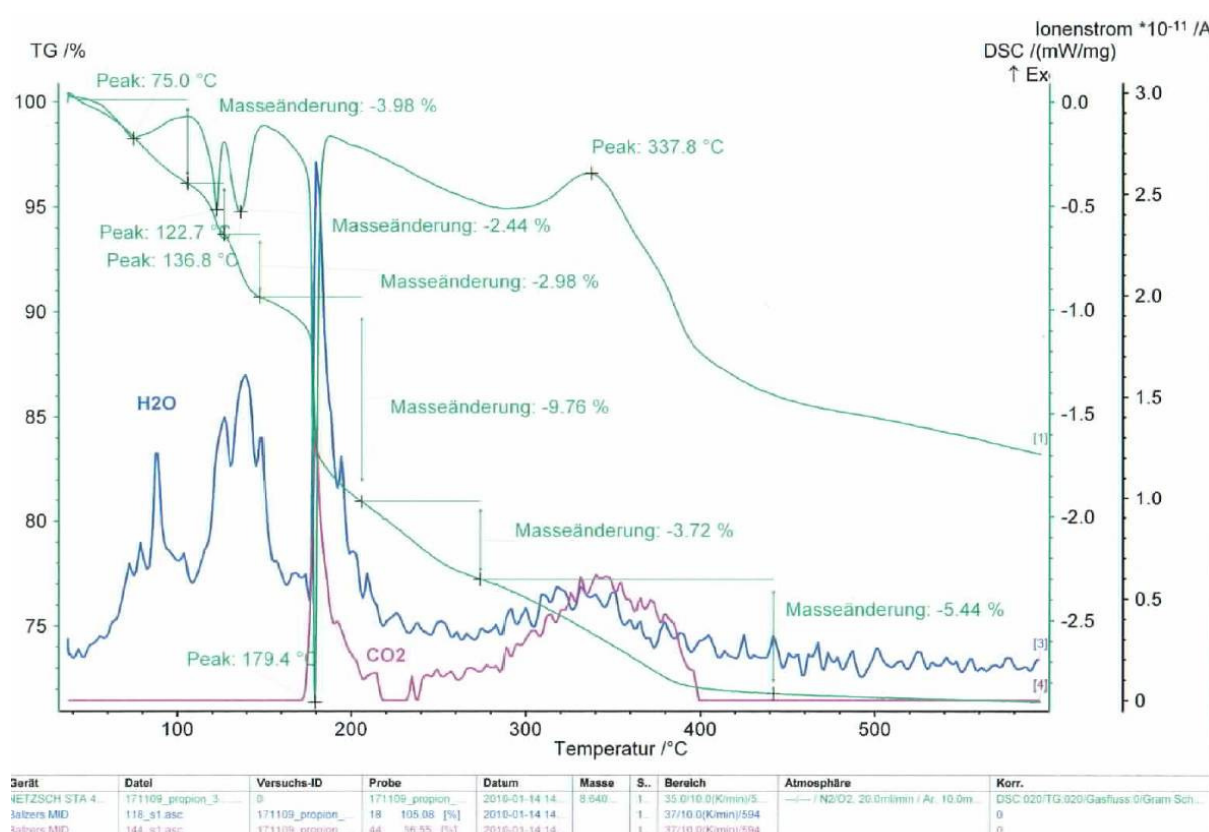


Abbildung 4.17 Thermoanalyse bis 600°C des mit Propionsäure unter Stickstoffatmosphäre synthetisierten und bei 30°C in Luftatmosphäre getrockneten Produktes. Dieses enthält nach XRD-Untersuchung (Abbildung 4.10) neben der dort mit „y“ bezeichnete Phase des bilamellaren basischen Zinksalzes (hier: Propionat), eine dort mit „x“ bezeichnete carbonathaltige Schichtphase, sowie ε-Zinkhydroxid und Zinkoxid. Die TG-Messung ist in grün, die DSC-Messung in blau dargestellt. In violett und blau sind die jeweils nachgewiesenen Ionenströme von Kohlendioxid und Wasser eingezeichnet.

Der Masseverlust im Temperaturbereich zwischen 150°C und 200°C liegt bei etwa 10 % im Vergleich zu einem Gesamtmasseverlust über den Temperaturbereich bis 600°C von 28 %. Analog zur obigen Beschreibung kann dem endothermen Peak bei einer Temperatur von 137°C die Umwandlung von Zinkhydroxid in Zinkoxid mit einer theoretischen Masseabnahme von 18,1% zugeordnet werden. Aus dem gemessenen Masseverlust von 3 % für den relevanten Temperaturbereich zwischen 130°C bis 150°C kann auf einen Hydroxidanteil des Ausgangsproduktes von etwa 17 % geschlossen werden. Von den verbleibenden 25 % Masseverlust können mindestens 10 Prozentpunkte der gegenüber des bilamellaren basischen Zinksalzes temperaturstabileren, carbonathaltigen Schichtphase zugeordnet werden. Da diese jedoch ebenfalls mit hoher Wahrscheinlichkeit Monocarbonsäure in den Zwischenschichten enthält und diese Säure teilweise erst im Temperaturbereich über 250°C zersetzt wird bzw. verbrennt, kann keine eindeutige Phasenzusammensetzung angegeben werden.

Zur weiteren Untersuchung des Kristallitaufbaus wurden die Röntgenbeugungsreflexe verschiedener Proben im 2θ -Winkelbereich unter 15° ausgewertet. Dabei kann man sich insbesondere die Änderung der Moleküllänge von Propionsäure im Vergleich zu Essigsäure um etwa $1 \text{ \AA}$ für die Modellbildung zu Nutze machen. Wäre in der neu gefundenen, wasserunlöslichen und carbonathaltigen Schichtstruktur keine Monocarbonsäure analog zum Modell in Abbildung 4.14 eingebaut, so wäre keine Änderung des Schichtabstandes beim Vergleich von Proben mit Acetat bzw. Propionat in der Zwischenschicht feststellbar.

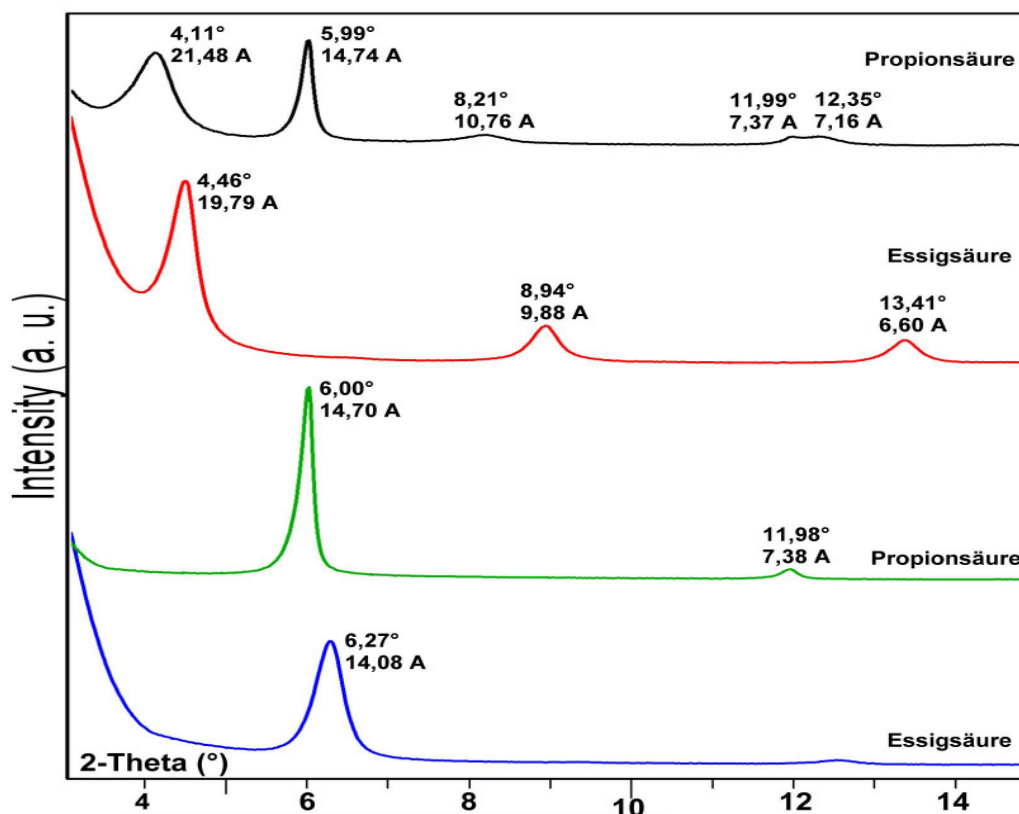


Abbildung 4.18 XRD: Vergleich der beiden Monocarbonsäure-Schichtsysteme. Die beiden unteren Diffraktogramme zeigen unter Luftausschluss synthetisierten und getrockneten Proben. Diese enthalten einzig bilamellares basisches Zinkacetat (blau eingezeichnetes Diffraktogramm) bzw. bilamellares basisches Zinkpropionat (grün eingezeichnetes Diffraktogramm). Die Verschiebung der Peaks des Zinkpropionats zu kleineren 2θ -Winkeln hin wird durch die zusätzliche Methylenkette im Propionmolekül und der damit verbundenen Erhöhung der Schichtabstände verursacht. Die zu den oberen beiden Diffraktogrammen gehörenden Proben sind beide an Luftatmosphäre bei 30°C getrocknet, die mit Essigsäure ist unter Luftatmosphäre, die mit Propionsäure als Elektrolytzusatz ist unter Stickstoffatmosphäre synthetisiert. Hier ist ebenfalls die Winkelverschiebung der Peaks im Vergleich zwischen Essigsäure und Propionsäure in der Zwischenschicht feststellbar. Über die Wahl der Versuchsparameter Temperatur, Synthese- und Versuchsatmosphäre ist es möglich die im Produkt auftretenden Schichtsysteme zu steuern.

Abbildung 4.18 zeigt einen Vergleich der beiden Monocarbonsäure-Schichtsysteme. Die beiden unteren Diffraktogramme zeigen reinphasiges bilamellares basisches Zinkpropionat bzw.

-acetat ohne die zusätzliche vorhergehend beschriebene carbonathaltige Phase. Es sind jeweils im Einvernehmen mit der Literatur^{108,37} für den jeweils kleinsten Wert von 2θ der Schichtebenenabstand in c-Richtung und die darauf folgenden Werte die entsprechenden harmonischen Vielfachen zu beobachten. Da als Grundlage für die Gitterstruktur die in Abschnitt 2.2 beschriebenen layered hydroxides dienen und die entsprechenden Anionen senkrecht zur c-Ebene eingebaut sind, werden die Reflexe entsprechend mit (001), (002) usw. indiziert. Vergleicht man die Peaklage der beiden unteren Kurven miteinander, fällt eine Peakverschiebung für die Propionsäure zu kleineren Winkeln hin auf, die einem gegenüber der Essigsäure um 0,7 Å bis 1 Å erhöhten Schichtabstand entsprechen (der Schichtebenenabstand variiert teilweise um bis zu 0,3 Å). Diese Vergrößerung des Schichtabstandes ist wie vorhergehend besprochen der zusätzlichen Methylengruppe zuzuschreiben, die eine Länge von 1,19 Å aufweist.¹¹⁴ Mit dem entsprechenden Inklinationswinkel der Säure in der Zwischenschicht ist somit die beobachtbare Winkelverschiebung erklärbar.

Die oberen beiden Diffraktogramme der Abbildung 4.18 zeigen jeweils drei Ordnungen der unter Luftatmosphäre entstehenden, carbonathaltigen und gegenüber dem bilamellaren basischen Zinksalz temperaturstabileren Phase. Diese Phase soll fortan als layered carbon double hydroxide salt (acetate, propionate) – LCDHS bezeichnet werden. Das schwarze Diffraktogramm enthält außerdem Peaks (1. und 2. Ordnung) bilamellaren basischen Zinkpropionats. Die entsprechenden Reflexlagen stimmen sehr gut mit denen der grünen Kurve überein.

Vergleicht man die aus den Peaklagen berechneten Schichtabstände miteinander so wird direkt der größere Abstand zwischen den (001)-Peaks der LCDHS wahrgenommen. Zwischen dem Produkt mit Essigsäure als Elektrolytzusatz und dem entsprechenden mit Propionsäure erhält man eine Abstandsvergrößerung zwischen den Schichten um 1,7 Å. Berechnet man die Differenzen zwischen dem Schichtabstand des LCDHS und des zugehörigen basischen Zinksalzes (BZS) so erhält man für Essigsäure einen Wert von $\Delta_{\text{Acetat(LCDHS-BZS)}} = 5,7 \text{ Å}$ ($19,8 \text{ Å} - 14,1 \text{ Å}$) und für Propionsäure entsprechend $\Delta_{\text{Propionat(LCDHS-BZS)}} = 6,8 \text{ Å}$ ($21,5 \text{ Å} - 14,7 \text{ Å}$). Die Differenz $\Delta_{\text{Propionat}} - \Delta_{\text{Acetat}}$ führt zu einem Wert von 1,1 Å. Dieser entspricht gut der Längenzunahme durch eine zusätzliche Methylengruppe im Propionat gegenüber dem Acetat.

Die so gefundenen Werte lassen sich mit einem Modell der Struktur des LCDHS erklären. Dieses ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Dieses Modell ist als Anhaltspunkt eines möglichen Schichtaufbaues zu sehen und konnte leider nicht durch Einkristallanalyse verfeinert bzw. bestätigt werden. Die Herstellung von Einkristallen aus Schichtsystemstrukturen ist sehr problematisch; die gefundenen Schichtsysteme haben nur eine relativ geringe Ausdehnung in c-Richtung (Größenordnung 50 nm), was durch verschiedene elektronenmikroskopische Aufnahmen ersichtlich wird.

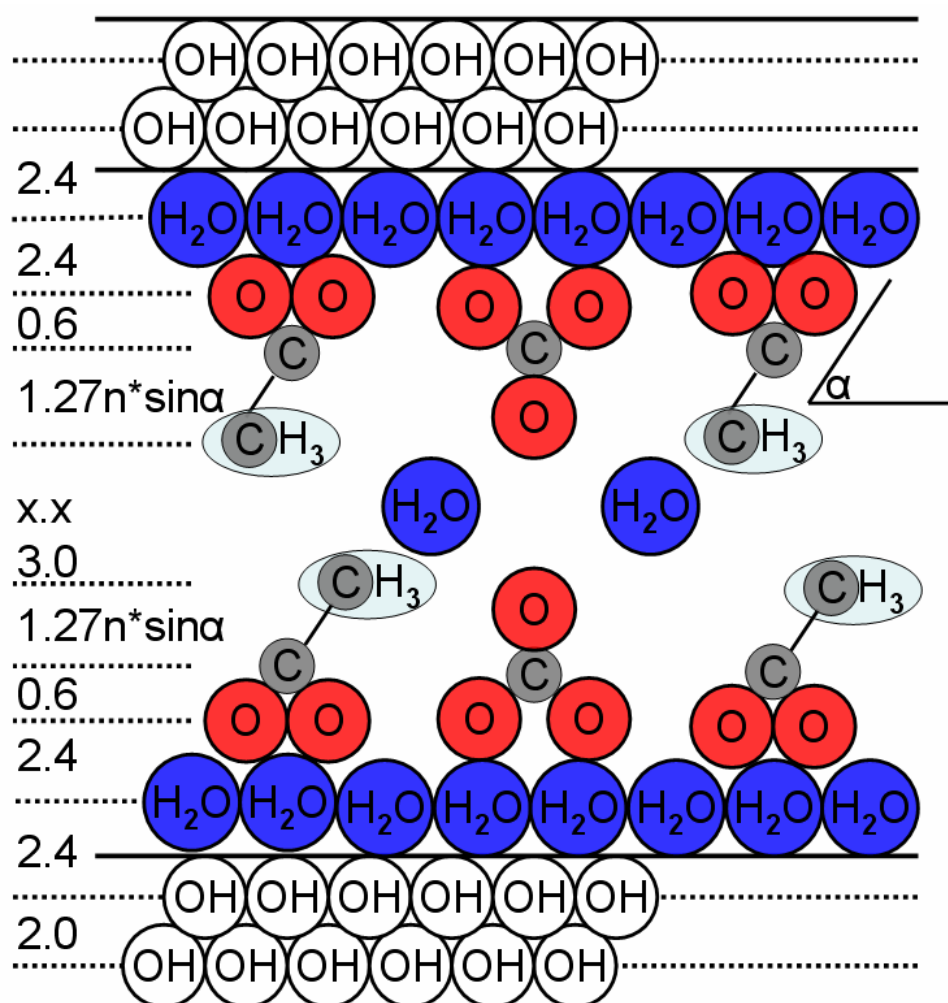


Abbildung 4.19 Modell der Anordnung von Monocarbonsäuren und Carbonat sowie Wasser in den Zinkhydroxid-Zwischenschichten der gefundenen LCDHS-Phase. Der eingezeichnete Winkel α bezeichnet den Inklinationswinkel der Carbonsäure, n steht für die Länge der eingebauten Alkylkette abzüglich 1, d.h. für Acetat bzw. Propionat sind $n = 1$ bzw. $n = 2$.

Anhand der gefundenen Schichtabstände und deren Veränderung im Vergleich zwischen Propion- und Essigsäure kann jedoch ein bimolekularer Aufbau der Zwischenschicht angenommen werden, da sonst eine Abstandsvergrößerung von $1,7 \text{ \AA}$ wegen der analogen Versuchsbedingungen nicht erklärbar wäre. Nach König¹¹³ sind für Kettenlängen $n < 8$ ($n = 2$ entspricht Essigsäure) nur monomolekulare Alkylcarboxylate in den Zwischenschichten zu erwarten. Ein Grund für die mögliche Ausbildung eines bimolekularen Zwischenschichtaufbaus ist möglicherweise in der Wirkung der Carbonationen innerhalb der Zwischenschicht zu sehen.

Die Auswirkung der Temperaturbehandlung ist besonders eindrucksvoll im Elektronenmikroskop zu beobachten. Abbildung 4.20 zeigt TEM-Untersuchungen einer LCDHS (Acetat als Anion) enthaltenden Probe. Im oberen Bereich ist das Produkt vor einer zusätzlichen Temperaturbehandlung dargestellt. Die teilweise Transparenz der schichtartigen Strukturen deutet

auf deren geringe Schichtausdehnung hin. Neben den schichtartigen Strukturen ist ein nadelartiges Objekt oberhalb des Vergrößerungsausschnittes zu erkennen. Dieses ist mit einem gestrichelten Pfeil markiert.

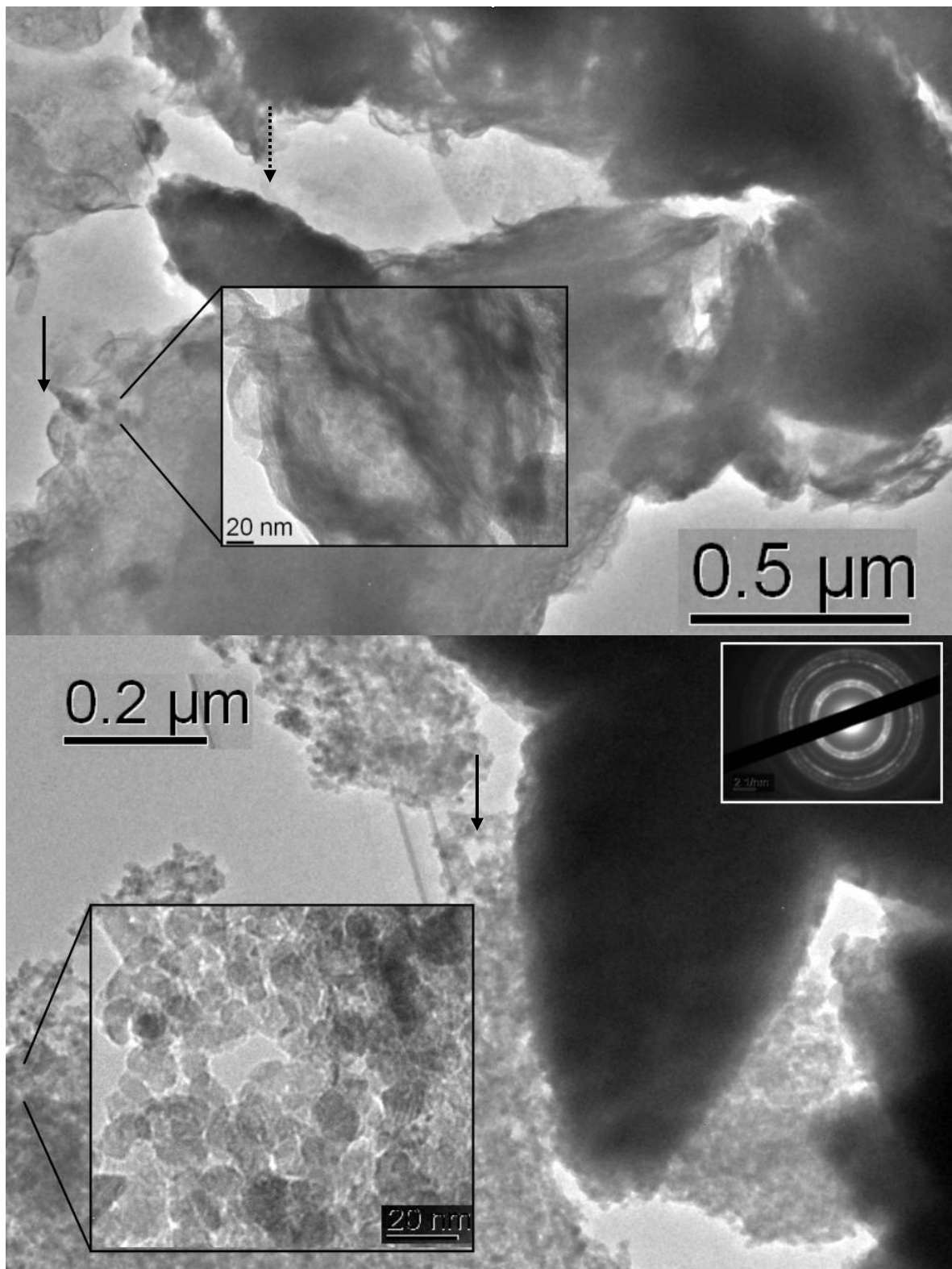


Abbildung 4.20 TEM-Untersuchung am gefundenen LCDHS-Schichtsystem; ungetempert (oben), getempert 250°C (unten). Die ungetemperte Probe enthält schichtartige Strukturen, die LCDHS zuge-

ordnet werden können. Deren Schichtdicken sind wegen der beobachtbaren hohen Transparenz sehr gering (unter 50 nm). Der untere Bildbereich, der die bei 250°C getemperte Probe darstellt weist partikuläres Zinkoxid mit einer Partikelgröße bis etwa 10 nm sowie „blumenartige“ Morphologien des Zinkoxids auf. Die Phasenidentifikation konnte dabei mit lokaler Elektronenstrahlbeugung durchgeführt werden (Bildausschnitte Mitte rechts). Die vergrößerten Bildausschnitte sind jeweils mit einem Pfeil markiert.

Dieses kann eventuell Zinkoxid zugeordnet werden (vgl. Bild darunter). Im unteren Bildbereich wird die gleiche Probe nach Temperaturbehandlung bei 250°C untersucht. Es ist deutlich feinkristallines Zinkoxid mit einer Partikelgröße bis etwa 10 nm erkennbar. Zinkoxid als alleinige Phase wird sowohl durch XRD als auch durch Elektronenstrahlbeugung (kleiner Bildausschnitt rechts) bestätigt. Neben feinkristallinen Anteilen sind blumenartige Morphologien erkennbar. Diese sind mit großer Wahrscheinlichkeit schon vor Temperaturbehandlung in der Probe vorhanden, da diese zu diesem Zeitpunkt schon Zinkoxid enthielt. Diese Morphologie und deren Entstehung wurden in Abschnitt 4.1.2 behandelt.

Abbildung 4.21 zeigt eine REM-Aufnahme der vorhergehend untersuchten Probe nach Temperaturbehandlung von 210°C. Hier lassen sich ebenfalls partikuläre Objekte erkennen. Ebenfalls lassen sich die Schichtstrukturen erkennen, aus denen sich die Partikel gebildet haben.

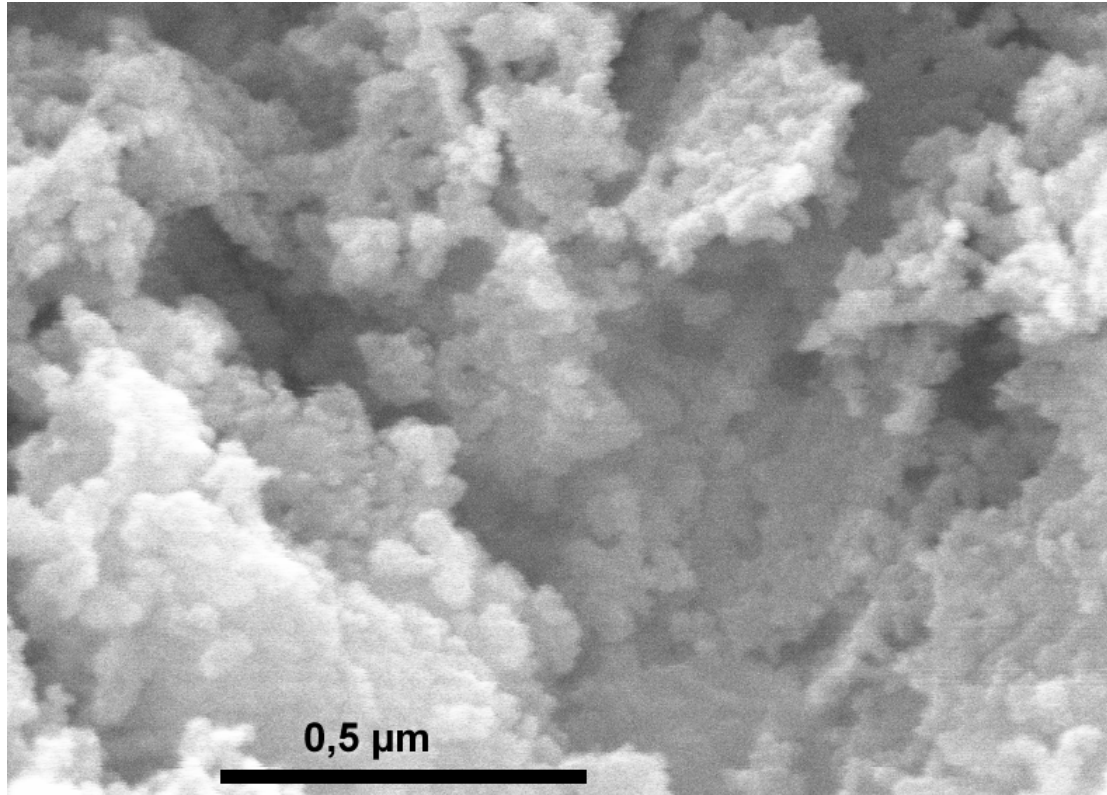


Abbildung 4.21 REM-Untersuchung am gefundenen LCDHS-Schichtsystem, getempert bei 210°C. Die Abbildung zeigt aus Zinkoxid bestehende, partikuläre Objekte der Größe von etwa 10 nm bis 20

nm. In verschiedenen Bildbereichen sind die Partikel schichtartig angeordnet, was einen Hinweis auf die Entstehung aus LCDHS-Schichtstrukturen darstellt, die vor der Temperaturbehandlung Ausgangspunkt der untersuchten Probe war.

4.1.4.2 Zitronensäure als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser

4.1.4.2.1 Prozesse in Lösung – Bildung eines Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtsystems

Gegenüber den Synthesen mit Monocarbonsäuren als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser unterscheiden sich die Syntheseverläufe und die erhaltenen Produkte durch den Einsatz von Zitronensäure, als Vertreter der Tricarbonsäuren, als Elektrolytzusatz zu deionisiertem Wasser. So wird mit den verwendeten und in Abschnitt 3.3.6 beschriebenen Säurekonzentrationen, die während des Syntheseablaufes zudosiert werden, nicht die Zielleitfähigkeit von 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht. Trotz stetiger Zudosierung von Zitronensäurelösung steigt die Leitfähigkeit während der Versuchsdurchführung nicht über 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dies steht im Gegensatz zu den Versuchen mit Monocarbonsäuren als Elektrolytzusatz. Dort wurde die Zielleitfähigkeit (nach deren Erreichen die Zudosierung pausiert, vgl. Abschnitt 3.2, Versuchssteuerung) in allen durchgeführten Versuchen erreicht. Eine Erhöhung der Säurekonzentration und somit Erhöhung der eindosierten Säure (konstante Dosiergeschwindigkeit) führte wider Erwarten nicht zu einer Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit während des Versuchsverlaufes, sondern zu einer geringeren, konstanten Elektrolytleitfähigkeit.

Abbildung 4.22 zeigt die während der Synthese aufgezeichneten Syntheseparameter pH-Wert, Leitwert des Elektrolyten in $\mu\text{S}/\text{cm}$ und die insgesamt zudosierte Säuremenge in cg. Die oberen beiden, blau- und magentafarbenen Kurven zeigen den pH-Wert während beider Synthesen. Dieser liegt zwischen pH 7,5 und pH 8 und unterscheidet sich nicht signifikant, trotz der vierfachen Menge an Säure die während des Syntheseverlaufes zudosiert wurde. Die zudosierte Säure ist durch die beiden glatt verlaufenden Geraden dargestellt, der entsprechende Leitwert ist in jeweils gleicher Farbe ebenfalls aufgetragen und durch das „Rauschen“ der Messwerte von der zudosierten Menge unterscheidbar. Bemerkenswert ist der trotz der vierfachen Menge an eindosierter Säure geringere Wert der Leitfähigkeit; Dieser liegt nach einem anfänglichen Anstieg in einem konstanten Bereich um etwa 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (rote Kurve). Dieser Effekt wurde bei den Monocarbonsäuren nicht festgestellt.

Um mögliche Unterschiede zwischen Synthesen mit beiden Säuresystemen zu ergründen, sind die Diffraktogramme der mit diesen Parametern erhaltenen Produkte (Abbildung 3.21 im experimentellen Teil) ein wichtiger Hinweis. So bildet sich bei allen verwendeten Nachbehandlungsparametern (Trocknung 100°, Trocknung 30°C, Trocknung Raumtemperatur nach Zentrifugation) ein Schichtsystem. Dessen Peaks sind in genannter Abbildung mit „x“ markiert. Charakteristisch sind wie bei den Schichtsystemen mit Monocarbonsäuren in der Zwi-

schenschicht die Peaks im vorderen 2 θ -Winkelbereich, die dem Netzebenabstand in c-Richtung entsprechen. Diese Tatsache steht im Kontrast mit den Beobachtungen, die für die Synthesen mit Monocarbonsäuren gemacht wurden. Dort führte die Zentrifugation (und auch die Trocknung bei 100°C) dazu, dass keine Schichtsysteme gebildet wurden. Zentrifugierte Proben mit Zitronensäure als Elektrolytzusatz zeigen die dem Schichtsystem zuzuordnenden Peaks.

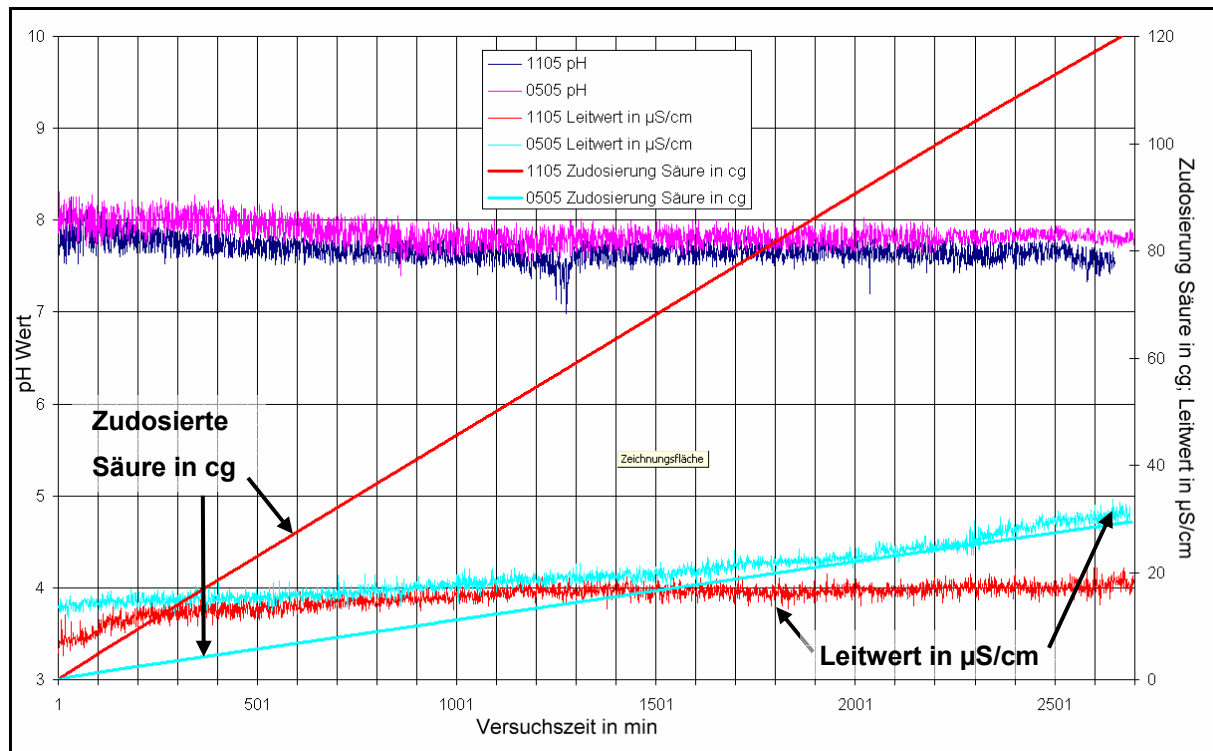


Abbildung 4.22 Die Abbildung zeigt die während der Synthese aufgezeichneten Syntheseparameter Leitwert, pH-Wert und zudosierte Säuremenge zweier unter identischen Bedingungen durchgeführter Versuche mit Zitronensäure als Elektrolytzusatz, die sich lediglich in der Konzentration der eindosierten Säure und somit wegen der gleichen Dosiermengen pro Zeit nur in der zudosierten Säuremenge unterscheiden. Die eindosierten Säuremengen in cg sind durch die cyanblau bzw. rot eingezeichneten Kurven dargestellt. Es wird deutlich, dass während des Versuches 1105 gegenüber dem Versuch 0505 etwa die 4-fache Säuremenge zudosiert wurde (etwa 30 cg für den Versuch 0505 gegenüber 120 cg für den Versuch 1105). Auf den jeweiligen pH-Wert des Elektrolyten zeigte diese Tatsache keinen nennenswerten Einfluss. Die pH-Werte sind dunkelblau bzw. violett dargestellt und liegen während der gesamten Versuchsdauer zwischen pH 8 und pH 7,5. Die gemessenen Elektrolyt-Leitwerte sind für identische Versuche jeweils in der gleichen Farbe wie die korrespondierende eindosierte Säuremenge dargestellt. Trotz der 4-fachen eindosierten Säuremenge des Versuches 1105 lag der entsprechende Elektrolytleitwert mit etwa 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zum Versuchsende unter dem Wert von etwa 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ für den Versuch 0505.

Die Schlussfolgerungen aus diesen Beobachtungen sind wie folgt. Die Zudosierung der Monocarbonsäure führt dazu, dass diese in gelöster Form im Elektrolyten vorliegen. Die kontinuierliche Zudosierung führt zu einer Zunahme der Säuremoleküle, die zur Leitfähigkeit beitragen. Mit Erreichen der Zielleitfähigkeit wird die Zudosierung vom Steuerprogramm (siehe Abschnitt 3.2) gestoppt, die gemessene Leitfähigkeit bleibt während des folgenden Versuchszeitraumes konstant. Es findet in Lösung keine Bildung der besprochenen Schichtsysteme bilamellares basisches Zinksalz bzw. des carbonathaltigen bilamellaren basischen Zinksalzes statt, so dass im Zentrifugationsschritt die gelöste Säure vollständig entfernt wird (in diesem Modell) und diese im Zentrifugat nicht mehr in nennenswertem Umfang enthalten ist. Verwendet man hingegen Zitronensäure als Elektrolytzusatz, so führt die Zentrifugation des Elektrolyten nicht zu einer Entfernung der Säure. Diese muss folglich in fester, abzentrifugierbarer Phase vorliegen. Da die drei verwendeten Nachbehandlungsschritte alle die Schichtphase enthalten und eine 4-fache zudosierte Säuremenge (s.o.) unabhängig von der Nachbehandlung zu einem fast reinphasigem Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtsystem führt (untere drei Diffraktogramme in Abbildung 3.21), kann auf die Schichtphasenbildung in Lösung geschlossen werden.

4.1.4.2.2 Thermische Entwicklung des Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtsystems unter Temperatureinwirkung

Um weitere Informationen zur erhaltenen Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtphase und deren Eigenschaften im Vergleich zu den mit Monocarbonsäuren erhaltenen Schichtphasen zu gewinnen, wurden Röntgenuntersuchungen nach verschiedenen Temperaturschritten durchgeführt. Die Temperaturbehandlung ist in Kapitel 3.3.8 beschrieben. Die so erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

Deutlich zu erkennen sind die der c-Richtung zuzuordnenden Peaks des Schichtsystems bei den Winkeln von $6,8^\circ$, $14,2^\circ$ und $21,4^\circ$ und den ebenfalls zu diesem System gehörenden Peaks bei 33° und 59° in der roten Kurve. Aus den Peaklagen der erstgenannten Peaks lässt sich ein Schichtabstand von $12,98 \text{ \AA}$ ableiten. Dieser ist vergleichbar mit dem von Zhang¹¹⁶ beschriebenen Wert von $12,3 \text{ \AA}$. Der Peak bei 59° entspricht der (110)-Richtung, mit dessen Hilfe der kristallographische Gitterparameter a der Struktur über die Gleichung (4.25) berechnet werden kann.¹¹⁷ Die Gleichung ist aus der Quadratischen Braggschen Gleichung für das hier vorliegende hexagonale Schichtsystem abgeleitet, die in Gleichung (4.24) dargestellt ist.

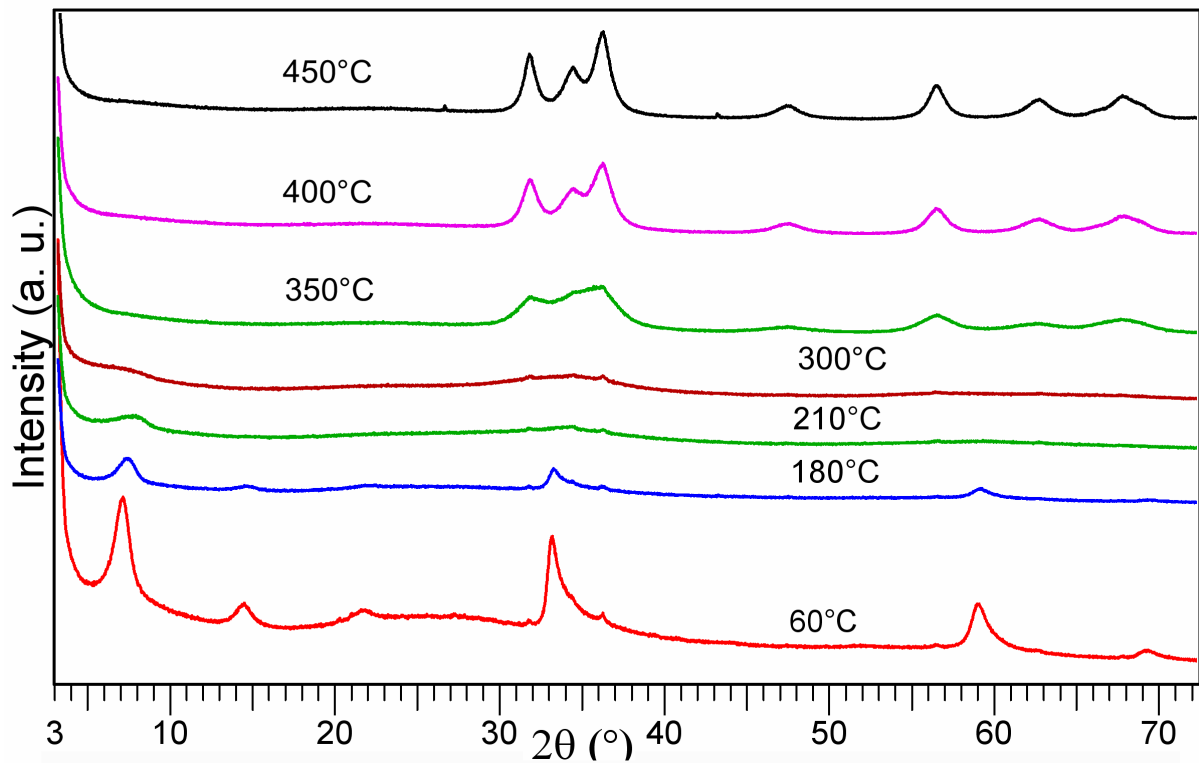


Abbildung 4.23 Thermische Entwicklung der Röntgenbeugungsreflexe des gefundenen Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtsystems. Dieses weist die analoge Struktur der gefundenen bilamellaren basischen Zinksalze auf. Die für diese Phase charakteristischen Peaks, die im rot dargestellten Diffraktogramm ersichtlich sind, sind nach einer Temperaturbehandlung von 180°C noch in abgeschwächter Form zu erkennen, einzelne Peaks selbst nach Temperaturbehandlung von 300°C. Ab einer Temperatur von 350°C ist kristallines hexagonales Zinkoxid nachweisbar, dass bei weiterer Temperaturerhöhung einen höheren Kristallinitätsgrad erreicht.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (4.24)$$

$$a = 2d(110) \quad (4.25)$$

Für $d = 1,56 \text{ \AA}$ erhält man einen Wert von $a = 3,12 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt mit dem der untersuchten Monocarbonsäuren gut überein. Poulsen¹⁰⁷ findet für bilamellares basisches Zinkacetat einen Wert für a von $3,138 \text{ \AA}$. Diese Übereinstimmung lässt darauf schließen, dass es sich bei der gefundenen Phase um die gleiche Struktur der bilamellaren basischen Zinksalze handelt, wobei die Monocarbonsäure durch die Tricarbonsäure Zitronensäure ersetzt ist.

Betrachtet man die weitere temperaturabhängige Zersetzung der gefundenen Phase, ist eine gegenüber dem bilamellaren basischen Zinksalze erhöhte Temperaturstabilität zu erkennen. Selbst nach einer Temperaturbehandlung von 300°C ist die erste Ordnung des c-

Richtungspeaks bei etwa $2\theta = 7^\circ$ noch erkennbar, auch wenn dessen Verbreiterung und das Fehlen der höheren Ordnungen auf eine verringerte Kristallinität und somit fehlende Fernordnung hinweist. Gleichzeitig mit der Verringerung des Anteils der Schichtphase wächst der Anteil kristallinen Zinkoxides.

Die in Abbildung 4.23 untersuchte Ausgangsprobeprobe wurde ohne zusätzliche Temperaturbehandlung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 4.24 zeigt eine Abbildung der untersuchten Probe. Erkennbar sind schichtartige Plättchen einer Größenausdehnung bis $1\ \mu\text{m}$ und einer Dicke von unter $50\ \text{nm}$. Dies bedeutet, dass jede auf dem Bild erkennbare Schicht aus unter 40 Netzebenen in c-Richtung mit einer jeweiligen Dicke von $1,298\ \text{nm}$ besteht.

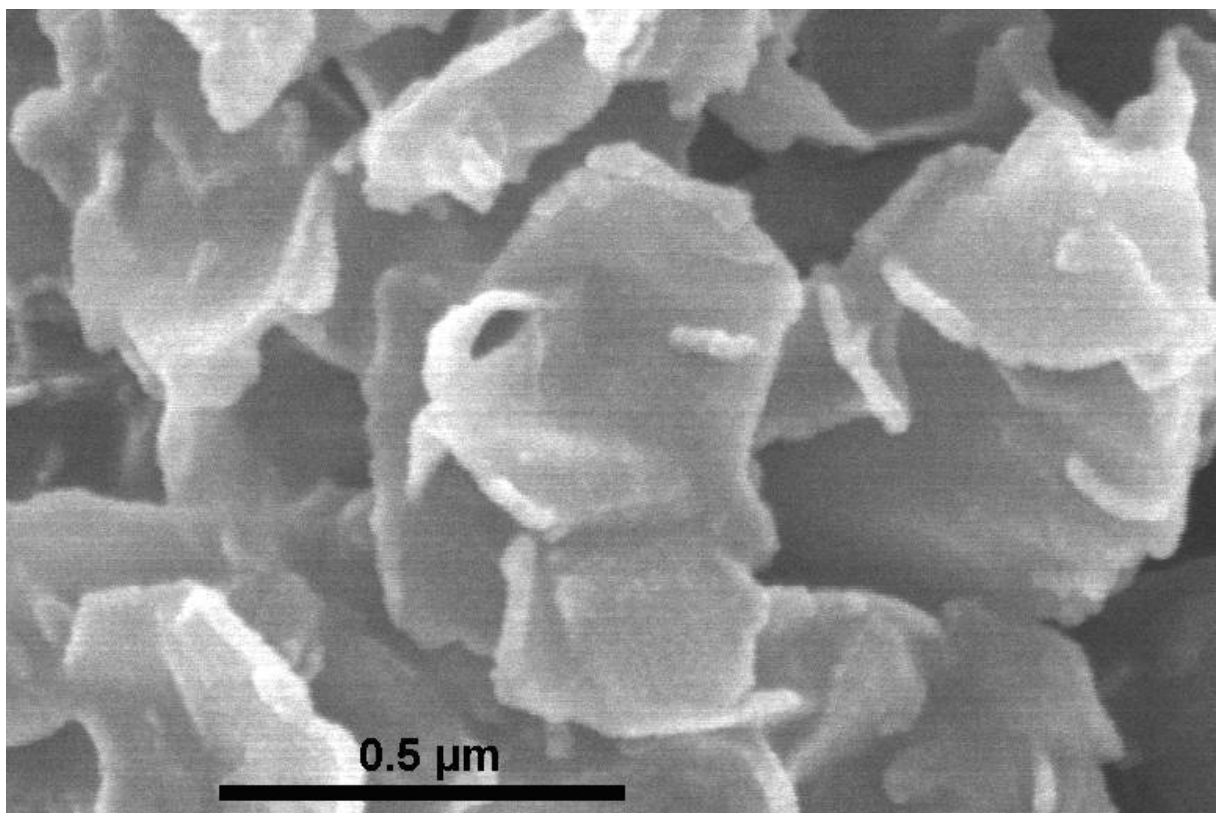


Abbildung 4.24 REM-Abbildung des Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtsystems vor Temperaturbehandlung. Es sind plättchen- bzw. schichtförmige Objekte mit einer Längenausdehnung bis über $0,5\ \mu\text{m}$ und einer Dicke von etwa $50\ \text{nm}$ zu beobachten. Deren Ränder sind gebogen und zeigen eine Tendenz zum Aufrollen.

Setzt man diese Schichten einer Temperaturbehandlung aus, so wandeln sich diese wie in Abbildung 4.23 ersichtlich in Zinkoxid um. Um einen Eindruck des entstehenden Zinkoxides zu erhalten wurde eine bei 400°C getemperte Probe (vgl. magentafarbenes Diffraktogramm) im TEM untersucht. Diese ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Es sind kristalline Partikel mit Durchmessern unter $20\ \text{nm}$ zu erkennen. Im unteren Bildbereich sind zusätzlich noch a-

morph bzw. sehr feinkristalline Anteile zu erkennen. Diese Beobachtung steht in gutem Einklang mit den temperaturabhängig dargestellten Diffraktogrammen in Abbildung 4.23. Dort deuteten die relativ großen Peakbreiten der ZnO-Reflexe auf sehr feinkristalline Morphologien hin, auch gibt die selbst über 400°C auftretende Veränderung der Peaks einen Hinweis auf die noch nicht abgeschlossene vollständige Kristallisation des Produktes.

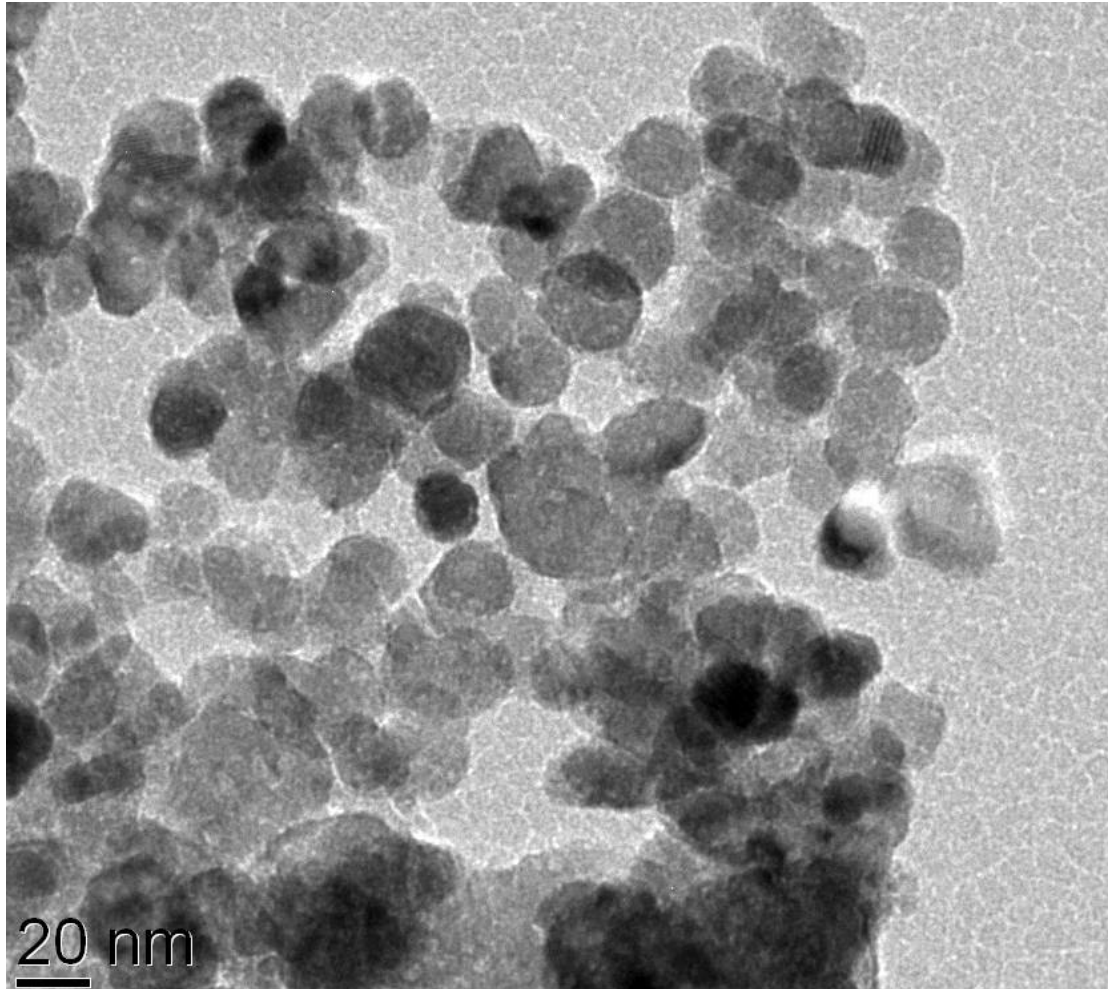


Abbildung 4.25 TEM-Abbildung des erhaltenen Zinkhydroxid-Zitronensäure-Schichtsystems nach Temperaturbehandlung bei $T = 400^\circ\text{C}$. Neben kristallinen Partikeln einer Größe von etwa 20 nm sind insbesondere im unteren Bildbereich nicht zu Partikeln kristallisierte Agglomerate zu erkennen. Bei den Partikeln handelt es sich um hexagonales Zinkoxid.

5 Synthese von Indium-Zinn-Oxid

5.1 Experimentelle Durchführung

5.1.1 Fertigung der Indium-Zinn Elektroden

Zur Synthese von ITO wurden jeweils zwei gleiche Elektroden mit Abmessungen von 80 mm Breite, 100 mm Länge und 5 mm Dicke verwendet. Ziel der Synthesen waren jeweils Dotierungen mit 2 Gew.%, 5 Gew.% bzw. zur Synthese von Vergleichs- und Referenzproben undotierte Indiumelektroden. Um diese Zusammensetzungen der Oxide zu erhalten, wurden entsprechend zusammengesetzte metallische Elektroden legiert, die als Edukte für die Synthese verwendet wurden. Die Schmelztemperaturen von Indium bzw. Zinn betragen 156,2°C bzw. 231,9°C.⁵¹ In Verbindung mit der guten Mischbarkeit der beiden Metalle im gewünschten Bereich der Legierungszusammensetzung¹¹⁸ konnte die Elektrodenherstellung selbstständig durchgeführt werden. Dazu wurden die Metalle Indium (Reinheit 99,995 von Haines & Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH) und Zinn (Reinheit 99,995 von Fluka) in der gewünschten Zusammensetzung eingewogen und danach in einem entsprechenden Behälter aus Aluminiumoxid bei einer Temperatur von zirka 300°C im Muffelofen geschmolzen und legiert. Nach mechanischer Mischung mit einem Metallspatel, wurde die flüssige Metalllegierung in mit Aluminiumfolie ausgekleidete Metallformen gegeben. Schnelle Abkühlung führte zur Erstarrung der Legierung und die Elektroden wurden anschließend aus den Formen entnommen. Die Aluminiumfolie konnte problemlos von den Elektroden abgezogen werden. Zur Befestigung und Kontaktierung der Elektroden wurden wie oben beschrieben Edelstahlbleche verwendet (Abbildung 5.2), deren Kontakt mit dem Elektrolyten jedoch durch den Versuchsaufbau vollständig vermieden wurden, um einer Kontamination der Produkte mit Fremdatomen aus dieser Quelle vorzubeugen.

5.1.2 Synthesedurchführung

Der für die Synthese von ITO verwendete grundlegende Versuchsaufbau kann anhand folgender schematischer Zeichnung (Abbildung 5.1) aufgezeigt werden. Er besteht aus einem PC in Verbindung mit den Messgeräten zur pH- und Leitfähigkeitsbestimmung als Kontroll- und Steuereinheit, der Elektrolysezelle mit den darin im konstanten Abstand von 15 mm angebrachten Metallplatten als Elektroden und dem Absetzgefäß. Absetzgefäß und Elektrolysezelle sind mit einer Schlauchpumpe und Thermostat im Vorlauf und einen Schlauch, der

nicht über die Schlauchpumpe geführt wird (reines Schwerkraftprinzip), im Rücklauf miteinander verbunden. Die Thermostateinheit sorgt für die Temperierung auf eine voreingestellte

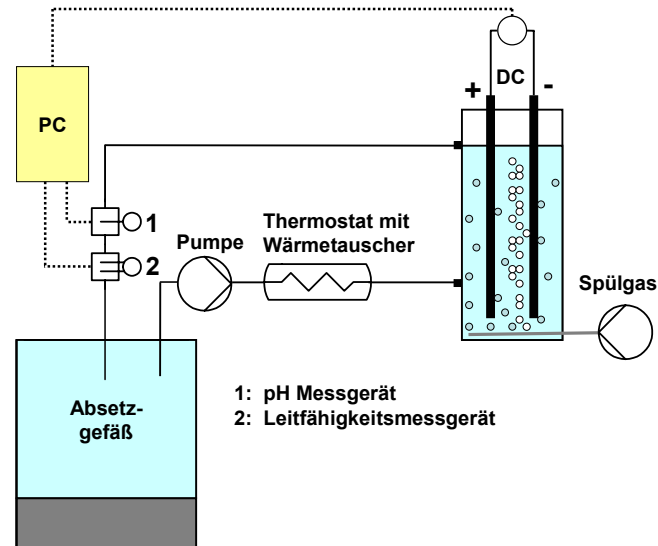


Abbildung 5.1 Grundlegender schematischer Versuchsaufbau der für die Synthese von Indium-Zinn-Oxid verwendeten Syntheseapparatur. Dieser besteht aus einem Steuer-PC, mit dem die in der Elektrolysezelle an den Elektroden anliegende Gleichspannung sowie deren periodische Umpolung gesteuert, als auch die Messwerte des pH- und Leitfähigkeitsmessgerätes aufgezeichnet werden. Die eingezeichnete Pumpe sorgt für einen kontinuierlichen Fluss des Elektrolyten vom Absetzgefäß zur mit Spülgas durchströmten Elektrolysezelle und von dort durch das Schwerkraftprinzip zurück zum Absetzgefäß. Eine konstante Temperatur des Elektrolyten wird über den Einsatz eines Thermostaten mit Wärmetauscher gewährleistet.

Temperatur. Dabei kann sowohl geheizt werden (Anlauf des Versuches bzw. Versuchstemperatur über Raumtemperatur) als auch gekühlt werden. Dies ist bei Stromstärken im Bereich von 3,5 A bis 4 A pro 100 cm² Elektrodenfläche notwendig. Die nicht vorhandene Thermostatisierung von Becherglasversuchen führte dort dazu, dass eine über den Zeitverlauf konstante Versuchstemperatur nicht möglich war.

Eine wässrige Lösung von 20 l dient in allen beschriebenen Versuchen als Elektrolyt. Dieser beinhaltet deionisiertes Wasser direkt aus dem Versorgungsnetz des Institutes mit einer regelmäßigen Leitfähigkeit von unter 6 µS/cm. Als Leitsalz dient Ammoniumacetat (Firma Fluka, Reinheit >99%) mit einer Einwaage von 0,75 g/l. Die Zugabe des Leitsalzes führt zu einer Zunahme der gemessenen Leitfähigkeit des Elektrolyten um über 3 Größenordnungen (etwa 2,0 mS/cm bei 30°C). Die wässrige Lösung wurde zu Versuchsbeginn jeweils im Absetzge-

fäß vorgelegt und durch die danach eingeschaltete Pumpe und den Thermostaten auf die gewünschte Solltemperatur von 30°C gebracht.

Die Elektroden wurden jeweils vor Versuchsbeginn mit deionisiertem Wasser und einem Spülschwamm gereinigt, um vorliegende Verschmutzungen mechanisch zu entfernen. Anschließend wurden diese mit einem Abstand von 15 mm zueinander mittig in die Elektrolysezelle eingesetzt. Zwischen den Elektroden wurde während der Versuche eine Gleichspannung von 40 V angelegt, deren Polarität alle 120 s einen Vorzeichenwechsel erfährt. Diese Umpolung dient sowohl der Vorbeugung gegen Dendriten als auch dem Lochfraß, der in Abbildung 5.2 deutlich erkennbar ist.

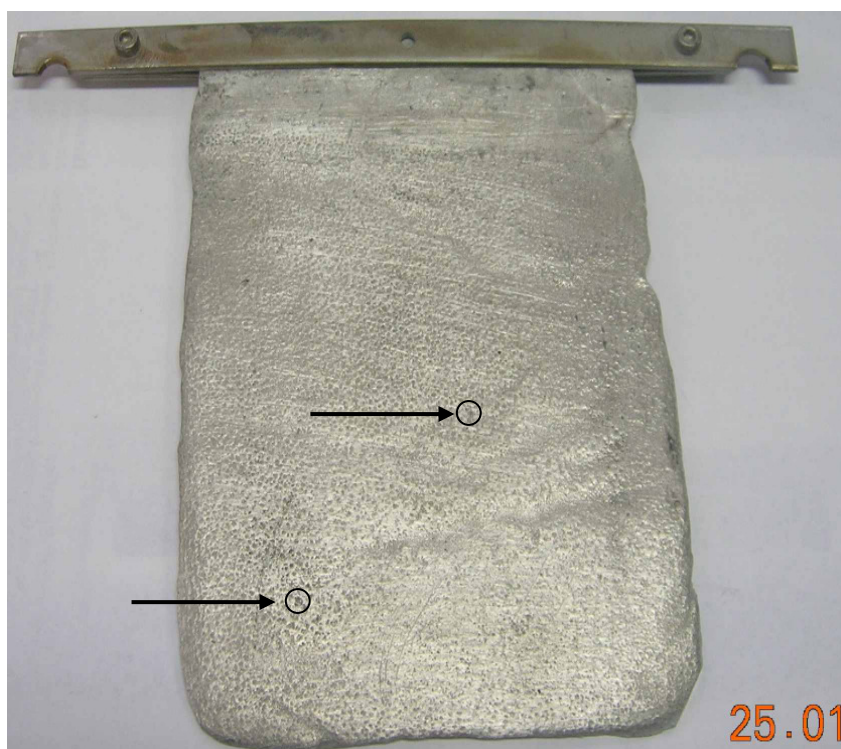


Abbildung 5.2 Indium-Zinn Elektrode mit einem Zinngehalt von 5 Gew.%. Die gesamte Elektrode weist Lochfraß auf, an den mit Pfeilen markierten Stellen ist dieser besonders deutlich zu erkennen.

Beides konnte in Becherglasversuchen ohne Umpolung beobachtet werden, weshalb die Umpolung als essentieller experimentell zu beachtender und durchzuführender Bestandteil der gesamten Arbeit wurde.

Die Elektrolysezelle selbst ist mit einem Überlauf versehen, der über einen Schlauch zum Absetzgefäß führt. Dies gewährleistet den konstanten Flüssigkeitsstand in der Elektrolysezelle. Zusammen mit dem die Elektrolysezelle durchströmenden Spülgas Luft sorgt dies dafür, dass entstehendes Produkt aus dem Elektrolyseraum abgeführt wird und somit eine dortige Akkumulation von Produkt unterbunden wird. Der Luftstrom verhindert außerdem das

stationäre Vorhandensein von sich bildendem Schaum und dient gleichzeitig der Durchmischung der Elektrolysezelle. Eventuell vorhandener Schaum wird durch die Bewegung im Elektrolyten durch den Überlauf abtransportiert. Somit wird die in Kapitel 3.1 beschriebene Problematik der Schaumbildung und damit verbundenen Kontamination des Elektrolyten durch sich im Schaum bildendes Metall unterbunden.

Die Leitungsführung in das Absetzgefäß ist so konstruiert, dass sich im Gefäß eine kreisförmige Strömung bildet, welche die Sedimentation vom Syntheseprodukt sichtlich begünstigt. Dieses sedimentiert in flockenartigen Agglomeraten (siehe Abbildung 5.3) und sammelt sich im Absetzgefäß. Aus dem Oberen Bereich des Gefäßes führt ein Schlauch wieder zurück über die Pumpe und den Thermostaten zu Elektrolysezelle und schließt somit den Kreislauf.

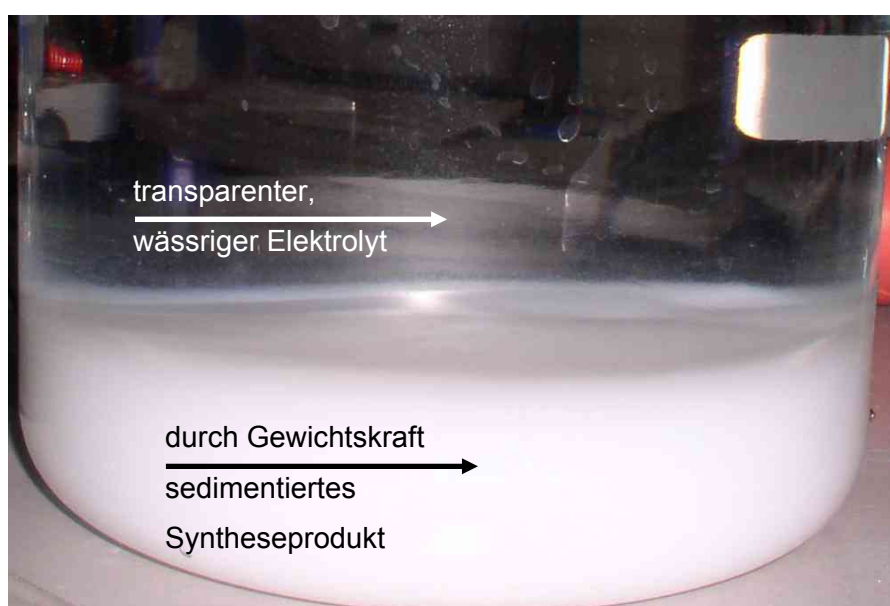


Abbildung 5.3 Absetzgefäß mit Syntheseprodukt nach Beendigung einer Synthese von Indium-Zinn-Oxid mit einem Zinngehalt von 5 Gew.%. Das farblose Syntheseprodukt ist im unteren Bereich des Absetzgefäßes sedimentiert.

Nach einer Synthesezeit von 360 min wurden die jeweiligen Versuche beendet. Alle flüssigen und festen Bestandteile der Synthese in Schläuchen und der Elektrolysezelle wurden in das Absetzgefäß überführt. Nach der augenscheinlich vollständigen Sedimentation (über Nacht stehen lassen) wurde der Elektrolyt mit dem darin enthaltenen Produkt abdekantiert. Dabei wurden 90 % des Gesamtvolumens abgetrennt und der verbleibende Rest im Trockenschrank bei 100°C eingetrocknet. Als Endprodukt nach Trocknung erhielt man ein körniges Produkt mit Korngrößen von etwa 1 mm bis 2 mm. Dieses Produkt wird fortan mit der Bezeichnung IHx% (Produkt mit Indiumhydroxidstruktur und x: 0, 2 bzw. 5 Gew.% Zinndotierung) benannt. Es dient als Precursor für das gewünschte Endprodukt, einem nanokristalli-

nen und dotierten Indium-Zinn-Oxid. Aus diesem Grund wurde dieser Precursor mit verschiedenen Mess- und Untersuchungsmethoden weiter charakterisiert.

5.1.3 Kalzination und Reduktion der aus der Synthese erhaltenen Indium-Zinn Hydroxidpulver

Um die Überführung der aus den Synthesen erhaltenen Indium-Zinn Hydroxidprecursoren zu den gewünschten oxidischen Endprodukten zu erhalten, wurden diese in einem Kalzinations- und Reduktionsreaktor behandelt.

Zu Beginn der Behandlung wurden die Proben 240 min unter einem Stickstoffdurchfluss von 1 l/min bei einer Temperatur von 220°C kalziniert. Dabei fiel sofort das augenscheinlich an der Auslassöffnung kondensierende Wasser auf. Auf diesen Effekt wird im Verlauf der Diskussion weiter eingegangen. Im Anschluss der Kalzination wurde ein Reduktionsschritt von 15 min Dauer unter Durchfluss (1l/min) von reinem Wasserstoff durchgeführt. Während dieses Schrittes wurde die Temperatur im Reaktor überwacht und aufgezeichnet. Dazu wurde in direkter Nähe zur platzierten Probe ein Thermoelement angebracht. Die ebenfalls erfasste Reaktortemperatur konnte zu diesem Zweck nicht verwendet werden, da die Masse des Produktes im Vergleich zu dem massiven Edelstahlreaktor viel zu klein war und somit ein Großteil von nachzuweisenden Temperaturänderungen einfach vom Reaktor ausgeglichen worden wäre. Der Temperaturverlauf am Produkt ist nachfolgend dargestellt (Abbildung 5.4).

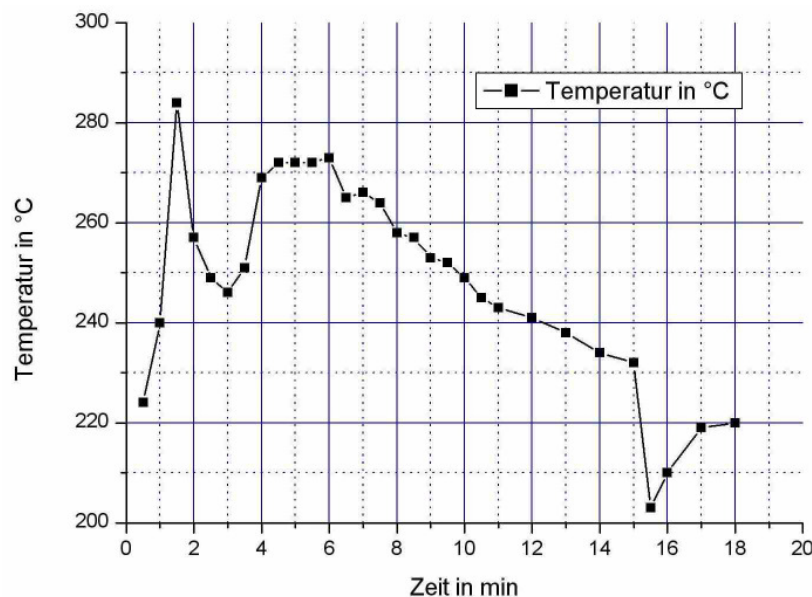


Abbildung 5.4 Aufgezeichneter Temperaturverlauf im Reaktor während des Reduktionsschrittes.

Dieser interessante Verlauf wird im Zusammenhang mit durchgeführten Thermoanalysen im Diskussionsteil behandelt. Nach dem Reduktionsschritt wurden die Proben unter Stickstoffdurchfluss von 1 l/min bis auf Raumtemperatur heruntergekühlt und aus dem Reaktor entnommen. Die so erhaltenen Proben werden als In_2O_3 (ohne Dotierung), ITO 2% und ITO 5% bezeichnet. In Abbildung 5.5 sind die jeweils mit dem Mörser zerkleinerten Pulver abgebildet.



Abbildung 5.5 Die nach dem Reduktionsschritt erhaltenen Produkte A: In_2O_3 , B: ITO 2%, C: ITO 5% und D: IH5%

5.1.4 Untersuchungen zur Dotierung und Phasenumwandlung

Um die Umwandlung des aus der Synthese erhaltenen Produktes unter verschiedenen Temperatur- und Reduktionsbedingungen untersuchen zu können, wurden am Beispiel der Probe IH5% Röntgendiffraktometrie (XRD), Dynamischer Differentialkalorimetrie (DSC) zusammen mit Thermogravimetrie (TG) und angeschlossener Massenspektrometrie (MS) durchgeführt. Die thermische Umwandlung des Produktes wurde in einer Hochtemperaturkammer (HTC) der Firma MRI Physikalische Geräte GmbH, die in einem Pulverdiffraktometer der Firma PANalitical, Modell X'Pert MPD eingebaut war, untersucht. Die in situ Untersuchung der Phasenübergänge während des Temperprozesses wurden bei Temperaturen zwischen 100°C und 600°C mit einer Fehlergenauigkeit von ± 5 K durchgeführt. Die Temperaturen wurden mit einer Fehlergenauigkeit von ± 1 K durch ein Pt-PtRh Thermofühler gemessen. Der Einfluss der Temperatureinwirkung auf die Phasenumwandlung wurde sowohl unter reiner Luftatmosphäre als auch unter Formiergasatmosphäre (95% Stickstoff und 5% Wasserstoff) beobachtet.

Die röntgenographische Untersuchung der Proben wurde zwischen 100°C und 400°C in Schritten von 10 K und zwischen 400°C und 600°C in Schritten von 50 K mit jeweiliger Haltezeit von 10 Minuten durchgeführt. Darüber hinaus wurde an den interessanten Temperaturstufen von 200°C und 240°C das Temperaturverhalten über eine Haltedauer von 300 min eingehender studiert. Um Umwandlungen und damit Veränderungen der Probenzusammen-

setzung während der Messprozesse weitestgehend zu vermeiden, wurden die Messungen jeweils bei 100 °C durchgeführt.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wurde an der Probe ITO5% durchgeführt. Dazu wurde ein an einem Aluminiumprobenträger befestigtes, leitfähiges Polymer mit einer bedeckenden Schicht ITO versehen und anschließend verpresst. Die Untersuchung von pulverförmigen Proben im Ultrahochvakuum (der gemessene Druck in der XPS Vakuumkammer beträgt $1 \cdot 10^{-5}$ bar) erfordert sehr gewissenhafte Präparation der Probe, da eventuell vorhandene Gaseinschlüsse und deren plötzliche Ausdehnung die Probenkammer des Gerätes mit Produkt vollständig verschmutzen kann. Mit Hilfe von XPS kann man detaillierte Informationen bezüglich der chemischen Zusammensetzung und des Bindungszustandes einer Probe auf der Oberfläche und bis in eine Tiefe von etwa 2 nm bis 3 nm bei einem Betrachtungswinkel von $\theta = 45^\circ$ gewinnen.²⁰

Des Weiteren wurden von verschiedenen Proben ^{119}Sn Mößbauerspektren aufgenommen.

5.1.5 Anwendungen für die synthetisierten ITO-Produkte

Zur elektrischen Charakterisierung der synthetisierten nanoskaligen Indium-Zinn-Oxid Proben gibt es neben der Untersuchung von Pellets aus gepresstem Material die Möglichkeit der Partikelapplikation auf Oberflächen in Form von dünnen Schichten. Dies ist insbesondere deshalb interessant, da diese Art der Weiterverarbeitung des Produktes potentielle Anwendungsgebiete des Materials erschließt. Durch die Verwendung von nanoskaligen Partikeln und Applikation dieser als dünne Schichten auf z.B. Glas (diese Arbeit) können transparente und gleichzeitig leitfähige oxidische Schichten (Abkürzung: TCO von transparent conductive oxide) ermöglicht werden. Besonders die technisch günstige Applikation über Druckverfahren lässt eine breite Palette von möglichen Anwendungsbereichen zu. Dazu zählen unter Anderem das Drucken von Leiterbahnen zur Kontaktierung oder der Realisation kleinerer Schaltkreise. In dieser Arbeit werden zur elektrischen und optischen Charakterisierung Schichten mittels spin-coating appliziert. Ausgangsmaterialien sind die oben beschriebenen, reduzierten Proben mit jeweils 0%, 2% und 5% Zinndotierung und eine kommerziell erwerbbares Produkt der Nanogate AG mit einer Zinndotierung von 5%. Die kommerzielle Probe lag schon im reduzierten Zustand vor.

5.1.5.1 Dispergierung der nanoskaligen Proben und Applikation auf Glas

Um transparente Schichten zu erhalten, ist es erforderlich Partikel zu verarbeiten, die nanoskalig vorliegen und nach Möglichkeit nicht agglomeriert sind, da diese Agglomerate in der

Schicht Wechselwirkungszentren für das sichtbare Licht mit der Schicht darstellten. Ziel der Schichterstellung ist es, dass die verwendeten deagglomerierten Partikel einen Durchmesser von 50 nm aufweisen. Diese Abmessungen liegen deutlich unter den Wellenlängen von sichtbarem Licht (ca. 400 nm bis 800 nm).

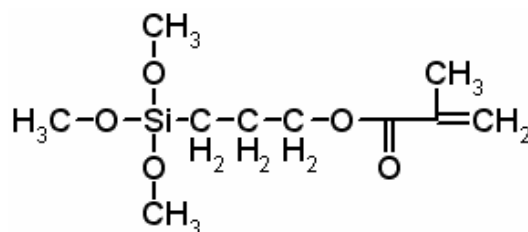


Abbildung 5.6 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS)

Es wurden jeweils Dispersionen mit 40 Gew.% ITO dargestellt. Als Lösemittel diente 1-Propanol. Zur Partikelmodifikation zwecks Vermeidung von Agglomeration wurden jeweils 6 Gew.% 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) bezogen auf das oxidische Edukt eingewogen. Die Ansätze wurden jeweils 12 h gerührt und anschließend mit Ultraschall im Desintegrator behandelt. Nach der Ultraschallbehandlung wurden die Dispersionen jeweils 2 Mal je 10 min mit 6000 U/min zentrifugiert (Zentrifuge Hettich EBA 85). Sedimentierte Anteile wurden nach jedem Schritt verworfen. Damit sollten eventuell vorhandene größere Agglomerate aus dem Prozess entfernt werden. Die kommerzielle Probe wies nach der Zentrifugation Strukturviskosität auf und wurde deshalb ohne die Zentrifugation weiterverarbeitet. Um den Feststoffgehalt der Suspensionen zu bestimmen, wurde eine Teilmenge bei einer Temperatur von 500°C für 1 h kalziniert und anschließend über den Masseverlust auf den Feststoffgehalt zurück gerechnet. Anschließend wurden die Suspensionen wieder auf einen einheitlichen Feststoffgehalt von 30 Gew.% verdünnt, mit 5 Gew.% vorhydrolysiertem 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS, Abbildung 5.6) versetzt und anschließend auf MPTS bezogen 10 Gew.% Photostarter Ing819 zugegeben. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Photostarters wird der letzte Schritt im Gelblichtlabor durchgeführt. Nach 30 min Rühren sind die Suspensionen zur Applikation einsatzbereit.

Diese wird über das spin-coating Verfahren durchgeführt. Die auf 5 cm x 5 cm zugeschnittenen und gereinigten Glasträger dienen als Beschichtungsträger. Mit einer Drehzahl von 1000 U/min und einer Drehdauer von 20 s wurden alle Proben beschichtet. Die Härtung der Schichten wurde durch UV-Bestrahlung durchgeführt. Dazu wurde experimentell ein optimaler Punkt von Energieeintrag und Leitfähigkeit bestimmt (Abbildung 5.7), der bei der verwendeten Härtungsanlage 10 Durchläufen entspricht.

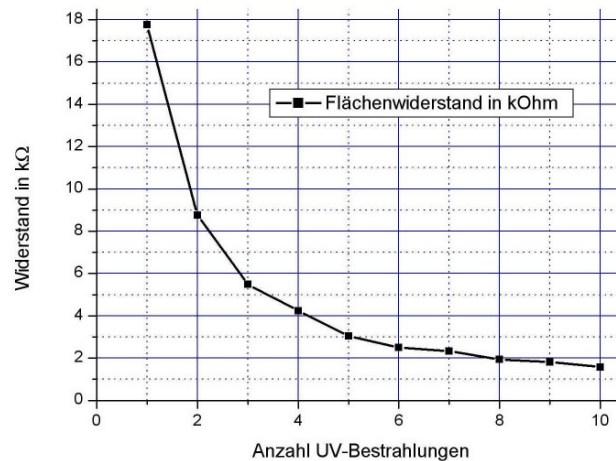


Abbildung 5.7 Abhängigkeit des gemessenen Flächenwiderstandes an einer applizierten ITO-Schicht vom Energieeintrag durch UV-Behandlung.

5.1.5.2 Herstellung und Charakterisierung von Pellets aus ITO

Zum Zwecke der weiteren elektrischen Charakterisierung wurden ausgehend vom reduzierten Produkt mit einer Zinndotierung von 5 Gew.% (ITO5%) Pellets hergestellt. Dazu wurde eine Uniaxialpresse mit Presskräften zwischen 2 und 5 kN verwendet. Die Presskräfte waren deshalb relativ gering, um die Anhaftung und die dadurch hervorgerufene Zerstörung der Pellets beim Entfernen des Presswerkzeuges zu verhindern. Zusätzlich wurde eine Mischung aus Polyethylenglykol (PEG) 200 und PEG 1000 als Presshilfe verwendet, um mechanischen Defekten vorzubeugen.

Ein Teil der Proben wurde zur Messung elektrischer Leitfähigkeit am Grünling verwendet. Diese Proben werden nachfolgend mit AP (as prepared) bezeichnet. Ein weiterer Teil von Pellets wurde mit achtstündiger Kalzination an Luft zwischen 900°C und 1100°C behandelt. Diese Proben werden fortan als SO (sintered and oxidized) bezeichnet. Auf diesen Proben basierend wurde eine weitere Reihe Proben durch Reduktion unter Formiergas (95% Stickstoff, 5% Wasserstoff) nach dem Sinterprozess weiterbehandelt. Diese Proben tragen die Bezeichnung SER (sintered and ex-situ reduction) im Gegensatz zu den Proben die während des Sinterprozesses reduziert wurden (SIR, in-situ reduction). Der dem Sinterprozess angeschlossene Reduktionsprozess (ex-situ) wird mit einer dreistündigen Formiergasbehandlung bei einer Temperatur von 250°C durchgeführt. Der in-situ Reduktionsprozess kombiniert den Sinterprozess und die Formiergasbehandlung bei 1000°C über 8h. Zum Abschluss wurden zwei Serien mit Kalzinationstemperaturen von 400°C für 2 h und 800°C für weitere 2 h in A-

nologie zu den Proben SO und SER durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle 5 soll einen Überblick über die hergestellten Proben liefern.

Von allen Proben wurden elektrische Messungen zur Bestimmung von Oberflächen- und Volumenleitfähigkeiten durchgeführt.

Tabelle 5 Übersicht der angefertigten Pellets und deren Herstellbedingungen. AP steht für as prepared (Grünling), SO für sintered and oxidized (8-stündige Sinterung in oxidierender Luftatmosphäre), SIR für sintered and in-situ reduction (8-stündige Sinterung in reduzierender Atmosphäre), SER für sintered and ex-situ reduction (analog SO, jedoch mit anschließender Formiergasbehandlung bei 250°C), CSO für calcined, sintered and oxidized (analog SO, jedoch mit vorgeschalteter Kalzination bei 400°C für 2 h und 800°C für 2 h) und CSER für calcined, sintered and ex-situ reduction (analog SER, jedoch mit vorgeschalteter Kalzination bei 400°C für 2 h und 800°C für 2 h).

Probe	Kalzination	Sinterung	Farbe	state of reduction
AP as prepared	nein	nein	dunkelblau	Probe reduziert vor Pressvorgang
SO900	nein	900°C/8h	grün-blau	oxidiert
SO1000	nein	1000°C/8h	hellblau	oxidiert
SO1100	nein	1100°C/8h	Blass-blau	oxidiert
SIR1000	nein	1000°C/8h unter N ₂ /H ₂	blau	in-situ Reduktion während Sinterung
SER900	nein	900°C/8h	blau	ex-situ Reduktion nach Sinterung unter Formiergas
SER1000	nein	1000°C/8h	hellblau	
SER1100	nein	1100°C/8h	grün-blau	
CSO900	400°C/2h+800°C/2h	900°C/8h	hellgrün	oxidiert
CSO1000	400°C/2h+800°C/2h	1000°C/8h	hellgrün	oxidiert
CSO1100	400°C/2h+800°C/2h	1100°C/8h	blass-grün	oxidiert
CSER900	400°C/2h+800°C/2h	900°C/8h	hellblau	ex-situ Reduktion nach Sinterung unter Formiergas
CSER1000	400°C/2h+800°C/2h	1000°C/8h	hellblau	
CSER1100	400°C/2h+800°C/2h	1100°C/8h	grün-blau	

5.2 Diskussion der Ergebnisse

5.2.1 Untersuchung des Syntheseproduktes nach Trocknung

Wie im experimentellen Teil beschrieben, wird das zurückgebliebene Lösemittel Wasser der abdekantierten Elektrolytlösung bei 98°C bis 100°C im Trockenschrank abgedampft. Die dadurch erhaltenen trockenen Pulverproben weisen alle (Dotierung 0% bis 5%) die Dzhalindite-Struktur von $\text{In}(\text{OH})_3$ auf. Diese wurde durch XRD-Messungen eindeutig nachgewiesen und dieser in der Datenbank enthaltenen Struktur¹¹⁹ eindeutig zugewiesen.

Zur näheren Untersuchung des Vorproduktes Hydroxid mit einem Zinngehalt von 5 Gew.% (IH5%) wurde dieses mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

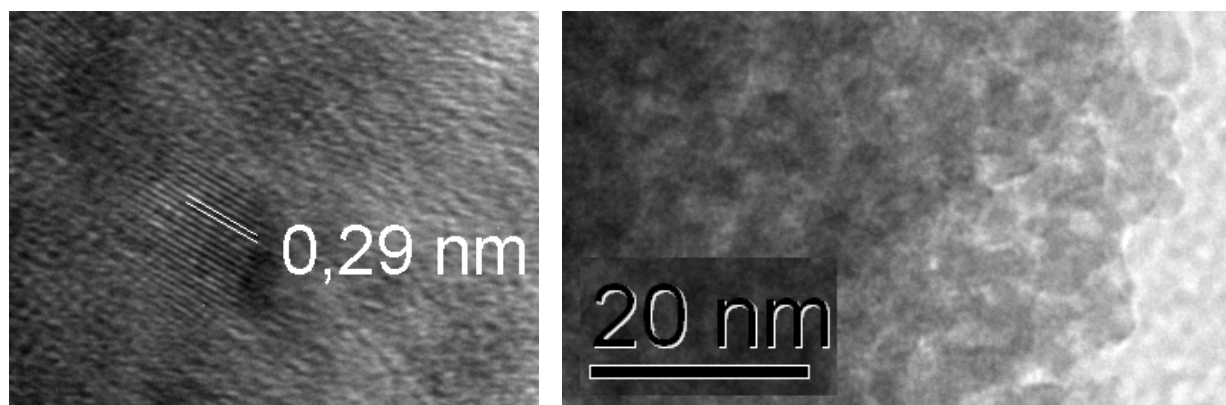


Abbildung 5.8 TEM-Abbildungen von Indiumhydroxid mit einem Zinngehalt von 5 Gew.% (IH5%), die links dargestellte Abbildung stellt eine Vergrößerung der rechts dargestellten Abbildung dar. Dort ist eine kristalline Ordnung einzelner Objekte mit erkennbaren Netzebenen und einem Netzebenenabstand von 0,29 nm zu beobachten.

In Abbildung 5.8 ist die Morphologie des erhaltenen Produktes erkennbar. Die rechte Abbildung zeigt eine amorph anmutende Struktur, die jedoch eine gewisse innere Strukturierung aufweist. Vergrößert man solche strukturierte Bereiche erkennt man wie links abgebildet runde, kristalline Bereiche der Größenordnung von etwa 5 nm. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich um kristalline Partikel mit einer sphärischen Form handelt. Die im TEM bestimmte durchschnittliche Partikelgröße dieser Größenordnung stimmt sehr gut mit dem aus den Röntgendiffraktogrammen durch Anwendung der Scherrerformel erhaltene Größenordnung von 6 nm.

Die Auswertung der sichtbaren Netzebenen solch kristalliner Bereiche führt zu einem Netzebenenabstand von 0,29 nm. Dieser ist vergleichbar mit dem in der Datenbank¹¹⁹ angegebenen d-Wert der Dzhalindite-Struktur von $\text{In}(\text{OH})_3$. Dort ist ein Wert von 0,282 nm für die

Netzebenen 220 (angegeben durch Millersche Indizes hkl im reziproken Raum) aufgeführt. Dies entspricht im Röntgendiffraktogramm einem 2θ Wert von $31,71^\circ$, dessen Intensität der zweithöchsten dieses Diffraktogramms entspricht. Folglich stimmen die sowohl durch Röntgen- als auch durch Elektronenbeugung erhaltenen Gitterinformationen miteinander überein. Während der Untersuchung der Probe im TEM konnte eine mit dem Zeitverlauf zunehmende Kristallisation beobachtet werden. Dieser Effekt wird durch die kinetische Energie des Elektronenstrahles verursacht, die zur Kristallisation führt. Dabei ist vor Allem die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen verantwortlich.

Die Untersuchung der Verteilung bzw. des Vorhandenseins der beiden Metalle Indium und Zinn in der gewünschten und entsprechend in die Elektroden einlegierten Verhältnisse im Produkt IH5% wurde mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) und Atomemissionsspektroskopie (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) durchgeführt.

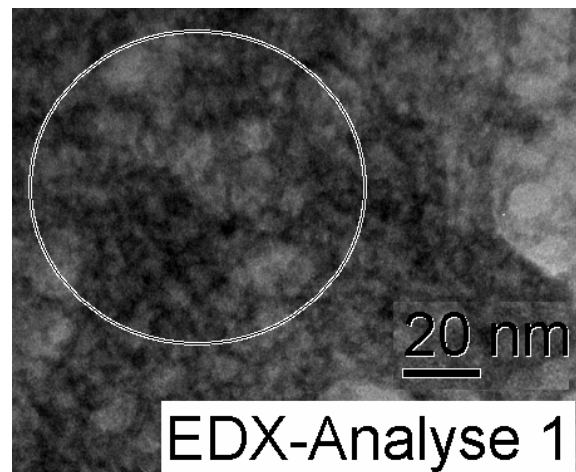


Abbildung 5.9 TEM-Abbildung mit eingezeichnetem EDX-Untersuchungsbereich der Probe IH5%

Wie in Abbildung 5.9 beispielhaft abgebildet, wurden verschiedene Bereiche der zu untersuchenden Hydroxid-Probe IH5% einer EDX-Analyse unterzogen. Zu beachten ist jedoch die Tatsache, dass die Untersuchung immer Größenbereiche der Größenordnung von 100 nm umfasst. Dies liegt neben der begrenzten Fokussierbarkeit des Elektronenstrahls an der Streustrahlung, die benachbarte Bereiche in die Messung mit einfließen lässt. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen wurden an allen untersuchten Stellen Konzentrationen von 5 ± 1 At.% Zinn bezogen auf den Metallanteil nachgewiesen. Die Fehlergrenzen sind neben den apparativen Fehlerquellen deshalb relativ groß, weil der Zinnanteil an der Gesamtprobe relativ klein ist und deshalb die Auswertung der Spektren größere Fehler mit sich bringt.

Um die auf der Submikrometer-Skala gefundenen Werte zu verifizieren wurde noch ICP-AES an der Probe IH5% durchgeführt. Folgende Messwerte wurden erhalten: 71,2 Gew.% Indium

und 3,6 Gew.% Zinn. Für die Genauigkeit dieser Messwerte muss mit einer Fehlergrenze von mindestens 1 % ausgegangen werden. Die erhaltenen Werte entsprechen einem auf den Gesamtmetallanteil bezogenen Zinnanteil von 5,1 Gew.% bzw. 4,9 At.%. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit beider Meßmethoden recht gut überein. Somit kann man wie vermutet daraus schließen, dass die in die Legierungselektroden eingewogenen Metallanteile auch nach der Überführung zu Hydroxid im vorgegebenen Verhältnis erhalten bleiben. Es findet zumindest zwischen den einzelnen Versuchen keine Verarmung bzw. Anreicherung der Zinnkomponente im Produkt und damit auch nicht in den Elektroden statt.

5.2.2 Untersuchung der Phasenumwandlung der Indiumhydroxid-Struktur mit darin enthaltenem Zinnanteil zu Indium-Zinn-Oxid bei Temperatureinwirkung.

Die durch ICP-AES und EDX auf ihre Phasenzusammensetzung untersuchten Proben IH5%, deren Struktur wie röntgenographisch nachgewiesen eine $\text{In}(\text{OH})_3$ -Struktur aufweist und deren Partikelgröße sowohl auf röntgenographischer Messung resultierender Berechnung als auch nach elektronenmikroskopischer Untersuchung einen Wert der Größenordnung von etwa 5 nm hat, dienen als Ausgangsmaterialien für die nun folgende Untersuchung der Produkteigenschaften und -umwandlung unter Temperatureinwirkung.

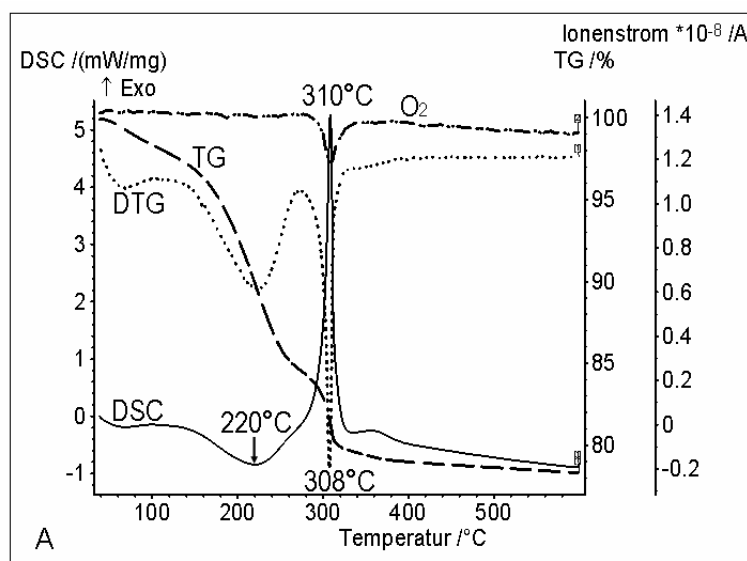


Abbildung 5.10 Thermoanalyse des Produktes IH5% bis 600°C unter Luft durchgeführt. TG-Messung und deren Ableitung DTG bzw. DSC-Messung sind mit TG, DTG bzw. DSC, der gemessene Ionenstrom von Sauerstoff mit O₂ bezeichnet. Wegen der Spülung mit Luft stellt sich ein konstanter Sauerstoff-Ionenstrom ein, der lediglich durch eine Sauerstoff-konsumierende Reaktion bei 310°C gestört wird. In der DSC-Kurve sind eine endotherme Reaktion bei einer Temperatur von 220°C und eine exotherme Reaktion bei 308°C zu beobachten.

Die beiden Thermoanalysen der Probe IH5% sind in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 dargestellt. Die Untersuchungen fanden unter Luft- bzw. Formiergasatmosphäre statt. Es wurde ein Formiergas mit der Zusammensetzung von 5% Wasserstoff und 95% Stickstoff (Formiergas 95/5) verwendet.

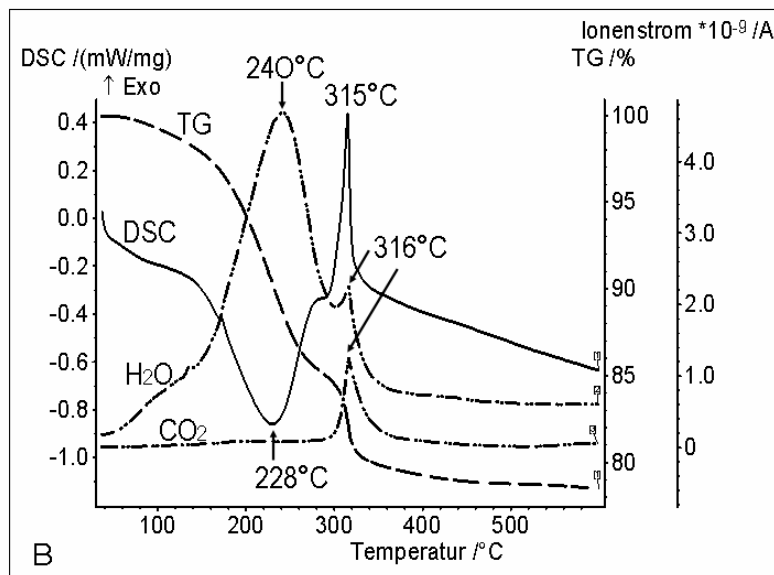


Abbildung 5.11 Thermoanalyse des Produktes IH5% bis 600°C unter Formiergas 95/5 durchgeführt. TG-Messung bzw. DSC-Messung sind mit TG bzw. DSC, nachgewiesene Ionenströme von Kohlendioxid und Wasser sind mit H₂O und CO₂ bezeichnet. In der DSC-Kurve sind eine endotherme Reaktion bei einer Temperatur von 228°C und eine exotherme Reaktion bei 316°C zu beobachten. Diese Reaktionen werden jeweils durch einen Ionenstrom von Wasser mit einem Maximum bei 240°C und 316°C sowie von Kohlendioxid bei 316°C begleitet.

Unter Beachtung der Messgenauigkeit dieser Methode ist kein auffallender Unterschied zwischen den verwendeten Atmosphären ersichtlich. Alle Messungen wurden mehrfach unter gleichen Bedingungen wiederholt und wiesen lediglich eine Variationsbreite der TG-, DSC- und MS-Kurven von etwa 15°C auf.

Der gemessene Masseverlust der Proben IH5% verlief unter beiden Atmosphären in zwei Schritten und war mit einer Masseverringerung von ungefähr 20% fast vollständig unterhalb einer Temperatur von 360°C abgeschlossen. Der Masseverlauf der untersuchten Proben ist durch die mit TG bezeichnete Kurve dargestellt, die zugehörige Achse ist mit TG/% beschriftet. Ausgangspunkt der Masseveränderung ist ein Wert von 100% bei Raumtemperatur. Die weitere Veränderung wird in Prozent bezogen auf diese Ausgangsmasse angegeben.

In Abbildung 5.10 ist zusätzlich noch die Ableitung der TG-Kurve eingezeichnet, diese wird mit DTG benannt. Der dort auftretende kleine Peak in der DTG-Kurve in einem Temperaturbereich von etwa 70°C–90°C korrespondiert mit einem gleichzeitig auftretenden endother-

men Peak der DSC-Kurve. Diese Reaktion wird begleitet von einem gleichzeitigen Masseverlust von etwa 2 % und kann einer Entfernung von physikalisch adsorbiertem Wasser der Probe zugeordnet werden.

Die Dehydrierung von $\text{In}(\text{OH})_3$ beginnt bei einer Temperatur von etwa 150°C und ist bis auf einen Differenzbetrag von ca. 2 % bis 3 % bei einer Temperatur von 270°C nahezu abgeschlossen, wie man aus den endothermen Peaks der DSC-Kurven beider Abbildungen schließen kann. Der DTG-Peak bei einer Temperatur von 223°C unter Luftatmosphäre und der DTG-Peak bei 230°C unter Formiergas 95/5 (nicht eingezeichnet) sind in sehr guter Übereinstimmung mit den beobachteten Peaks der DSC-Kurven bei den Temperaturen von 220°C und 228°C für Luft bzw. Formiergas 95/5. Diese sind beide endothermen Reaktionen zuzuordnen. Analog dazu weisen die MS-Peaks für Wasser ($m/z=18$) bei einer Temperatur von 232°C in Luftatmosphäre (nicht abgebildet) und 240°C in reduzierender Atmosphäre (Abbildung 5.11) auf das Maximum des Dehydrierungsprozesses des Indium-Zinn Hydroxids hin. Ab einer Temperatur von 150°C sollte der Umwandlungsprozess des Hydroxids zur Oxidstruktur In_2O_3 gleichzeitig mit dem Beginn der Dehydrierung des Hydroxids einsetzen. Dies wird in den unten folgenden temperaturabhängigen Röntgenuntersuchungen ebenfalls deutlich.

Die Entfernung von organischen Komponenten des Hydroxids IH5%, die zweifelsohne Essigsäure aus dem in der Synthese eingesetzten Ammoniumacetat enthalten (Stickstoff konnte nach Trocknung des Produktes bei 100°C nicht mehr nachgewiesen werden), wird durch eine im DSC nachgewiesene, exotherme Reaktion deutlich. In den obigen Abbildungen gehört dieser Eliminationsprozess jeweils zu einem Peak, der im Bereich von 280°C bis 330°C auftritt. Die Peakmaxima liegen bei einem Wert von 310°C bei Messung unter Luftatmosphäre bzw. 315°C bei reduzierender Atmosphäre. Diese exotherme Reaktion wird durch scharfe Peaks für Wasser ($m/z=18$) bei 312°C in Luft- bzw. 316°C in reduzierender Atmosphäre und für CO_2 ($m/z=32$) mit einem Maximum von 307°C in Luft- bzw. 316°C in Formiergasatmosphäre der zugehörigen MS-Kurven begleitet.

In der an Luft aufgenommenen Messung (oxidierende Atmosphäre) tritt außerdem ein Peakminimum für Sauerstoff ($m/z=32$) bei einer Temperatur von 310°C auf und bestätigt somit zusätzlich den Zersetzungsprozess organischer Substanzen in den Proben. Der scharfe Peak der DTG-Kurve in Abbildung 5.10 bei einer Temperatur von 308°C ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem exothermen Peak bei 310°C . Der Masseverlust in diesem Temperaturbereich beträgt in beiden Atmosphären etwa 5%.

Der Energiegewinn der exothermen Zersetzung organischer Substanzen in der Probe im Temperaturbereich um 310°C ist in oxidierender Atmosphäre ungefähr 7 Mal höher als in reduzierender Atmosphäre. Wie zu erwarten ist deshalb auch der Zersetzungsprozess in beiden Atmosphären unterschiedlich. In reduzierender Atmosphäre zeigt das Mas-

senspektrometer mehrere nur teilweise oxidierte C_2 -Spezies (z.B. $m/z=58$) im Gegensatz zu CO_2 , das in oxidierender Atmosphäre dominierend auftritt.

Zwischen $360^\circ C$ und $1000^\circ C$ beobachtet man einen Restmasseverlust von etwa 1%. Dieser kann der Entfernung zurückgebliebener, organischer Substanzen zugeordnet werden. Als Zwischenfazit kann man an dieser Stelle folgendes festhalten: Die Entfernung der organischen Spezies, die sich im Hydroxid zweifelsohne synthesebedingt befinden, tritt erst in Bereichen zwischen $280^\circ C$ bis $330^\circ C$ auf. Die im experimentellen Teil beschriebene Behandlung der Proben mit reinem Wasserstoff unter $220^\circ C$ führt zwar durch die hohe Reaktivität des reinen Wasserstoffes und der damit ausgelösten exothermen Reaktion zu einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung bis in diesen Bereich, jedoch ist eine vollständige bzw. ausreichende Entfernung dieser Komponenten für die spätere Weiterverarbeitung in Schichten oder Pellets nicht genügend sichergestellt. Dies konnte auch durch die später folgende Charakterisierung sowohl an den aus diesem Produkt hergestellten Pellets als auch den Schichten auf Glas nachgewiesen werden.

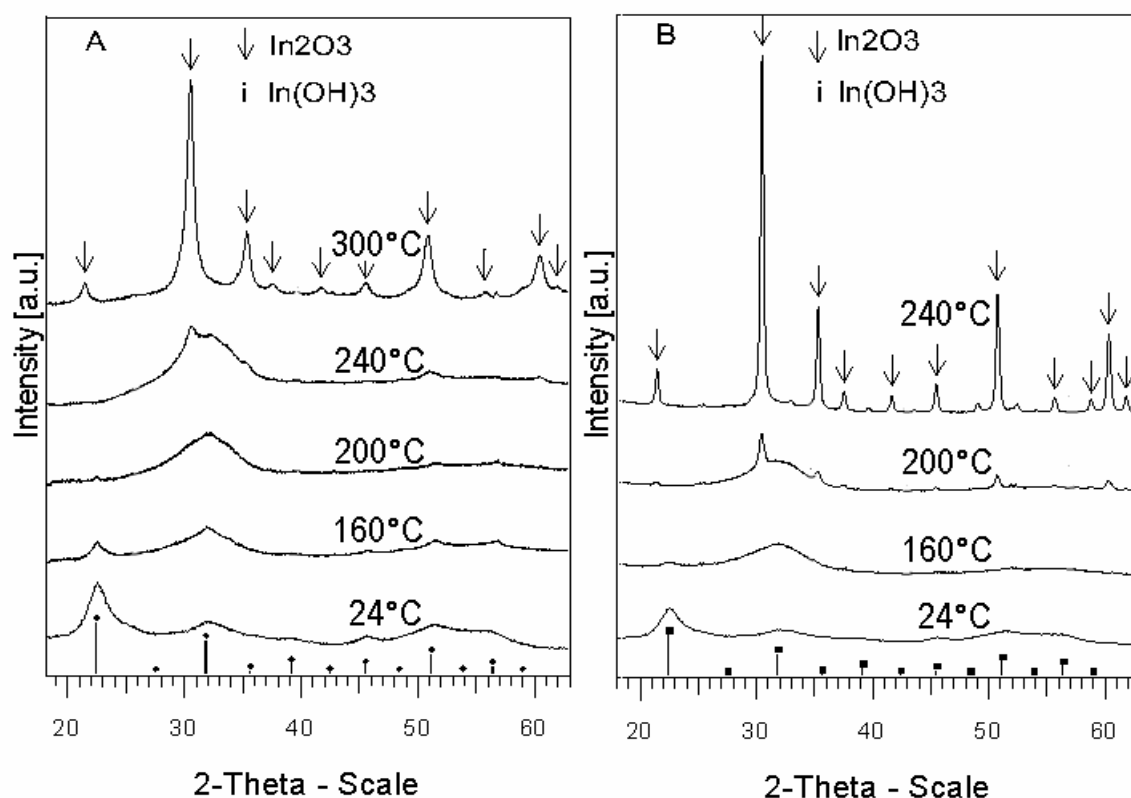


Abbildung 5.12 Röntgendiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen behandelter Proben IH5%. Behandlung in oxidierender (A, links) und reduzierender (B, rechts) Atmosphäre. Beide Abbildungen zeigen die thermische Umwandlung des bei $24^\circ C$ vorliegenden Produktes IH5% mit kubischer Indiumhydroxid-Struktur (Peaklage und Intensität nach der Datenbank¹¹⁹ sind über der 2- θ -Skala als Linien eingezeichnet und in der Legende mit „i“ bezeichnet) zu einer Indiumoxid-Struktur. Die Variation der Atmosphäre von Luft zu Formiergas führt lediglich zu einer Verschiebung des Temperaturbereiches der vollständigen Umwandlung zur Oxidstruktur.

Nachdem die Temperaturbereiche der auftretenden Umwandlungsreaktionen und deren thermodynamischen Auswirkungen untersucht sind, kann mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie die genaue Phasenumwandlung der vorliegenden Strukturen aufgeklärt werden. Ausgangspunkt aller nun folgenden Untersuchungen ist jeweils das Produkt IH5%. Dies entspricht dem bei 100°C eingetrocknete Produkt mit einem wie oben beschriebenen Zinngehalt im Metallanteil von etwa 5 Gew.%. Die Entwicklung des Ausgangsproduktes unter Temperaturbehandlung in oxidierender (Luft) und reduzierender (Formiergas 95/5) Atmosphäre wird durch die folgende Abbildung 5.12 verdeutlicht.

Das Ausgangsprodukt IH5% weist die Struktur von kubischem Indiumhydroxid $\text{In}(\text{OH})_3$ auf.¹¹⁹ Wegen der durch Elektronenmikroskopie nachgewiesenen Kristallgröße von ungefähr 5 nm, sind die Diffraktogramm-Peaks verbreitert. Durch Auswertung dieser Peakbreiten über die Scherrerformel erhält man eine Primärkristallitgröße von 6 nm. Somit stimmen Primärkristallitgröße und im Elektronenmikroskop beobachtete Kristallitgröße überein. Bei den nachgewiesenen Partikeln handelt es sich darum mit großer Wahrscheinlichkeit um einkristalline Partikel der angegebenen Größenordnung.

Die Umwandlung der kubischen Hydroxidphase in die Oxidphase wurde mit einer Aufheizrate von 30 K/min in einer XRD-Hochtemperaturkammer durchgeführt (siehe experimenteller Teil). Der Peak bei einem Winkel von $2\theta = 30,59^\circ$ entspricht der kristallographischen (222)-Richtung des kubischen Indiumoxids der Raumgruppe Ia-3¹²⁰. Dessen Bildung beginnt unter Luft bei einer Temperatur von 250°C, die Peaks des Hydroxids verschwinden vollständig bei einer Temperatur von 280°C.

Abbildung 5.12, links zeigt einige repräsentative XRD-Aufnahmen zwischen Raumtemperatur und 300°C in oxidierender Atmosphäre getemperter Proben IH5%. Unterhalb von 230°C erkennt man die Indiumhydroxid-Struktur, der (222)-Peak des kubischen Indiumoxids beginnt ab 230°C sichtbar zu werden. Während der (002)-Richtungspeak von $\text{In}(\text{OH})_3$ bei einem Winkel von $2\theta = 22,27^\circ$ und einer Temperatur von 240°C verschwindet, ist der Umwandlungsprozess zur kubischen In_2O_3 -Struktur nicht vor dem Erreichen von 280°C abgeschlossen. Dort ist auch der breite, gaußförmige Peak bei einem Winkel von $2\theta = 31,78^\circ$, dessen Peakfläche sich bis zu einer Temperatur von 240°C während der Umwandlung erhöht, gänzlich verschwunden.

Zur weiteren Untersuchung der Umwandlung wurden bei den Temperaturen von 200°C und 240°C nach kontinuierlicher Aufheizung mit 30 K/min bis zu dieser Temperatur Diffraktogramme in Abhängigkeit von der Haltezeit aufgenommen (ohne Abbildung). Die Bildung der beschriebenen Indiumoxidstruktur begann nach einer Haltezeit von 60 min bzw. bei einer Temperatur von 240°C nach 30 min. Bei der Temperatur von 200°C waren die Peaks der Indiumhydroxid-Struktur selbst nach einer Haltezeit von 240 min noch sichtbar, im Gegen-

satz zum vollständigen Verschwinden der charakteristischen Peaks dieser Struktur nach einer Haltezeit von 120°C und einer Temperatur von 240°C.

Die Kristallitgröße der bei 240°C bzw. 300°C behandelten In_2O_3 -Phase betrug 6 nm bzw. 7 nm. Eine voranschreitende Verminderung der Peakbreite dieser Phase unter weiterer Temperaturerhöhung offenbart den zunehmenden Kristallisationsgrad der untersuchten Proben. Nach der Temperaturbehandlung bis 400°C wuchsen die Primärkristallite bis auf 25 nm. Bis zu der untersuchten Temperatur von 600°C sind keine mit Zinnkomponenten korrespondierenden Diffraktions-Peaks beobachtet worden. Dies lässt den Schluss zu, dass Zinn entweder in einer festen Lösung mit dem kristallinen kubischen Indiumoxid, das unter Luft bis zu einer Temperatur von 1910°C stabil¹²¹ ist, oder als amorphe Nebenphase in den untersuchten Proben vorliegt. Die verwendeten Temperaturen von 600°C machen jedoch das Vorliegen einer amorphen Zinnphase sehr unwahrscheinlich.

Das unter Luft behandelte Pulver wies eine gelbe Farbe auf. Die Behandlung unter reduzierender Atmosphäre führte zu einer dunkelblauen Färbung, analog zu den Versuchen an Presslingen. Die Diffraktogramme der unter reduzierender Atmosphäre behandelten Pulver sind in auszugsweise in Abbildung 5.12, B rechts dargestellt und sind vergleichbar mit den unter Luft erhaltenen, obwohl ihr Temperaturverhalten etwas davon abweicht.

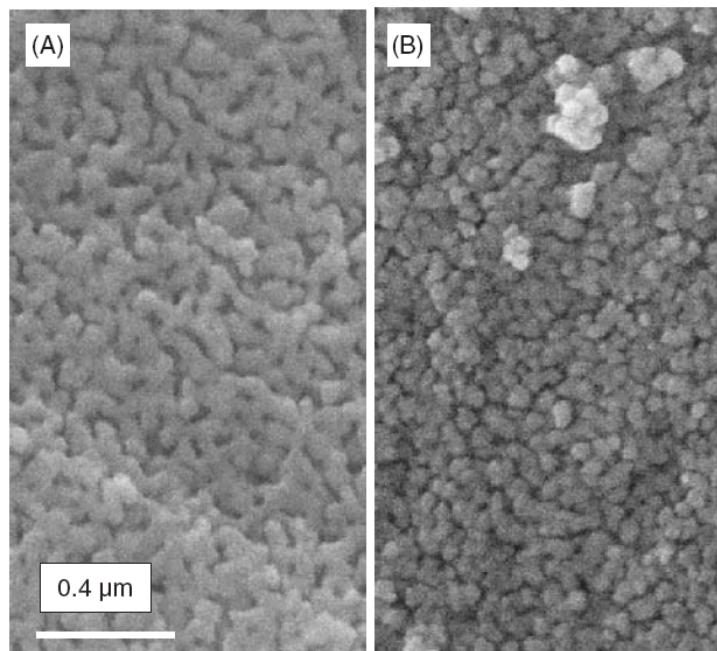


Abbildung 5.13 REM-Abbildung von unter Luft bei 1000°C (A) und 300°C (B) temperaturbehandeltem IH5%. Eine Temperaturbehandlung bei 300°C (B) führt zu Agglomeraten Indiumoxides einer Größe von 20 nm bis 30 nm, die Behandlung bei 1000°C lässt die Agglomeration bis zu einer Größe von über 100 nm voranschreiten.

Mit dem Temperaturprofil, das jeweils 10-minütige Haltezeiten beinhaltet, lässt sich unter Formiergas 95/5 der (222)-Peak von kubischem In_2O_3 ab etwa 190°C (unter Luft ab 230°C) nachweisen. Der (002)-Peak von $\text{In}(\text{OH})_3$ bei einem Winkel von $2\theta = 22,27^\circ$ verschwindet vollständig bei 220°C, 20 °C früher als unter oxidierender Atmosphäre. Der während der Umwandlung zuerst bis 190°C anwachsende breite, gaußförmige Peak bei $2\theta = 31,78^\circ$ ist bis zu einer Temperatur von 230°C zu beobachten. Dies ist ebenfalls bei geringeren Temperaturen als bei der Behandlung in Luft und dessen dortigem Verschwinden bis 280°C der Fall.

Mit dem kontinuierlichen Heizprogramm von 30 K/min ist die In_2O_3 -Phase nach 5 min Haltezeit bei einer Temperatur von 240°C vollständig ausgebildet. Für die unter 240°C behandelten Pulver errechnet sich eine durchschnittliche Primärkristallitgröße von 15 nm bis 20 nm anhand der In_2O_3 -Phase. Diese wächst bis auf 32 nm bei 400°C an. Wie auch die in oxidierender Atmosphäre behandelten Proben wiesen diese keine Phasen außer der kubischen Indiumoxidphase In_2O_3 , was den Schluss zulässt dass Zinn in dieses Wirtsgitter eingebaut worden ist. Um diese Vermutung untermauern zu können wurden weitere röntgenographische Messungen an Proben mit unterschiedlicher Dotierung durchgeführt. Zuerst soll jedoch das beschriebene Kristallitwachstum mit elektronenmikroskopischen Methoden näher untersucht werden.

Trotz der durch die Thermoanalyse festgestellten Analogien der Phasenumwandlung unter den beiden verwendeten Reaktionsatmosphären, scheinen diese auf das Kristallwachstum einen gewissen Einfluss zu haben. Diese durch temperaturabhängige Röntgenuntersuchung nachgewiesene Tatsache wird die Elektronenmikroskopie deutlich erkennbar. Die bei 300°C unter oxidierender Atmosphäre behandelte Probe ist in Abbildung 5.13 (B) dargestellt. Die aus Primärkristalliten von 5 nm bis 10 nm Durchmesser (in Abbildung nicht erkennbar) bestehenden Agglomerate weisen eine Größe von 20 nm bis 30 nm auf. Bei 400°C wachsen die Agglomerate zu Kristalliten der Größe zwischen 20 nm und 40 nm an. Wie man in Abbildung 5.13 (A) erkennen kann, hält der Wachstumsprozess der agglomerierten Partikel bis 1000°C an, wobei die durch Röntgendiffraktometrie errechnete Primärkristallitgröße weitestgehend zwischen 25 nm und 30 nm konstant bleibt.

Da nach den röntgenographischen Untersuchungen die Bildung der Indiumoxid-Phase unter reduzierender Atmosphäre im Vergleich zu oxidierender Atmosphäre schon in niedrigeren Temperaturbereichen beginnt, ist in Abbildung 5.14 eine unter 300°C und Formiergas 95/5 behandelte IH5% Probe dargestellt. Die Primärkristallitgröße beträgt zwischen 10 nm und 25 nm (im TEM anhand von Moiré-Interferenzen sichtbar, Abbildung rechts) und ist damit doppelt so groß als in den unter gleicher Temperatur und Luftatmosphäre dargestellten Produkte. Die Agglomerate können eine Größe von etwa 100 nm erreichen.

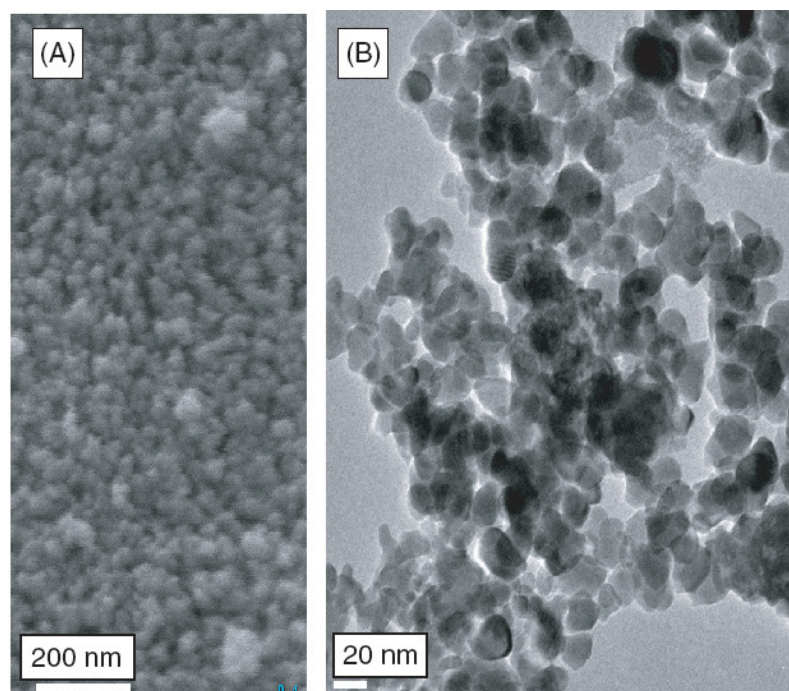


Abbildung 5.14 REM- (A) und TEM-Abbildungen (B) von Indiumhydroxid IH5% bei 300°C und in Formiergasatmosphäre 95/5 temperaturbehandelt. Abbildung (B) zeigt Kristallite mit Indiumoxid-Struktur und einer Primärkristallitgröße von 10 nm bis 25 nm. Die REM-Abbildung (A) zeigt die teilweise Agglomeration der Primärkristallite zu Objekten einer Größe bis etwa 100 nm.

Voranstehende Ergebnisse zeigen eindeutig, dass nach Temperaturbehandlung unabhängig von der verwendeten Atmosphäre die oxidische Phase mit einer kubischen Indiumoxid-Struktur erhalten werden konnte. Die Unterscheidung zwischen den verwendeten Atmosphären während der Temperaturbehandlung wird nur deshalb geführt, da prinzipiell die Umwandlung von der Hydroxid- zur Oxidstruktur separat mit anschließender Reduktion oder auch kombiniert in einem Schritt durchgeführt werden kann. Es sollen in diesem Kapitel keine Rückschlüsse auf elektronische Konfiguration der Metallatome im Kristall gezogen werden. Nachfolgend sollen die Einflüsse des Zinns auf das erhaltene Produkt untersucht werden.

5.2.3 Nachweis der Dotierung des Wirtsgitters mit Zinn

Einen ersten Hinweis auf eine eventuell auftretende Dotierung liefert das Auge beim Betrachten der Pulverproben. Abbildung 5.15 zeigt von links nach rechts drei jeweils, wie im experimentellen Teil beschrieben, bei einer Temperatur von 220°C und Wasserstoff reduzierte Pulverproben mit Dotierungen von jeweils 0 Gew.%, 2 Gew.% und 5 Gew.%. Die vierte Probe der Abbildung (rechts, farblos) ist das unter 100°C getrocknete Produkt IH5% und ist ohne dazugehöriges Spektrum abgebildet. Ohne Abbildung ist die im Spektrum enthaltene, reduzierte und mit 5 Gew.% dotierte kommerzielle Probe der Nanogate AG.

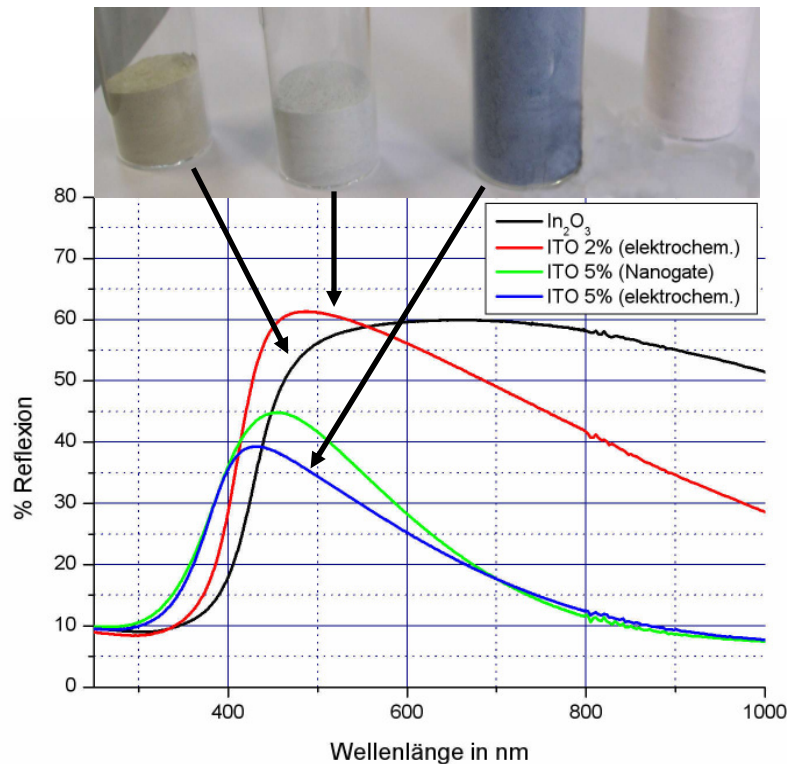


Abbildung 5.15 Foto der Proben v.l.n.r. In₂O₃, ITO2%, ITO5% und IH5% und UV/Vis-Spektren (gemessen in Reflexion) von In₂O₃, ITO2%, ITO5% und ITO5% (Nanogate) im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm bis 1000 nm. Die beiden mit 5 % Zinn dotierten Proben (grün und blau dargestellte Kurven im Spektrum) weisen einen gegenüber den übrigen Proben steileren Abfall der Reflexion im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm bis 1000 nm auf. Dies korrespondiert mit der zu beobachtenden blauen Farbe der jeweiligen Proben (3. v.l. auf dem Foto).

Um den optischen Eindruck der Proben quantifizieren zu können, sind vier Spektren in Abbildung 5.15 dargestellt. Diese lassen die folgende Aussagen zu: Die mit 5 Gew.% Zinn dotierten Proben (selbst synthetisierte und kommerzielle) weisen eine sehr große Ähnlichkeit auf, insgesamt ist die Reflexion gegenüber den beiden anderen dargestellten Proben verringert, was sich in der mit dem Auge erkennbaren dunkleren Farbe äußert. Ab dem Bereich von etwa 420 nm bis 450 nm nimmt die Reflexion bis zu einem Wert von unter 10 % bei einer Wellenlänge von größer 800 nm ab. Diese Reflexionsabnahme, die abgeschwächt auch bei der 2 Gew.% Zinn enthaltenden Probe zu beobachten ist, verursacht die deutlich erkennbare blaue Farbe der Pulver.

Die letztgenannte Probe ITO2% Probe weist ein breiteres Reflexionsmaximum auf, dessen Zentrum in Richtung größerer Wellenlängen verschoben ist. Ebenfalls deutlich erkennbar ist das zu höheren Wellenlängen verschobene Einsetzen des Reflexionsanstieges. Insgesamt ist die Reflexion dieser Probe um etwa 20 % höher, als die der ITO5% Proben. Diese beiden

Beobachtungen im Spektrum korrespondieren mit der etwas blau-grünlichen Farbe (wegen der Verschiebung der Reflexionskante zu höheren Wellenlängen) und dem insgesamt helleren Aussehen.

Die Probe des undotierten Indiumoxids unterscheidet sich am stärksten von den anderen Proben. Im Wellenlängenbereich von etwa 400 nm bis 500 nm (sichtbar als Blau) ist die reflektierte und damit detektierte Intensität relativ schwach gegenüber den höheren Wellenlängen, die Probe erscheint dem Auge als gelbfarbendes Pulver. Des Weiteren ist das Reflexionsmaximum sehr breit und erstreckt sich weit über den sichtbaren Bereich hinaus in den IR-Bereich hinein.

Die so gewonnen Daten lassen die Aussage zu, dass sich durch Dotierung des Indiumoxids, dessen optische Eigenschaften sehr stark ändern lassen. Diese Änderung der optischen Eigenschaften ist durch eine veränderte Bandstruktur des Halbleiters verursacht. Auf Grund der hohen Komplexität des Mischoxids ITO ist es zwar nicht möglich alleine aus dieser Messung direkt elektronische Eigenschaften abzuleiten, jedoch kann ein Erklärungsansatz geliefert werden. Die Leitfähigkeit des Mischoxids ITO lässt sich in zwei voneinander abhängenden Hauptursachen aufteilen. Diese sind die Dotierung selbst und die Bildung von Sauerstoffleerstellen durch Reduktionsbehandlung. Beide Effekte führen zur Generierung von freien Ladungsträgern, die als quasifreies Elektronengas im Halbleiter für die elektrische Leitfähigkeit sowie die beobachteten optischen Effekte des Halbleiters führen. Die quasifreien elektronischen Ladungsträger treten mit den eingestrahnten Lichtquanten in Wechselwirkung, es kommt zu Plasmonenschwingungen, einer kollektiven Schwingung der Leitungsbandelektronen. Die Plasmafrequenz ist durch folgende Gleichung (5.1) gegeben:¹²²

$$\omega_p = (ne^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m^*)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

Dabei sind n , e und m^* die Ladungsträgerkonzentration, Ladung und effektive Masse der Elektronen, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ_∞ die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters für hohe Frequenzen. Neben diesen elementaren Kenngrößen eines Halbleiters gehen für Volumenplasmonen auch die Abmessungen der betrachteten Partikel in die Beschreibung mit ein; auf deren vollständige mathematische Beschreibung soll an dieser Stelle verzichtet werden, kann jedoch beispielsweise bei Sönnichsen nachgelesen werden.¹²³

Die beiden oben beschriebenen Hauptursachen für die Generierung von Ladungsträgern korrespondieren mit experimentell verifizierten Beobachtungen. Beispielsweise ist zu beobachten, dass eine unter reduzierender Atmosphäre behandelte und 5 Gew.% Zinn enthaltende Probe eine Blaufärbung aufweist, die gleiche Probe jedoch unter oxidierender Atmosphäre gelb ist. Analog verhält es sich wie in Abbildung 5.15 ersichtlich mit der Variation des

Zinngehaltes. Mit steigendem Zinngehalt von 0 Gew.% über 2 Gew.% nach 5 Gew.% verändert sich die Farbe nach Reduktionsbehandlung von einem Gelbton über einen hellblauen zu einem dunkelblauen Farbton. Diese Entwicklungen sind in einem sehr stark vereinfachten Modell mit der jeweiligen Änderung der quasifreien Ladungsträger im Leitungsband erklärbar. Zusammenfassend gesehen unterstützt diese Beobachtung die These eines erfolgten Einbaus des Zinns in das Indium-Wirtsgitter. Ein Vorliegen des Zinnanteiles in einer separierten Phase oder auf der Oberfläche ohne Dotierung im Wirtsgitter als Erklärung der Farbänderung unter Änderung der Dotierung bzw. der Atmosphäre während der Temperaturbehandlung erklärt nicht den beobachteten Effekt der optischen Eigenschaften bei unveränderter Kristallstruktur.

Um den Nachweis zu erbringen, dass es sich bei dem synthetisierten Produkt nach Temperaturbehandlung um ITO und damit dotiertes Indiumoxid handelt, wurde ein weiterer Ansatz mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie verfolgt. Dazu wurden durch Einsatz verschiedener Elektroden mit definiertem Zinngehalt Produkte mit unterschiedlicher Zinnkonzentration dargestellt. Da die Zielkonzentration über die Elektrodenzusammensetzung gesteuert wird, sind Elektroden der gewünschten Zusammensetzung von 5 Gew.%, 2 Gew.% und 0 Gew.% Zinn legiert und geformt worden.

Falls eine Dotierung des Zinns in das Indiumoxid-Wirtsgitter erfolgt ist, müsste je nach Dotierkonzentration eine entsprechende Gitterkonstante zu bestimmen sein, die sich von der Gitterkonstante der jeweils anderen Produkte entsprechend unterscheidet. Dazu wurden die bei jeweils 220°C in beschriebener Weise unter Wasserstoff reduzierten Proben mit unterschiedlichem Zinngehalt röntgenographisch untersucht. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

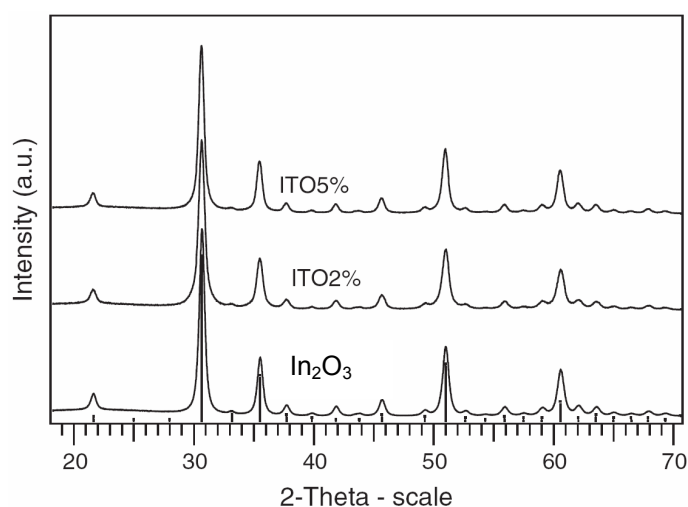


Abbildung 5.16 XRD-Aufnahmen von Indiumoxid mit unterschiedlichem Zinn-Gehalt: 0 Gew.% (In_2O_3), 2 Gew.% (ITO2%) und 5 Gew.% (ITO5%) nach erfolgter Reduktionsbehandlung bei 220°C. Die eingezeichneten Linien gehören zur kubischen Indiumoxid-Struktur In_2O_3 ,¹²⁰ diese ist die einzige in den untersuchten Proben nachweisbare Phase.

Wie zu erwarten weisen alle gemessenen Proben eindeutig die kubische Indiumoxid-Phase auf.¹²⁰ Die Reflexlinien der Phase sind in der Abbildung 5.16 eingezeichnet und stimmen sowohl in der Lage als auch der Intensität mit den untersuchten Produkten sehr gut überein. Mit dem Programm Topas wurden die Gitterkonstanten der gemessenen Proben bestimmt. Diese sind in nachfolgender aufgetragen.

Tabelle 6 Gitterkonstanten der mit 0 Gew.%, 2 Gew.% und 5 Gew.% Zinn-dotierten Indiumoxide.

IO	ITO2%	ITO5%
$(10.1258 \pm 0.001) \text{ \AA}$	$(10.1237 \pm 0.001) \text{ \AA}$	$(10.1288 \pm 0.001) \text{ \AA}$

Man beobachtet bei der mit 2 Gew.% Zinn dotierten Probe einen Rückgang der Gitterkonstanten um $0,0021 \text{ \AA}$ in Bezug auf die undotierte Probe, das mit 5 Gew.% Zinn dotierte ITO hingegen weist gegenüber der 2 Gew.% Probe eine Gitteraufweitung um $0,0051 \text{ \AA}$ auf. Ein im Verlauf ähnliches Verhalten finden Binczycka¹²⁴ und Frank.¹⁵ Dieses Verhalten wird dort damit erklärt, dass geringe Zinnkonzentrationen unter etwa 2 at.% die Gitterabstände wegen des im Vergleich zum In^{3+} -Ions kleineren Ionenradius von Sn^{4+} sinken lassen. Eine weitere Erhöhung des Zinngehaltes führt jedoch zu einem entgegen gesetzten Verhalten. Die höher geladenen Sn^{4+} -Ionen verstärken die abstoßenden Kräfte (Coulombkraft). Dies führt zu einer Gitteraufweitung. Diese Beschreibung deckt sich mit den in dieser Arbeit gemessenen Gitterparametern, so dass man von einem Einbau der Zinnionen in das Indiumoxidgitter ausgehen kann. Wegen möglicher Messfehler und der damit verbundenen Fehlergrenzen, sind diese Messungen auf Grund der nur geringfügigen Änderungen der Gitterkonstanten als besonders kritisch einzustufen.

5.2.4 Vertiefende Untersuchung mit XPS und Mößbauerspektroskopie

Der nachgewiesene Einbau von Zinn alleine ist jedoch für die elektrischen Eigenschaften nicht ausreichend. Zinn kann mit Sauerstoff sowohl als zweiwertige (SnO) als auch als vierwertige Spezies (SnO_2) vorliegen. Die Valenz des Zinnatoms ist jedoch für die elektronischen Eigenschaften von größter Bedeutung. Im zweiwertigen Zustand (Sn^{2+}) vermindert das Ion die elektrische Leitfähigkeit, es wirkt im Gitter als Falle für die freien Ladungsträger und vermindert somit deren Anzahl.¹²⁵ Der Einbau von vierwertigem Zinn anstelle eines dreiwertigen Indiumions führt hingegen zur Generierung von freien Ladungsträgern. Jedes Sn^{4+} -Ion wirkt

als Elektronendonator und erhöht die Elektronenanzahl im Leitungsband um jeweils ein Elektron (im hier verwendeten, stark vereinfachten Modell).

Um weitere Informationen über die Elementzusammensetzung und vor allem die Bindungszustände der beteiligten Atome zu erhalten wurden XPS-Messungen am Produkt ITO5% (nach erfolgter Reduktion wie beschrieben) durchgeführt. Ein Teilausschnitt des aufgenommenen Spektrums ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

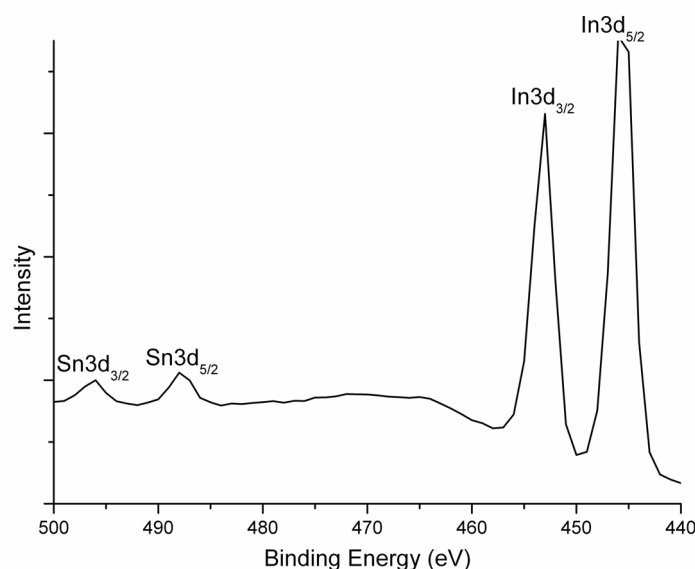


Abbildung 5.17 XPS-Teilspektrum von ITO 5%. Auftragung der Intensität gegen die Bindungsenergie in eV. Das Spektrum enthält die beiden jeweils zu Zinn (3d) und Indium (3d) gehörenden Peaks.

Im Anhang ist das über den gesamten Messbereich aufgenommene Spektrum einer ITO5% Probe dargestellt. Die aus diesem Spektrum gewonnene Oberflächenzusammensetzung (vgl. experimenteller Teil) kann man aus Tabelle 7 ersehen.

Tabelle 7 Durch XPS bestimmte Elementzusammensetzung und Bindungsenergien von ITO5%

Signal	Corrected BE in eV	Experim. BE in eV	Norm. Area	Atom %
O (1s)	530.2	530.9	63400	44.49
Sn (3d)	486.7	487.3	23386	1.85
In (3d)	444.4	445.0	331039	28.43
C (1s)	284.6	285.3	14402	25.23

Trotz des relativ großen Fehlers bei der Bestimmung des Kohlenstoffanteils auf der Oberfläche, kann man die Aussage treffen, dass wie zu erwarten mit 25,23 at.% ein relativ großer Anteil an Kohlenstoff auf der Probe zu finden ist. Dies ist ein Hinweis dafür, dass der Modifikator auf den Partikeln angesiedelt ist, und deshalb auch mit dem oberflächensensitiven Untersuchungsverfahren XPS in dieser Größenordnung nachgewiesen werden kann. Die

Temperaturbehandlung bei 220°C war nicht ausreichend, um den organischen Anteil in größerem Maßstab zu verringern. Diese Tatsache wird im Diskussionsteil elektrischen Messungen noch diskutiert. Der relative Anteil an Zinn zu Indium beträgt 6,1 at.%, was ein etwas höherer Anteil als der in die Elektrode eingesetzten und der über EDX und ICP-OES bestimmten Werte darstellt. Dies ist eventuell ein Hinweis dafür, dass die synthetisierten Partikel nicht gänzlich homogen sind, sondern sich ein geringer Anteil des Zinns auf der Oberfläche befindet.

Um der Frage nach der Bindungsumgebung nachzugehen wird ein Teil des Spektrums im Bereich von 500 nm bis 440 nm vergrößert in Abbildung 5.17 dargestellt. Von den in der Beschriftung angegebenen Werten für die Bindungsenergie muss jeweils noch ca. 0,7 eV als Korrekturfaktor abgezogen werden. Nach Fan¹⁷ beträgt die Differenz der Bindungsenergien des zweiwertigen und vierwertigen Zinns 0,5 eV und ist somit mit der hier vorhandenen Geräteauflösung von etwa 1 eV nicht nachweisbar. Nach Pujilaksono¹⁸ kann man jedoch schließen, dass Zinn in einem oxidierten Zustand vorliegt. Die Autoren beschreiben die Peakposition $\text{Sn}3d_{5/2}$ des metallischen Zinns bei einem Wert von 484,9 eV, was gegenüber des hier gemessenen Wertes von 487 eV, einer Verschiebung von 2 eV entspräche.

Auch die gemessene Position des $\text{In } 3d_{5/2}$ Peaks bei 445 eV ist so weit von dem in der Literatur¹⁸ beschriebenen Wert von metallischem Indium bei 443,6 eV entfernt, dass diese Phase ausgeschlossen werden kann. Die Autoren messen 444,8 eV für $\text{In } 3d_{5/2}$ und 452,5 eV für $\text{In } 3d_{3/2}$. Diese Messergebnisse stehen in gutem Einklang mit den selbst gemessenen Werten von 445 eV und 452 eV.

Um die Entwicklung des Kohlenstoffgehaltes wie durch Thermoanalyse erhalten nachvollziehen zu können und insbesondere auch deren Entwicklung an der Oberfläche, wurde eine mit 5 Gew.% dotierte und bei 500°C kalzinierte Probe näher untersucht. Die Untersuchung wurde wegen der besseren Geräteauflösung am IFOS Kaiserslautern durchgeführt.

Tabelle 8 Durch XPS bestimmte Elementzusammensetzung ITO5% getempert bei 500°C

Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
C 1s	285.000	3.840	29141.3	0.278	12.011	5.96	1.28
O 1s	530.000	2.992	670974.4	0.780	15.999	53.10	15.18
Sn 3d	486.000	2.680	243529.7	7.875	118.744	1.89	4.02
In 3d	444.000	2.640	4623525.5	7.265	114.820	38.64	79.27

Die so gewonnene Elementzusammensetzung ist in Tabelle 8 dargestellt. Beachtlich ist dort das genau zu der Elektrodenzusammensetzung passende Elementverhältnis von Indium und Zinn. Dieses entspricht einem Zinnanteil von 5,1 Gew.% bezogen auf den Metallanteil. Auch

der Kohlenstoffgehalt hat sich gegenüber der in Tabelle 7 dargestellten Messwerte auf etwa 20 % verringert.

Tabelle 9 Peaklage des Zinns im XPS-Detailspektrum von ITO5%

Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Sn 3d 5	486.364	1.821	33600.7	7.875	118.744	57.73	57.73
Sn 3d 3	494.799	1.901	24667.3	7.875	118.744	42.27	42.27

Abbildung 5.18 zeigt den für die Untersuchung des Zinns interessanten Teilbereich im XPS-Spektrum. Nach Auswertung des Spektrums durch Fitanpassung erhält man für den Sn3d_{3/2} bzw. Sn3d_{5/2} Werte von 494,80 eV bzw. 486,36 eV (siehe Tabelle 9). Nachdem die in Abbildung 5.17 und Tabelle 7 dargestellten Ergebnisse auf Grund der zu geringen Geräteauflösung keine eindeutige Unterscheidung zwischen den Sn²⁺ und Sn⁴⁺ Komponenten zuließ, ist dies jedoch eindeutig möglich und auch nötig, da die Verunreinigung mit zweiwertigem Zinn wie beschrieben zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führen würde.¹⁸ Shuttleworth¹²⁶ beschreibt Peaklagen von 486,3 eV für Sn⁴⁺3d_{5/2} bzw. 485,8 eV für Sn²⁺3d_{5/2}. Die hier gezeigte Peaklage bei 486,36 eV zeigt somit eindeutig das Vorliegen von vierwertigen Zinnkomponenten.

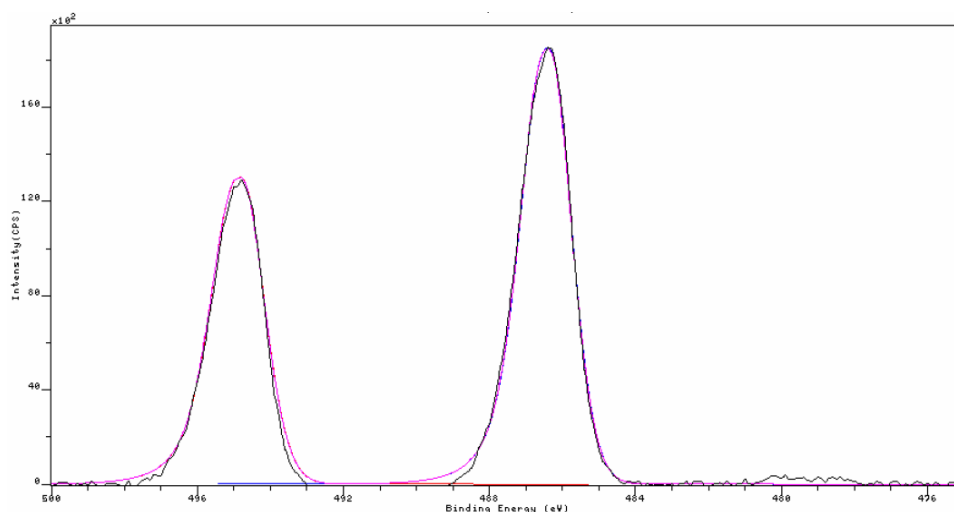


Abbildung 5.18 XPS-Teilspektrum von ITO5% nach Temperaturbehandlung bei 500°C. Die Abbildung zeigt die Peaks von Sn3d_{3/2} bzw. Sn3d_{5/2} mit Werten von 494,80 eV bzw. 486,36 eV.

Zusammenfassend kann man somit folgende Erkenntnis aus der XPS-Messung gewinnen: Innerhalb der Messgenauigkeit konnte keine zweiwertigen Zinnkomponente nachgewiesen

werden. Somit ist von dieser Komponente keine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten, da Zinn vollständig im vierwertigen Zustand vorliegt. Das Vorliegen von metallischen Anteilen an Indium und Zinn konnte gänzlich ausgeschlossen werden. Die beobachteten Bindungsenergien der Zinn- und Indiumkomponenten entsprechen den in der Literatur veröffentlichten Werten. Das Vorliegen organischer Bestandteile über eine Temperatur von 220°C bzw. 500°C hinaus konnte analog zur Thermoanalyse nachgewiesen werden. Dies führt möglicherweise zu Beeinträchtigungen bezüglich der elektrischen Eigenschaften, worauf in dem entsprechenden Diskussionsteil noch eingegangen wird.

Um neben der oberflächensensitiven Methode XPS noch einen weiteren Einblick in die Bindungszustände und den Kristallaufbau der Proben im Gesamtvolumen zu erhalten, wurden ^{119}Sn Mößbauermessungen von den Proben IH5% und ITO5% durchgeführt. Auf Grund spezifischer Isomerieverschiebungen mößbauer-aktiver Kerne (hier ^{119}Sn) in den erhaltenen Spektren, kann auf deren Oxidationszustand und anhand der Aufspaltung der Spektren unter Berücksichtigung der Strukturdaten (Raumgruppe) auf die Umgebung der Zinnatome geschlossen werden.

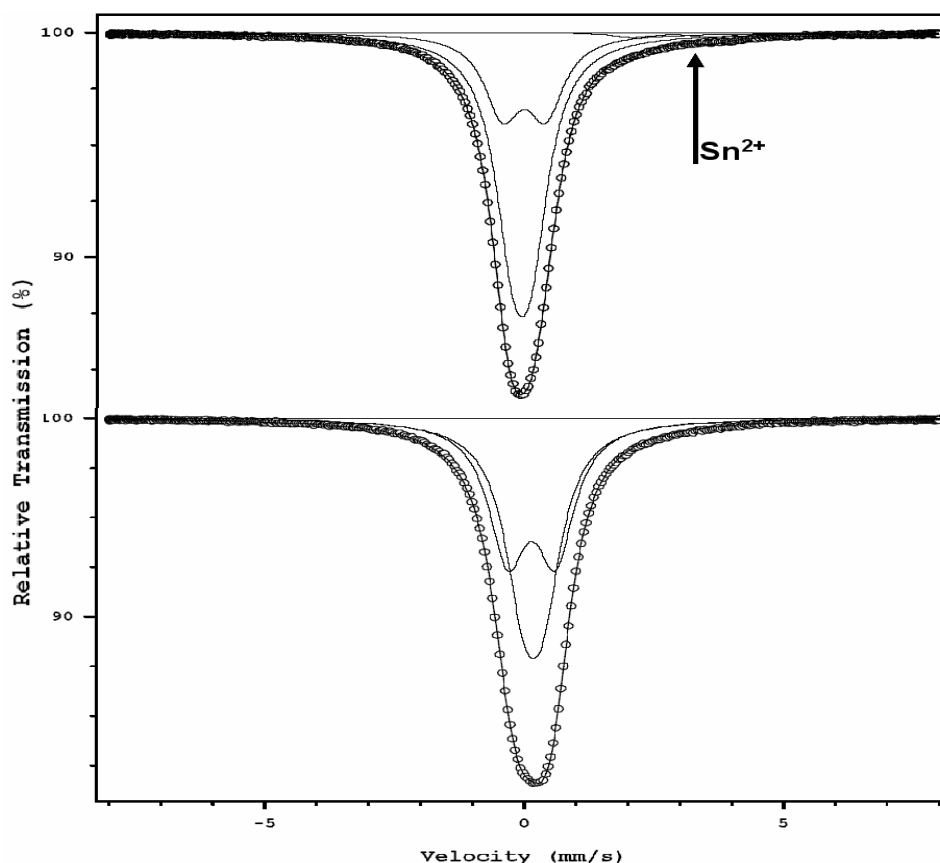


Abbildung 5.19 ^{119}Sn Mößbauerspektrum von Indiumhydroxid mit einem Zinnanteil von 5 Gew.% (IH5%, oben) und Indium-Zinn-Oxid mit einem Zinnanteil von 5 Gew.% (ITO5%, unten). Das obere Spektrum weist eine schwache Absorption im positiven Geschwindigkeitsbereich auf. Dies lässt auf die Anwesenheit von zweiwertigem Zinn schließen (markierte Stelle).

Dazu müssen die erwarteten Aufspaltungen durch verschiedene Fitparameter an die Messkurve angepasst werden und können dann bei entsprechender Übereinstimmung zu den angenommenen Ergebnissen führen. Mit dieser Messmethode sind Nachweisgrenzen von 2 % bzw. unter 2,5 % erreichbar.^{127, 128} Die beiden Spektren der Proben IH5% und ITO5% mit den zugehörigen Fits sind in Abbildung 5.19 als Graphen aufgetragen. Das Spektrum des getrockneten Präzipitats IH5% (oben) stellt hauptsächlich eine aufgeweitete Linie mit einer schwach negativen Isomerieverschiebung dar, was einem typischen Spektrum vierwertigen Zinns entspricht. Gute Fitergebnisse konnten bei Wahl zweier überlagerter Quadrupol Doublets erhalten werden ($QS_1 = 0,345(5)$ mm/s, $IS_1 = -0,054(3)$ mm/s; $QS_2 = 0,832(10)$ mm/s, $IS_2 = 0,008(3)$ mm/s; Flächenverhältnis $A_2/A_1 = 0,37(2)$). Darüber hinaus weist das Spektrum eine schwache Absorption im positiven Geschwindigkeitsbereich auf. Dies lässt auf die Anwesenheit von zweiwertigem Zinn schließen. Sowohl die gemessenen Sn^{2+} - als auch die Sn^{4+} -Komponenten stimmen mit den von Udawatte,¹⁶ durch Kofällung synthetisiertem und zinndotierten InOOH, angefertigten Spektren überein. Die für die zweiwertige Komponente gefundenen Mößbauerparameter ($QS = 1,56(5)$ mm/s, $IS = 2,87(3)$ mm/s; relative Fläche 1,5(1) % liegen ebenfalls sehr nahe an den von ihm gefundenen Werten. Nach einer Hydrothermalbehandlung bei 300°C für 24 h ist nach Udawatte die zweiwertige Zinnkomponente verschwunden.¹⁶

Das Mössbauerspektrum der kalzinierten und reduzierten Probe ITO5% ist breiter und etwas unsymmetrischer als das von der IH5% Probe. Es weist eine für Sn^{4+} typische, leicht positive Isomerieverschiebung auf. Das Sn^{2+} -Doublett ist nicht mehr nachweisbar. Somit ist das zweiwertige Zinn während der Temperaturbehandlung oxidiert und (innerhalb der Nachweisgrenzen) nicht mehr vorhanden. Es gibt keine Anzeichen für ein Vorhandensein von Sn^0 , das sich in einem Peak bei positiven Geschwindigkeiten äußern würde. Für α -Zinn wäre eine Isomerieverschiebung von 2,00 mm/s und für die metallische β -Zinn Phase eine Verschiebung von 2,56 mm/s im Vergleich zu SnO_2 zu erwarten.¹²⁹

Die für die Sn^{4+} -Komponenten gemessenen Spektren entsprechen den von einer Vielzahl von Autoren^{8, 16, 124, 130-132} für vierwertiges Zinn in ITO-Systemen beobachteten. Allgemein werden zum Erhalt gut an die Messung angepasster Fitwerte zwei sich überlagernde Quadrupoldoublets benötigt, deren Anordnung jedoch willkürlich gewählt werden kann. Es können entweder zwei Doublets mit fast identischen Quadrupolaufspaltungen, jedoch unterschiedlichen Isomerieverschiebungen, gewählt werden oder aber zwei Doublets mit unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen aber fast gleichen Isomerieverschiebungen. Im hier behandelten Fall können zwei fast identisch gute Anpassungen mit beiden Möglichkeiten erhalten werden, im ersten Fall mit Mößbauerparametern $QS_1 = 0,640(2)$ mm/s, $IS_1 = 0,014(3)$ mm/s; $QS_2 = 0,569(2)$ mm/s, $IS_2 = 0,286(3)$ mm/s; Flächenverhältnis $A_2/A_1 = 1,23(2)$ und im anderen Fall mit $QS_1 = 0,385(6)$ mm/s, $IS_1 = 0,179(2)$ mm/s; $QS_2 = 0,928(8)$ mm/s, $IS_2 =$

0,143(2) mm/s; Flächenverhältnis $A_2/A_1 = 0,69(2)$. Die letztgenannte Interpretation wird in der Literatur allgemein nur deshalb gegenüber der anderen Möglichkeit bevorzugt, da die größeren Differenzen der Quadrupolaufspaltungen leichter mit strukturellen Argumenten der angenommenen Verbindung in Einklang zu bringen ist, als das bei großen Unterschieden der Isomerieverschiebungen der Fall wäre.

In der kubischen Bixbyite-Struktur von Indiumoxid (Raumgruppe Ia₃) sind 32 Metallatome pro Einheitszelle enthalten. Davon besetzen $\frac{1}{4}$ die 8b Plätze (üblicherweise als B-Plätze bezeichnet) und $\frac{3}{4}$ die 24d (D-Plätze). Die Bixbyite-Struktur kann dadurch abgeleitet werden, indem man so Leerstellen in das kubische Sauerstoffuntergitter einbaut, dass zwei Sauerstoffatome entlang der Raumdiagonale für die B-Plätze bzw. entlang der Flächendiagonale für die D-Plätze fehlen. Folglich besetzen die Metallatome auf den B-Plätzen das Zentrum von trigonal verzerrten Sauerstoff-Oktaedern bzw. auf den D-Plätzen eine stärker verzerrte Umgebung von 6 Sauerstoffnachbarn. Die beiden Plätze sind schematisch in Abbildung 5.20 dargestellt.

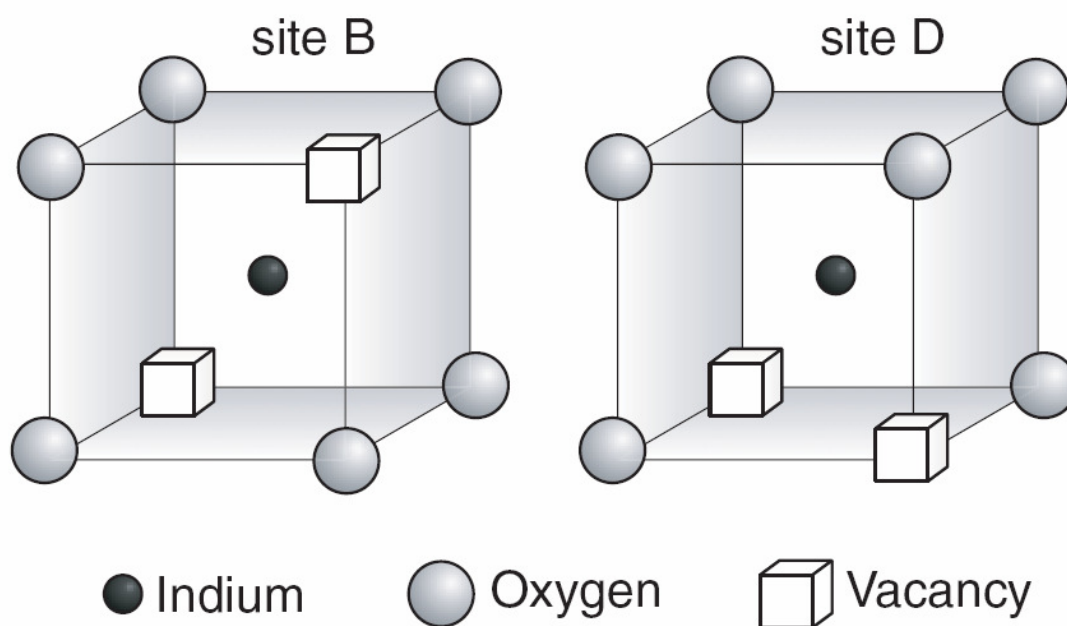


Abbildung 5.20 B- und D-Plätze in der In_2O_3 Bixbyite-Struktur.¹²⁴

Zinn in ITO mit Bixbyite-Struktur besetzt Indiumplätze substitutional und verursacht deshalb einige Autoren^{16, 124, 130-132} dazu, die ^{119}Sn Mößbauerspektren mit zwei Quadrupol Doublets für die D- und B-Plätze anzupassen und zu interpretieren. Dennoch wird die Beschreibung für die Sn^{4+} -Atome in ITO noch dadurch komplizierter, dass zur Ladungskompensation zusätzliche Sauerstoffatome ins Gitter eingebaut werden müssen.¹³³ Falls diese zusätzlichen Sauerstoffatome die Sauerstoffleerstellen der D- und B-Plätze besetzen, entstehen neben

den genannten Konfigurationen noch Sn^{4+} -Plätze mit 7 oder sogar 8 Sauerstoffatomen als nächste Nachbarn. Diese zusätzlichen Konfigurationen sollten im Mössbauerspektrum mit zusätzlichen Quadrupol Doublets bedacht werden.⁸ Solche Details können jedoch von keiner Mößbauermessung mit Zuverlässigkeit nachgewiesen werden, da dazu die allgemeine Messauflösung nicht ausreicht. Jedoch kann mit Sicherheit die Aussage getroffen werden, dass innerhalb der Messgenauigkeit keinerlei metallisches Zinn vorliegt und die aufgenommenen Spektren sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmen.

Ohne weiter detailliert auf die komplizierten Zusammenhänge der ITO-Struktur einzugehen, kann man erkennen, dass das elektrochemisch hergestellte und das kommerzielle ITO von Nanogate sehr ähnliche Fitwerte ergeben. Unter der Annahme, dass es sich bei dem kommerziell zu erwerbenden Produkt tatsächlich um ITO handelt, kann man nach den Fitwerten der ¹³⁴Tabelle 10 davon ausgehen, dass es sich bei dem elektrochemisch synthetisierten Produkt ebenfalls um ITO handelt. Eine Ähnlichkeit der beiden Proben auf Grund des gleichen Wirtsgitters für die Zinnatome ist ausgeschlossen, weil man mit der hier durchgeführten Mössbauerspektroskopie nur die Zinnatome und deren Umgebung schließen kann. Also sind die Zinnatome mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in gleicher Weise (unter Berücksichtigung der Fehler und Einflüssen der Reduktion mit dabei entstehenden Sauerstofffehlstellen) in das Indiumgitter eingebaut.

¹³⁴**Tabelle 10** Fitwerte ITO5% (INM) und ITO 5% Nanogate (beide reduziert und mit 5% dotiert)

	ITO INM	ITO Nanogate
Parameter	Fitwerte	Fitwerte
Sn4+: QuadSplit	0.38137	0.36272
IsoShift	0.17575	0.17038
Area	0.52535	0.5394
Sn4+: QuadSplit	0.92374	0.92078
IsoShift	0.1454	0.16335
Area	0.47465	0.4606

Vergleicht man nun die Messungen an der Stelle, an der zweiwertiges Zinn vorläge (Isomer-shift von 2,85 mm/s), so erkennt man dass die Messpunkte der elektrochemisch hergestellte Probe, im Gegensatz zum kommerziellen Produkt sowie des in der parallel durchgeführte Doktorarbeit von Babel¹³⁴ erhaltenen Produktes (dort wurde durch XPS-Messungen das Vorliegen des Zinns in vierwertiger Konfiguration nachgewiesen), an dieser Stelle eine kleine Abweichung vom durchgeführten Fit aufweisen. Dies deutet eventuell auf eine kleine (< 2-3 %) Verunreinigung mit zweiwertigem Zinn hin, liegt jedoch nahe am Bereich der Nachweisgrenze. Der geringe Anteil erklärt möglicherweise, warum dieser nicht von anderen

Messmethoden nachgewiesen werden konnte. Dies wird dann verständlich wenn man von einer Verunreinigung von 2-3 % ausgeht und dabei bedenkt, dass dieser Anteil auf den Zinnanteil bezogen ist.

5.2.5 Elektrische Charakterisierung an Schichten

Zur elektrischen Charakterisierung der erhaltenen Partikel gibt es, um möglichst anwendungsnah zu arbeiten, zwei Möglichkeiten. Die Verarbeitung der Partikel in Schichten bzw. die Herstellung von aus Partikeln bestehenden Presskörpern. Beide Methoden bieten Vor- und Nachteile. Die elektrische Charakterisierung an Schichten bietet den Vorteil, dass homogene Oberflächen darstellbar sind. Somit können Oberflächenmessungen größere Aussagekraft zugemessen werden. Ein Nachteil der Schichtherstellung ist der Bedarf an zusätzlichen Additiven zuerst zur Modifikation der Partikel um Agglomeration zu verhindern (Modifikation mit TODS) und anschließend zur Polymerisation von glasartigen Schichten (Polymerisation von MPTS). Zusätzlich wurde ein Photostarter verwendet, um die Polymerisation UV-induziert durchführen zu können. Damit werden die gemessenen Widerstände erfahrungsgemäß höher, jedoch ist keine Temperung der Schichten erforderlich, was die Möglichkeit einer Applikation auf Kunststoffen eröffnet, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt wurde.

Für die Anwendung der Partikel in TCO-Schichten müssen dabei zwei Faktoren besonders berücksichtigt werden: Die Partikel müssen hinreichend klein sein, um eine gute Transparenz der Schicht zu gewährleisten. Dieser Wert liegt nach der Erfahrung im Bereich von etwa 25 nm bis 40 nm. Um eine gute Leitfähigkeit erzielen zu können, sollten die Partikel jedoch nicht zu klein sein, da sich die Vergrößerung der Oberflächen und die damit verbundene Korngrenzstreuung nach Gleichung (5.2) stark auf die Mobilität und damit direkt auf die Leitfähigkeit auswirkt.¹³⁵

$$\mu = L \cdot q \left(\frac{1}{2\pi \cdot m^* \cdot kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{E_B}{kT} \right) \quad (5.2)$$

Dabei ist L die Korngrenze in cm, q die Ladung in C, m* die effektive Elektronenmasse in kg, k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in K und E_B die Energie der Potentialbarriere in eV.

Zur Bestimmung der Partikelgröße misst man die BET-Oberfläche. Diese beträgt für Indiumoxid 52 m²/g, für ITO2% 71 m²/g, für ITO5% 57 m²/g und beim kommerziellen ITO5% 42

m²/g. Die zugehörigen Partikelgrößen kann man unter Annahme einkristalliner, sphärischer Partikel mit Hilfe von Gleichung (5.3) bestimmen. Trotz dieser starken Vereinfachung ist es damit möglich, eine Größenordnung für die durchschnittliche Partikelgröße zu erhalten, die für die Modifikation der Oberflächen von großer Bedeutung ist. Um eine belastbare Partikelgrößenverteilung zu erhalten, müssen jedoch verschiedene Messmethoden (z.B. TEM, XRD, UPA) genutzt, verglichen und kritisch hinterfragt werden.

$$S_{BET} = \frac{6}{x \cdot \rho} \quad (5.3)$$

Dabei ist S_{BET} die gemessene BET-Oberfläche in m²/g, x der Partikeldurchmesser in m und ρ die Dichte in kg/m³. Die für die Proben errechneten Werte sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11 BET-Oberflächen und daraus errechnete Partikelgrößen

	Indiumoxid	ITO2%	ITO5%	ITO 5% (Nanogate)
BET in m ² /g	52.0	71.0	57.0	42.0
Partikelgröße in nm	20.6	15.1	18.8	25.5

Die Angaben der Partikelgröße stellen keine Absolutangabe dar, weil die Annahme gleich großer, sphärischer Partikel eine starke Näherung darstellt. Sie dienen jedoch bei großer Abweichung als Hinweise für eventuell vorliegende Unterschiede der einzelnen Produkte.

In Tabelle 12 sind die Flächenwiderstände der vier betrachteten Proben nach jeweils 10 UV-Härtetvorgängen und 24h nach diesen angegeben. Aus den Flächenwiderständen kann unter Verwendung der Schichtdicken (Größenordnung 600 nm) der spezifische Widerstand angegeben werden. Da jedoch alle Proben gleich behandelt wurden, ähnliche BET-Oberflächen aufweisen und um Größenordnungen verschieden sind, wurde auf die Messung der Schichtdicken und anschließende Berechnung der spezifischen Widerstände verzichtet.

Tabelle 12 An Schichten mit 4-Punkt Messungen gemessene Flächenwiderstände nach 10 UV-Härtebehandlungen und 24 h danach.

	Substrat S1	Substrat S2	Substrat S3	Substrat S4
Flächenwiderstand in kΩ nach	ITO 5% Nanogate	ITO5%	ITO2%	In ₂ O ₃
10 Härtetvorgängen	1,582	439,4	1.158	22,75
24h	3,029	536,5	1.395	71,14

Als Ergebnis kann man folgendes festhalten: Die mit dem Nanogate ITO 5% hergestellten Schichten haben einen etwa um den Faktor 300 besseren Flächenwiderstand als die vergleichbaren mit ITO5% hergestellten Schichten. Die ITO5% hat gegenüber der ITO2% Schicht einen um ca. Faktor 2,5 geringeren Widerstand. Die Indiumoxidschicht hat einen um ca. Faktor 20 geringeren Widerstand als die ITO5% Schicht S2 aber einen um ca. Faktor 15 größeren Flächenwiderstand als Substrat S1 (Nanogate). Die von Babel¹³⁴ hergestellten, UV-gehärteten Schichten mit einer Dotierung von 10 % liegen mit Werten von 1,19 k Ω bzw. 6,12 k Ω in einem ähnlichen Größenbereich als die mit Substrat 1 bezeichnete Schicht.

Das überraschende Ergebnis, dass das undotierte Indiumoxid einen geringeren Flächenwiderstand aufweist als das dotierte, gibt einen Hinweis darauf, dass im elektrochemisch synthetisierten Produkt eine nicht leitende bzw. eine stark isolierende Fremdphase enthalten ist. Diese Phase könnte ein nicht vollständig eingebautes Zinnoxid aus der Dotierung sein oder ein in kleinem und unter der Nachweisgrenze der durchgeführten Messungen liegenden Anteil an zweiwertigem Zinn, der die Leitfähigkeit behindert. Diese Beobachtung ist eventuell mit der beobachteten geringen Abweichung der Anpassung in den Mössbauermessungen im Bereich der Isomerieverschiebung von zweiwertigem Zinn zu erklären. Diese könnte durch unreichende Kalzination verursacht sein. In der Arbeit von Babel¹³⁴ konnte kein zweiwertiges Zinn nachgewiesen werden, ebenso verschwindet diese Phase in der Literatur vollständig nach 24 h Hydrothermalbehandlung unter 300°C. Deshalb muss für zukünftige Reduktionen auf ein anderes Konzept umgestiegen werden. Anstatt einer kurzen Reduktion mit reinem Wasserstoff bei 220°C, muss auf länger andauerndere Reduktion bei höheren Temperaturen unter Formiergas umgestellt werden. Zur zusätzlichen Verbesserung der Homogenität sollte eine Behandlung im Drehrohrföfen erfolgen.

5.2.6 Elektrische Charakterisierung an Pellets

Die in Tabelle 5 aufgeführten Proben wurden mit den dort beschriebenen Meßmethoden untersucht. Die niedrigsten Leitfähigkeiten aller gemessenen Presslinge mit Messwerten zwischen 0,17 Scm⁻¹ und 0,22 Scm⁻¹ wiesen die Proben as prepared (AP) auf. Dieses Resultat ist, trotz der dem Pressvorgang folgenden Temperaturbehandlung, wahrscheinlich auf den nachgewiesenen hohen Karbonatgehalt der Ausgangsproben zurückzuführen. Die Farbe dieser gepressten Proben war ein dunkles Blau. Dies zeigt die durch Reduktionsbehandlung bewirkte Änderung in der elektronischen Struktur des verwendeten Ausgangsmaterials. Damit zeigt sich jedoch auch ganz deutlich, dass die bei diesen Proben vorliegende, durch Reduktion veränderte Kristallstruktur, keine hinreichende Bedingung für gute elektrische Leitfähigkeit des Materials darstellt.

Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten, der bei zwischen 900°C und 1100°C unter den in Tabelle 5, Seite 106 beschriebenen Bedingungen behandelten Proben sind in Abbildung 5.21 logarithmisch aufgetragen.

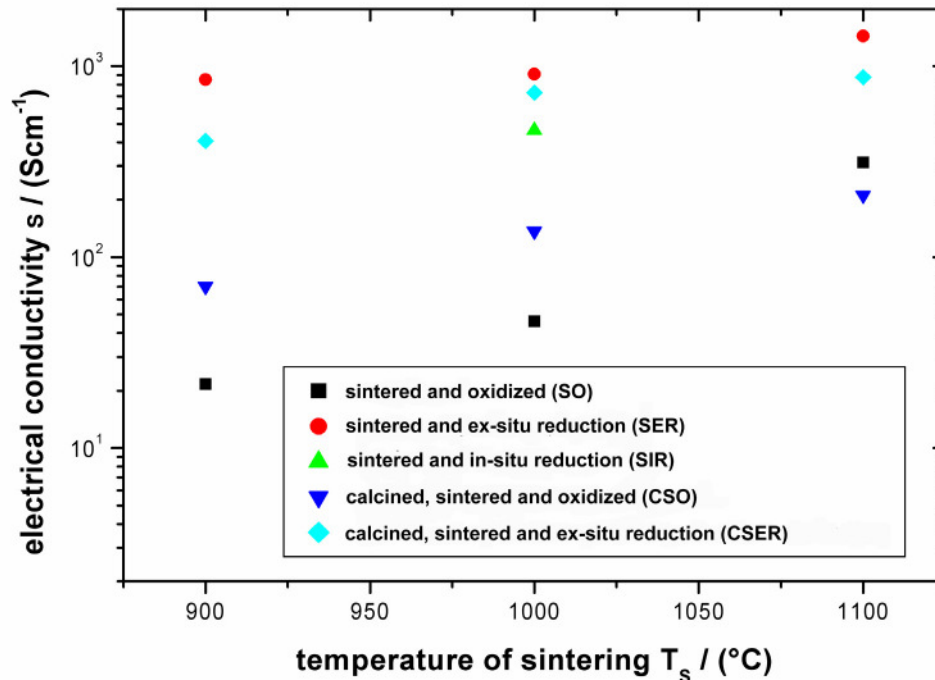


Abbildung 5.21 Elektrische Leitfähigkeiten der untersuchten Pellets in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung. Leitfähigkeiten der Proben SO steigen von 22 Scm⁻¹ bei 900°C bis auf 313 Scm⁻¹ bei 1100°C. Die höchsten gemessenen Leitfähigkeiten weisen die Proben SER mit 852 Scm⁻¹ (900°C) bis 1442 Scm⁻¹ (1100°C) auf.

Die Sinterung der Pellets in einem solchen Temperaturbereich führt zu verschiedenen Effekten. Auf der einen Seite wird die Leitfähigkeit durch Bildung einer keramischen Mikrostruktur mit wachsenden Korngrößen und Zusammenwachsen von einzelnen Körnern erhöht. Dieser Effekt ist unter allen Sinterparametern beobachtbar und auch nachvollziehbar. Höhere Temperaturen führen nach dem beschriebenen Effekt zu höheren Leitfähigkeiten.

Die beiden Arten der Reduktionsbehandlung (ex-situ und in-situ) verursachen beide einen Anstieg der Leitfähigkeiten. Während die in-situ Reduktion, die bei einer Temperatur von 1000°C über einen Zeitraum von 8 h durchgeführt wurde (grünes Dreieck), zu einer Leitfähigkeit von nur 461 Scm⁻¹ geführt hat, wies die unter gleicher Temperaturbehandlung nachträglich für 3 h bei 250°C reduzierte Probe (hellblaue Raute, in Tabelle 5 als SER bezeichnet) eine Leitfähigkeit von 911 Scm⁻¹ auf. Dieser Unterschied ist erstaunlich, da im in-situ Prozess die Reduktionsdauer länger ist und auch die Reduktion bei höheren Temperaturen

im Vergleich zur ex-situ Reduktion durchgeführt wurde. Zusätzlich deutet die Farbe der in-situ Pellets auf einen höheren Reduktionsgrad hin. Dies scheint jedoch nicht der (einzige) entscheidende Faktor für die auftretende elektrische Leitfähigkeit zu sein, sondern viel mehr die Entwicklung der Mikrostruktur innerhalb der Pellets.

Vergleicht man nun die zwischen 900°C und 1100°C hergestellten Proben SER (ex-situ reduziert nach der Sinterung) untereinander, kann man einen deutlicheren Farbunterschied der Proben untereinander feststellen. Die Farbe und der damit in Zusammenhang gebrachte Reduktionszustand ändert sich von einem Blauton bei 900°C über ein hellblau bei 1000°C zu einem grünlichen Farbton bei 1100°C. Dieser gegenüber den nur gesinterten Proben SO deutlichere Farb- bzw. Reduktionszustandsänderung stehen folgende Leitfähigkeitswerte gegenüber: 852 Scm^{-1} für die Temperaturbehandlung mit 900°C (SER900), 911 Scm^{-1} für 1000°C und 1442 Scm^{-1} für 1100°C. Die durch die erwähnten mikrostrukturellen Effekte verursachte, mit zunehmender Temperatur ansteigende Leitfähigkeiten werden teilweise durch den Effekt einer höheren Reduktion der bei niedrigeren Temperatur gesinterten Proben ausgeglichen. Dieser höhere Reduktionsgrad dieser Proben SER900 kann mit der geringeren Dichte erklärt werden, die möglicherweise somit eine vollständigere Reduktion zulässt (mehr Mikroporen und Zwischenräume).

Es ist interessant festzustellen, dass sich die Vorbehandlung durch Kalzination nicht auf beide Reihen (CSO bzw. CSER) im Vergleich auf deren nicht vorbehandelten Vergleichsreihen gleich auswirkt. Während wie eben beschrieben in der Reihe der Oxidativen Behandlung (CSO) gegenüber deren Vergleichsreihe (SO) die elektrische Leitfähigkeit ansteigt, ist bei der Reihe mit Vorbehandlung und anschließender ex-situ Reduktion (CSER) eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeiten gegenüber deren Vergleichsreihe (SER) zu beobachten. Die beiden Reihen entsprechen jeweils den roten, runden Kreisen für SER und den hellblauen Rauten für CSER. Die Messung ergab folgende Messwerte: 406 Scm^{-1} (852 Scm^{-1}) für 900°C, 730 Scm^{-1} (911 Scm^{-1}) für 1000°C und 878 Scm^{-1} (1442 Scm^{-1}) für 1100°C; Vergleichsreihe SER jeweils in Klammern.

Das optische Erscheinungsbild der verschiedenen Pellets lässt den Schluss zu, dass die Reduktion von Pellets mit vorheriger Temperaturbehandlung und anschließender Reduktion (Serie CSER) gegenüber der Reihe ohne Temperaturvorbehandlung (SER) weniger ausgeprägt ist. Dies kann mit einer höheren Dichte der vorgetemperten Proben und der dadurch verursachten Behinderung einer vollständigen Reduktion durch die geänderte Mikrostruktur erklärt werden. Darüber hinaus kann eine Verschiebung des Temperaturbereiches in dem die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeiten hauptsächlich auftritt beobachtet werden. Dieser Bereich liegt bei den nicht vorbehandelten Proben zwischen 1000°C und 1100°C und verschiebt sich durch die vorangestellte Temperung zu Temperaturen zwischen 900°C und 1000°C.

Vergleicht man die Ergebnisse der an den Pellets angewandten elektrischen Meßmethoden miteinander, so stellt man fest dass zwischen den Oberflächen- und Volumenleitfähigkeiten Unterschiede von ungefähr einer Größenordnung gefunden werden konnten. Dies ist möglicherweise eine Konsequenz von unvollständiger Reduktion innerhalb der Keramik, die sich in einer geringeren Volumenleitfähigkeit gegenüber der Oberflächenleitfähigkeit manifestiert.

Um ein Gefühl für die voranstehend diskutierten Messwerte zu erhalten, soll kurz auf die Literatur und die dort gefundenen Ergebnissen eingegangen werden. Es wird von einer sehr großen Anzahl von verschiedenen Herstellungsmethoden für ITO-Schichten mit einer damit verbundenen großen Bandbreite von elektrischen Leitfähigkeiten berichtet.¹³⁶⁻¹⁴⁵ Die veröffentlichten Messwerte bewegen sich in einem Bereich von 200 Scm^{-1} bis 8000 Scm^{-1} , vereinzelt wurde sogar von Werten oberhalb von 10^4 Scm^{-1} berichtet.^{146, 147} Während die Messwerte der über chemische Methoden hergestellten Schichten am unteren Ende dieser Bandbreite angesiedelt sind,¹³⁶⁻¹³⁸ liegen physikalische Techniken wie Laser-, Plasma-, Elektronenstrahl-, Aufdampfungs- und besonders Sputtertechniken im oberen Messwertebereich. Des Weiteren wurden, ähnlich wie in dieser Arbeit, oftmals verschiedene Nachbehandlungsverfahren, wie die Temperung oder die Durchführung verschiedener Reduktionsschritte, der hergestellten Schichten (bzw. Pellets) durchgeführt, um die Leitfähigkeiten weiter zu verbessern.¹⁴⁸⁻¹⁵²

Während die Mehrheit der Charakterisierungen von elektrischen Leitfähigkeiten an Schichten durch Oberflächenmessungen, meistens in der auch in dieser Arbeit verwendeten 4-Punkt Messanordnung, durchgeführt wurden, gibt es nur wenige Berichte zu Messungen an Volumenproben.^{20, 153} Noch seltener sind Publikationen elektrischer Leitfähigkeiten von ITO Pulverproben.¹⁵⁴

Die in dieser Arbeit erreichten Leitfähigkeiten sind im Vergleich zu mit chemischen Methoden erhaltenen Proben recht gut,¹³⁶⁻¹³⁸ können jedoch beispielsweise nicht an die durch Sputtermethoden erreichten Leitfähigkeiten heranreichen. Der hier verwendete Reduktionsprozess nach der Temperung bringt beispielsweise sehr gute Resultate für die relative Erhöhung der Leitfähigkeiten, verglichen mit Messungen von Ambrosini.¹⁴⁸ Eine vorangestellte Kalzination erweist sich in Verbindung mit alternativen Temper- und Reduktionsbehandlung als vielversprechende Alternative zum Erreichen guter elektrischer Leitfähigkeiten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Volumenmessungen der Leitfähigkeiten ergeben Messwerte der gleichen Größenordnung wie den von Ba²⁰ und Chen¹⁵³ berichteten. Im Gegensatz zu diesen Messungen waren die Leitfähigkeiten von den as prepared (AP) Proben sehr gering und damit vergleichbar mit den von Seo¹⁵⁴ für Pulverproben veröffentlichten Messwerten.

Die Ursache für diese Tatsache fügt sich sehr gut in die Ergebnisse für die hergestellten Schichten ein. Das durch die Synthese dargestellte Pulver weist alle in dieser Arbeit unter-

suchten charakteristischen Eigenschaften von ITO auf und kann wegen des breiten Spektrums der angewandten Untersuchungsmethoden auch zweifelsfrei als dotiertes Indium-Zinn-Oxid angesehen werden. Somit bleibt als Erklärung der relativ hohe Kohlenstoffgehalt (siehe durchgeführte CHN-Analyse) der Produkte nach der im experimentellen Teil beschriebenen Reduktion bei 220°C, die hier als Ausgangsprodukt für alle Presslinge und auch die Schichtherstellung dienen. Somit liegt das Ziel weiterer Untersuchungen ganz klar in der Verringerung des Kohlenstoffgehaltes, was durch Veränderung der Kalzinations- und Reduktionsbedingungen, ein zwischengelagerter Waschschriff des erhaltenen Hydroxids oder einer Verringerung der vorgelegten organischen Komponenten während der Syntheseführung erreicht werden könnte. Möglicherweise könnte auch eine Verunreinigung des Hydroxids während der Synthese durch den Kohlenstoffdioxid-Gehalt der Luft einen negativen Einfluss auf das Endprodukt haben. Eine Entfernung dieser sich möglicherweise an den Oberflächen anlagernden Karbonatverunreinigungen ist nach den in dieser Arbeit im Teil der Zinkoxidsynthese gefundenen Ergebnissen schwieriger zu bewerkstelligen, als mögliche Acetatgruppen aus der Verwendung von Ammoniumacetat. Die Ammoniumgruppen sind nach den Ergebnissen der CHN-Analysen schon nach der Einengung im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C nicht mehr nachzuweisen und fallen somit als mögliche Störparameter aus.

Abschließend kann jedoch nach der Betrachtung der Charakterisierung aller Untersuchten Proben ein positives Resümee gezogen werden. Es konnten nach Temperungs- und Reduktionsbehandlung Messwerte für die elektrische Leitfähigkeit von bis zu 1400 Scm^{-1} erreicht werden, ein im Vergleich zu anderen, durch chemische Methoden hergestellter ITO Proben, sehr guter Wert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein elektrochemisches Verfahren entwickelt und untersucht, das die Synthese von nanoskaligen Oxiden, insbesondere Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Zinkoxid (ZnO) sowie verschiedene Vorstufen ermöglicht. Ein besonderer Fokus lag dabei auf der möglichst einfachen Syntheseführung und einfachen Edukten, um eine ökonomisch und ökologisch verträgliche Methode mit der Möglichkeit der Skalierbarkeit zu größeren Stoffmengen zu schaffen.

Zunächst wurden verschiedene Syntheseführungen und Syntheseaufbauten untersucht. Die Änderung und Optimierung der Versuchsgeometrie führte dazu, dass anfangs auftretende Verunreinigungen der Reaktionsprodukte mit metallischen Anteilen bedingt durch den Versuchsaufbau vollständig verhindert werden konnten. Um eine Variation der Umgebungsumosphäre des Elektrolyten durchführen zu können, wurde für die Synthesen der Modellschubstanz Zinkoxid ein geschlossener Reaktoraufbau entwickelt, der einen Luftausschluss und die Spülung des Reaktionsraumes mit einem Spülgas ermöglichte. Weitere Erfordernisse des Reaktoraufbaus waren die reproduzierbare Anbringung der Versuchselektroden und deren Kontaktierung, ohne eine Elektrolytverunreinigung durch anodische Auflösung der Kontaktstellen zu verursachen, die Möglichkeit der Elektrolyttemperierung und Strömungsführung mit entsprechender Anreicherung des Produktes in einem Absetzbehälter. Die Durchströmung des Elektrolyten mit einem Spülgas und die Integration verschiedener Messgeräte und deren Betrieb mit dem Problem der Beeinflussung der elektrischen Geräte durch die im Elektrolyten vorherrschenden Potentialdifferenzen und Ladungsträgerflüsse waren weitere Herausforderungen, die mit dem neu entwickelten Versuchsaufbau gelöst werden konnten. Mit der entwickelten Steuerungssoftware wurde neben der erforderlichen periodischen Umpolung der Gleichstromspannung, der Zudosierung von Säuren als Elektrolytzusätze und der Einhaltung vorgegebener Versuchsparameter auch die Messwertaufnahme ermöglicht.

Für das System Zink/Zinkoxid wurden verschiedene Precursorsysteme und deren Bildung in Abhängigkeit der variierten Versuchsparameter Synthesespülgas, Elektrolytzusatz, Synthesetemperatur und Trocknungsbedingungen untersucht. So wurde gezeigt dass eine Versuchsdurchführung bei 30°C ohne Elektrolytzusatz und Trocknung unter 100°C zu reinphasigem, hexagonalem Zinkoxid führt, das in blumen- bzw. sternförmig angeordneter nadelförmiger Morphologie vorliegt. Die Kristallite erreichen eine Länge von bis zu 2 µm und einem Durchmesser bis zu 400 nm.

Unter Zudosierung von Essigsäure konnte ebenfalls reinphasiges, hexagonales Zinkoxid mit vorhergehend beschriebener Morphologie erhalten werden, das zusätzlich Partikel mit einer

Primärkristallitgröße von 20 nm enthielt. Diese bimodale Verteilung war für eine Trocknung bei 100°C zu beobachten.

Die Variation der Synthesetemperatur ermöglichte die Darstellung von δ -Zinkhydroxid, β - und ϵ -Zinkhydroxid. Durch thermoanalytische Untersuchungen (TG, DSC-MS, IR) und temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen wurde die Umwandlung der Phasen untersucht und eine mit der Literatur übereinstimmende Zersetzungstemperatur der ϵ - und β -Zinkhydroxid Phase um 130°C bestimmt. Die Zinkhydroxide eignen sich nach den gefundenen Ergebnissen als Precursoren für partikuläres Zinkoxid, jedoch ist eine Beimischung von nadelförmigen Morphologien nicht gänzlich auszuschließen.

Weiterhin konnte die Bildung von Zinkcarbonat Hydroxiden gezeigt werden. Durch Variation des Synthesepülgases und der daraus resultierenden Phasenbildung konnte die CO₂-Aufnahme des Elektrolyten aus der Umgebungsatmosphäre eindeutig nachgewiesen werden. Die erhaltenen Phasen wurden mit IR und XRD charakterisiert und durch thermoanalytische Messungen deren Phasenumwandlung untersucht. Als Umwandlungstemperatur wurden 270°C festgestellt. Die gefundenen Phasen $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ eignen sich ebenfalls als Precursoren für die Herstellung nanoskaligen Zinkoxids.

Für die beiden Monocarbonsäuren Essigsäure und Propionsäure als Elektrolytzusätze konnte die Synthese von bilamellaren basischen Zinksalzen nachgewiesen werden. Die gefundenen Phasen $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden mit XRD, IR und elektronenmikroskopischen Methoden charakterisiert und die Zersetzung und Umwandlung zu ZnO bei 120°C nachgewiesen. Weiterhin wurde ein Modell der Struktur in Anlehnung an Literaturveröffentlichungen vorgeschlagen, das die gefundenen Netzebenenabstände von 13,7 Å für Acetat bzw. 14,7 Å für Propionat in der Zwischenschicht der gefundenen Phase erklärt. Ebenfalls konnte für Zitronensäure als Elektrolytzusatz eine entsprechende Schichtstruktur erhalten werden, deren Netzebenenabstand 13,0 Å betrug. Durch die Variation der Nachbehandlungsbedingungen (Trocknung, Zentrifugation) konnte gezeigt werden, dass sich die Bildung dieser Phase grundlegend von der mit enthaltenen Monocarbonsäuren unterscheidet. So bildet sich diese schon im Syntheseprozess, wohingegen die bilamellaren basischen Zinksalze (Acetat, Propionat) erst während der Nachbehandlung des Syntheseproduktes gebildet werden. Dieser grundsätzliche Unterschied zeigt sich auch in der Zersetzungstemperatur, die für die Zitronensäure enthaltende Schichtstruktur bei über 300°C liegt. Die gefundene Phase ist ein vielversprechender Precursor für Zinkoxid, nach Temperaturbehandlung bei 400°C bilden sich kristalline Partikel einer Größe von 20 nm, ohne Anzeichen von Agglomeration.

Neben den beschriebenen bilamellaren basischen Zinksalzen konnten weiter Schichtsysteme mit Netzebenenabständen von 21,5 Å für Propionsäure und 19,8 Å für Essigsäure als Elektrolytzusatz gefunden werden. Die Zunahme des Netzebenenabstandes ist durch die zu-

sätzliche Methylengruppe und den bimolekularen Aufbau der Zwischenschicht zu erklären. Es wurde ein Modell für einen möglichen Schichtaufbau angegeben. Über NMR- und IR-Untersuchungen, sowie mit thermoanalytischen Messungen konnte Carbonat als Bestandteil der gefundenen Phase nachgewiesen werden. Weder das Zersetzungsverhalten mit einer Zersetzungstemperatur über 180°C, noch die beobachtete Struktur wurden bisher in der Literatur beschrieben. Das gefundene System ist ebenfalls als Precursor für partikuläres Zinkoxid der Größe von etwa 10 nm geeignet. Weiterhin sei auf die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten der Hydroxid-Schichtsysteme verwiesen.

Für das System Indium-Zinn-Oxid (ITO) wurden, mit 0 %, 2 % und 5 %, drei unterschiedliche Zinn-Dotierkonzentrationen untersucht. Röntgenographische Untersuchungen zeigten die Darstellung eines Precursors mit Indiumhydroxid-Struktur. Der Precursor ist sehr feinkristallin und enthält zwischen 1 nm bis 2 nm große Partikel, diese wachsen unter Betrachtung am Elektronenmikroskop bis auf 5 nm an. Untersuchungen am EDX bestätigen die Dotierkonzentrationen der in den Elektroden eingesetzten Zinnkonzentrationen, der Nachweis auf Ebene einzelner Kristallite ist für den Precursor jedoch nicht möglich. Mit Hilfe von ^{119}Sn Mößbauerspektroskopie konnte ein Anteil von zweiwertigem Zinn nachgewiesen werden, dieser sinkt nach Temperaturbehandlung unter die Nachweisgrenze. Ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls in der Literatur für Indiumhydroxid berichtet. Der Anteil zweiwertigen Zinns konnte durch XPS-Untersuchungen nicht bestätigt werden, was mit der besseren Empfindlichkeit der Mößbauermessungen für diesen konkreten Fall zu erklären ist.

Die Umwandlung des Precursors zum ITO wurde unter verschiedenen Reaktionsgasen durchgeführt. Es wurden Formiergas 95/5, synthetische Luft, sowie reiner Wasserstoff verwendet. Die Verwendung von reinem Wasserstoff bei einer Temperatur von 220°C führte auf Grund einer stark ausgeprägten exothermen Reaktion zu einer Temperaturerhöhung auf über 280°C. Diese Reaktion entspricht der Zersetzung der aus der Syntheseführung enthaltenen organischen Substanzen (Ammoniumacetat). Für die beiden Reaktionsspülgase Formiergas und Synthetische Luft war die entsprechende Reaktion in einem Temperaturbereich um 310°C zu beobachten. Dort war die Umwandlung bis zu einer Temperatur von 360°C vollständig abgeschlossen. Die erhaltenen Partikelgrößen ließen sich über die Kalzinationstemperatur einstellen. So erhält man Partikelgrößen von 15 nm bis 20 nm für eine Temperatur von 240°C und um 30 nm für 400°C.

Eine erfolgte Dotierung des dargestellten ITO wurde über die Bestimmung der Gitterabstände nachgewiesen. So sinkt nach einem verwendeten Modell für dieses System der Gitterabstand eines 2 % dotierten ITO gegenüber In_2O_3 wegen des kleineren Ionenradius von Sn^{4+} gegenüber In^{3+} , bei einer Dotierung von 5 % kehrt sich dieser Effekt jedoch wegen der höhe-

ren Ladung des Sn^{4+} -Ions und der daraus resultierenden abstoßenden Kräfte wieder um. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit in der Literatur veröffentlichten Verläufen.

Außerdem wurden die erhaltenen Partikel mit 3,6,9-Trioxadecansäure (TODS) modifiziert um Agglomeration zu verhindern und anschließend zur Polymerisation von glasartigen Schichten 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS) zugegeben. Zusätzlich wurde ein Photostarter verwendet, um die Polymerisation UV-induziert durchführen zu können. Die erhaltene Suspension wurde durch Spin-coating auf Glas aufgebracht. Die gefundenen Leitfähigkeiten blieben hinter den Vergleichsproben eines kommerziell hergestellten Produktes zurück, es konnte jedoch eine zufriedenstellende Transparenz der dargestellten Schichten beobachtet werden.

Um Volumen- und Schichtleitfähigkeiten von dem erhaltenen ITO zu bestimmen wurden mit einer Uniaxialpresse Pellets mit einer Kraft von 2 kN bzw. 5 kN hergestellt. Es konnten Leitfähigkeiten bis zu 1440 Scm^{-1} erreicht werden, die im Vergleich zu anderen nasschemisch hergestellten Proben einen guten Wert für die Leitfähigkeit liefern. Die Unterschiede beider gefundenen Leitfähigkeiten wurden diskutiert und eine Verunreinigung durch organische Bestandteile nach zu niedriger Temperaturbehandlung der untersuchten Probe von 220°C als Ursache für die verhältnismäßig geringere Leitfähigkeit identifiziert. Diese organischen Verunreinigungen sind nach der Temperaturbehandlung der Pellets über 800°C vollständig verschwunden.

7 Abkürzungen

e	Elementarladung $e=1,60219 \cdot 10^{-19}$ As	[As]
η	dynamische Viskosität	[kgm ⁻¹ s ⁻¹]
r	Radius	[m]
$\vec{F}$	Kraft	[N]
v	Geschwindigkeit	[ms ⁻¹]
M	molarer Masse	[mol]
I	Strom	[A]
t	Zeit	[s]
z	Ladungszahl bzw. Wertigkeit $z = z^*e$	[As]
F	Faradaykonstante $F=96485$	[Asmol ⁻¹]
$\vec{E}$	Elektrisches Feld	[NA ⁻¹ s ⁻¹]
λ	Wellenlänge	[m]
N_A	Avogadrozahl $N_A=6.0221415 \times 10^{23}$	[1]
S_{BET}	BET-Oberfläche	[m ² g ⁻¹]
V_m	Molvolumen des Analysegas(es) (N_2)	[cm ³ mol ⁻¹]
σ	Platzbedarf eines Analysemoleküls	[m ²]
m	Masse der zu untersuchenden Probe	[kg]
V_0	Molvolumen des Gases bei Standardbedingungen	[cm ³ mol ⁻¹]
C	BET-Konstante	[1]
V_M	Volumen einer Monolage	[m ³]
P	Druck des Adsorptivs (Gleichgewichtsdruck)	[Nm ⁻²]
P_0	Sättigungsdampfdruck des Analysegas(es)	[Nm ⁻²]
V	beim Gleichgewichtsdruck adsorbierte Analysegasvolumen	[cm ³]
α	Polarisierbarkeit	[J ⁻¹ C ² m ²]
$\bar{\mu}$	Dipolmoment	[Cm]
E_0	Ruheenergie des Elektrons $E_0 = mc^2 = 0,511$ MeV	[MeV]
h	Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J · s	[Js]
E_{kin}	kinetische Energie	[J]
M_{eq}	elektrochemisches Äquivalent	[gA ⁻¹ s ⁻¹]
Q	Ladungsmenge	[As]
u	elektrische Beweglichkeit	[As ² kg ⁻¹]

A	Elektrodenquerschnittsfläche	[m ²]
l	Elektrodenabstand	[m]
c	Stoffmengenkonzentration	[m ⁻³]
U	Spannung	[JA ⁻¹ s ⁻¹]
ρ	Spezifischer Widerstand	[Ω cm]
R	Widerstand	[Ω]
κ	elektrische Leitfähigkeit	[Ω^{-1}]
d	Abstand zweier Netzebenen	[m]
L	Halbwertsbreite	[m]
D	Kristallitgröße	[rad]
$\hbar$	Planksches Wirkungsquantum $\hbar = h / 2 \pi$	[m ² kgs ⁻¹]
M	Atommasse	[kg]
k	Wellenvektor	[m ⁻¹]
ω	Kreisfrequenz	[s ⁻¹]
τ	Lebensdauer	[s]
Γ	Energieunschärfe	[J]
H	Enthalpie	[J]
R	Universelle Gaskonstante R=8,31447 J/molK	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]
ν	Frequenz	[s ⁻¹]
N(E)	Besetzungszahl eines Niveaus	[1]
g	Entartungsgrad	[1]
I	Intensität	[1]
P	Elektrische Leistung	[Js]
β	Stromausbeute	[1]
L	Krongrenze	[cm]
m*	effektive Masse	[kg]
k bzw. k _B	Boltzmannkonstante k=1,3806 · 10 ⁻²³ J/K	[JK ⁻¹]
E _B	Energie der Potentialbarriere	[J]
E _{Bin}	Bindungsenergie der emittierten Elektronen	[J]
Φ_{Sp}	Austrittsarbeit des Spektrometers	[J]
I	Ionenstärke	[mol ⁻¹]

8 Literaturverzeichnis

1. K.Tomantschger, G.Palumbo, F.Gonzalez, H. Natter, R.Hempelmann, F.Endres, U.Erb and K.T.Aust, Elektrochemische Synthese nanokristalliner Materialien. Jahrbuch Oberflächentechnik. 60. R. Suchentrunk, (2004)
2. M. Andrés-Vergés and M. Martinez-Gallego, J. of Materials Science 27, 3756 (1992)
3. R. Rüffler, R. Clasen, H. Natter, A. Dierstein and R. Hempelmann. Innovative processing and synthesis of ceramics, glasses, and composites 4 (2000). St. Louis, Missouri: The American Ceramic Society 293.
4. R. Rüffler, R. Clasen, H. Natter, A. Dierstein and R. Hempelmann. Innovative processing and synthesis of ceramics, glasses, and composites 4(2000). St. Louis, Missouri: The American Ceramic Society 623.
5. M. Andrés-Vergés, A. Mifsud and C. J. Serna, Materials Letters 8, 115 (1989)
6. M. Iwasaki, Y. Inubushi and S. Ito, J. of Materials Science Letters 16, 1503 (1997)
7. T. M. Shang, J. H. Sun, Q. F. Zhou and M. Y. Guan, Crystal Research and Technology 42, 1002 (2007)
8. N. Yamada, I. Yasui, Y. Shigesato, H. Li, Y. Ujihira and K. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 2856 (1999)
9. H. Tetsuka, T. Ebina, T. Tsunoda, H. Nanjo and F. Mizukami, Nanotechnology 18, 1 (2007)
10. M. Veith, B. Rabung, I. Grobelsek, M. Klook, F. E. Wagner and M. Quilitz, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9, 2616 (2009)
11. H. Rafla-Yuan and J. F. Cordaro, J. Appl. Phys. 69, 959 (1991)
12. H. Rafla-Yuan and J. F. Cordaro, J. Appl. Phys. 74, 4685 (1993)
13. M.Berber, V.Bulto, R.Kliß and H.Hahn, Scripta Materialia 53, 547 (2005)
14. S. H. Brewer and S. Franzen, Journal of Alloys and Compounds 338, 73 (2002)
15. G. Frank and H. Köstlin, Appl. Phys. A 27, 197 (1982)
16. C. P. Udawatte, K. Yanagisawa and S. Nasu, Journal of Solid State Chemistry 154, 444 (2000)
17. J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, J. of Applied Physics 48, 3524 (1977)
18. B. Pujilaksono, U. Klement, L. Nyborg, U. Jelvestam, S. Hill and D. Burgard, Mater. Charact. 54, 1 (2005)
19. J. E. Song, Y. H. Kim and Y. S. Kang, Curr. Appl. Phys. 6, 791 (2006)
20. J. Ba, D. Fattakova-Rohlfing, A. Feldhoff, T. Brezesinski, I. Djerdj, M. Wark and M. Niederberger, Chem. Mater. 18, 2848 (2006)
21. N. Al-Dahoudi and M. A. Aegerter, Mater. Sci. 20, 71 (2002)
22. C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich and A. Gázsó, *Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien*, Wissenschaften, I.f.T.-A.d.Ö.A.d., Editor. 2008: Wien.
23. Y. C. Kang and S. B. Park, J. of Materials Science 31, 2409 (1996)
24. L. C. Klein, Thin Film Processes 2. Sol-Gel Coatings, ed. Vossen, J.L.Academic Press, (1991)
25. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Bristol: Institute of Physics, (1995)
26. C. Hamann and W. Vielstich, Elektrochemie 1: Leitfähigkeit, Potentiale und Phasengrenzen Bonn: Verlag Chemie GmbH, (1975)
27. *Römpp Chemie*. 2006, Georg Thieme Verlag: Stuttgart.
28. C. H. Hamann and W. Vielstich, Elektrochemie. 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage Aufl.Wiley-VCH, (2005)
29. Goldmann Lexikon Physik München: Bertelsmann Lexikon Verlag GmbH, (1999)
30. K. Nakashima, T. Saito and T. Maekawa; US-A-5417816 (1995)
31. O. Nobuhiro; JP-A-63195101 (1987)
32. A. Dierstein, H. Natter, F. Meyer, H. O. Stephan, C. Kropf and R. Hempelmann, Scripta Mater. 44, 2209 (2001)

33. H. Natter, M.-S. Löffler, A. Dierstein, J. Divisek and R. Hempelmann, *Nanokristalline Metalle und Oxide: Elektrochemische Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*, in Elektrochemische Verfahren für neue Technologien, Kolb, D.M.; K.Mund and J.Russow, Editors. p. 82.
34. M. Kitano, T. Okabe and M. Shiojiri, *J. of Crystal Growth* 166, 1116 (1996)
35. M. Kitano and M. Shiojiri, *J. Electrochem. Soc.* 144, 809 (1997)
36. A. Shkurankov, H. Natter and R. Hempelmann, *Electrochemical Synthesis of Nanocrystalline Zinc Oxide from Aqueous Electrolytes*, in Grundlagen und Anwendungen der Elektrochemischen Oberflächentechnik, J.Russow and J.Besenhard, Editors. 2004.
37. G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana and F. Wypych, *Solid State Ionics* 178, 1143 (2007)
38. K. Shinoda and N. Aikawa, *Physics and Chemistry of Minerals* 25, 197 (1998)
39. M. Catti, G. Ferraris, S. Hull and A. Pavese, *Physics and Chemistry of Minerals* 22, 200 (1995)
40. M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, *Inorganic Chemistry* 32, 1209 (1993)
41. A. Kasai and S. Fujihara, *Inorganic Chemistry* 45, 415 (2006)
42. F. Delorme, A. Seron, M. Licheron, E. Veron, F. Giovannelli, C. Beny, V. Jean-Prost and D. Martineau, *Journal of Solid State Chemistry* 182, 2350 (2009)
43. H. Morioka, H. Tagaya, J. I. Kadokawa and K. Chiba, *Journal of Materials Science Letters* 18, 995 (1999)
44. J. W. Boclair and P. S. Braterman, *Chemistry of Materials* 10, 2050 (1998)
45. A. d. Roy, C. Forano and J. P. Besse, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, ed. Rives, V. New York: Nova Science Publishers Inc, (2001) 5
46. J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans and X. Duan, *Preparation of layered double hydroxides*, in Structure and Bonding. 2005. p. 89.
47. P. Benito, M. Herrero, C. Barriga, F. M. Labajos and V. Rives, *Inorganic Chemistry* 47, 5453 (2008)
48. W. H. R. Shaw and J. J. Bordeaux, *Journal of the American Chemical Society* 77, 4729 (1955)
49. A. Naghash, T. H. Etsell and B. Lu, *Journal of Materials Chemistry* 18, 2562 (2008)
50. M. Adachi-Pagano, C. Forano and J. P. Besse, *Journal of Materials Chemistry* 13, 1988 (2003)
51. A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage Berlin: de Gruyter, (1985)
52. N. Morel-Desrosiers, J. Pison, Y. Israeli, C. Taviot-Guého, J. P. Besse and J. P. Morel, *Journal of Materials Chemistry* 13, 2582 (2003)
53. Y. Israeli, C. Taviot-Guého, J. P. Besse, J. P. Morel and N. Morel-Desrosiers, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 791 (2000)
54. D. L. Bish, *Bulletin de Mineralogie* 103, 170 (1980)
55. N. Iyi, K. Okamoto, Y. Kaneko and T. Matsumoto, *Chemistry Letters* 34, 932 (2005)
56. N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko and K. Kitamura, *Chemistry of Materials* 16, 2926 (2004)
57. L. Moyo, N. Nhlapo and W. W. Focke, *Journal of Materials Science* 43, 6144 (2008)
58. C. Henrist, J. P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont and R. Cloots, *Journal of Crystal Growth* 249, 321 (2003)
59. S. P. Newman and W. Jones, *Journal of Solid State Chemistry* 148, 26 (1999)
60. F. Cavani, F. Trifirò and A. Vaccari, *Catalysis Today* 11, 173 (1991)
61. M. S. Gasser, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73, 103 (2009)
62. A. I. Khan and D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry* 12, 3191 (2002)
63. H. Tagaya, N. Sasaki, H. Morioka and J. Kadokawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* 341, 413 (2000)
64. G. R. Williams, A. I. Khan and D. O'Hare, *Mechanistic and kinetic studies of guest ion intercalation into layered double hydroxides using time-resolved, in-situ X-ray power diffraction*, in Structure and Bonding. 2005. p. 161.
65. M. A. Ulibarri, I. Pavlovic, M. C. Hermosillo and J. Cornejo, *Applied Clay Science* 10, 131 (1995)

66. F. Li and X. Duan, *Applications of layered double hydroxides*, in Structure and Bonding. 2005. p. 193.
67. J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano and J. P. Besse, Applied Clay Science 18, 255 (2001)
68. H. Müller-Tamm, H. Frielingsdorf, G. Schweier and L. Reuter; 2.024.282 (1971)
69. S. Velu, N. Satoh, C. S. Gopinath and K. Suzuki, Catalysis Letters 82, 145 (2002)
70. J. M. Oh, S. J. Choi, S. T. Kim and J. H. Choy, Bioconjugate Chemistry 17, 1411 (2006)
71. C. S. Liao and W. B. Ye, Electrochimica Acta 49, 4993 (2004)
72. B. Rabung, *Untersuchung und Herstellung nanoskaliger Oxide durch ein neues elektro-chemisches Verfahren*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**
73. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS),
74. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 00-020-1435
75. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 01-001-0089
76. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 00-038-0385
77. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 01-079-0206
78. Z. Li, Q. Yu, Y. Luan, G. Zhuang, R. Fan, R. Li and C. Wang, CrystEngComm 11, 2683 (2009)
79. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 01-072-1100
80. K. Rauscher, Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 7., überarb. Aufl. Leipzig : Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, (1982)
81. H. Auer and K. E. Mann, Zeitschrift für Metallkunde 28, 323 (1936)
82. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 00-048-1021
83. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction. third printing edition Aufl. Addison-Wesley Publishing Company, (1967)
84. S. Margulies and J. R. Ehrman, Nucl. Instrum. Methods 12, 131 (1961)
85. V. R. Ouhadi, R. N. Yong, N. Shariatmadari, S. Saeidijam, A. R. Goodarzi and M. Safari-Zanjani, Journal of Hazardous Materials 173, 87
86. D. Chen, G.-I. Chen, G. Chen, L. Hao and Z.-h. Chen, Journal of Non-Crystalline Solids 355, 1602 (2009)
87. H. Kurt, Helvetica Chimica Acta 26, 1037 (1943)
88. W. Feitknecht, Helvetica Chimica Acta 32, 2294 (1949)
89. W. Feitknecht, Helvetica Chimica Acta 13, 314 (1930)
90. P. Schindler, Helvetica Chimica Acta 42, 577 (1959)
91. P. Schindler, H. Althaus and W. Feitknecht, Helvetica Chimica Acta 47, 982 (1964)
92. W. Schröder and H. Schmäh, Z. Elektrochem. 48, 241 (1942)
93. R. Giovanoli, H. R. Oswald and W. Feitknecht, Helvetica Chimica Acta 49, 1971 (1966)
94. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. System-Nummer 32 Zink Ergänzungsband. **1956**, Gmelin- Institut in Clausthal-Zellerfeld Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße. 826.
95. Z. Xingfu, H. Zhaolin, F. Yiqun, C. Su, D. Weiping and X. Nanping, Journal of Physical Chemistry C 112, 11722 (2008)
96. K. Adamczyk, M. Premont-Schwarz, D. Pines, E. Pines and E. T. J. Nibbering, Science 326, 1690 (2009)
97. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 11-0287
98. T. Biswick, W. Jones, A. Pacula, E. Serwicka and J. Podobinski, Solid State Sciences 11, 330 (2009)
99. M. Bitenc, M. Marinsek and Z. Crnjak Orel, Journal of European Ceramic Society 28, 2915 (2008)
100. Z. Li, X. Shen, X. Feng, P. Wang and Z. Wu, Thermochemica Acta 438, 102 (2005)
101. N. Kanari, D. Mishra, I. Gaballah and B. Dupré, Thermochemica Acta 410, 93 (2004)
102. I. A. Shkrob, Journal of Physical Chemistry A 106, 11871 (2002)
103. E. Kandare and J. M. Hosselopp, Inorganic Chemistry 45, 3766 (2006)
104. R. Q. Song, A. W. Xu, B. Deng, Q. Li and G. Y. Chen, Advanced Functional Materials 17, 296 (2007)
105. W. Stählin and H. R. Oswald, Acta Crystallogr., Sect. B 26, 860 (1970)
106. M. Nara, H. Torii and M. Tasumi, The Journal of Physical Chemistry 100, 19812 (1996)

107. L. Poul, N. Jouini and F. Fievet, *Chemistry of Materials* 12, 3123 (2000)
108. Q. Cui, K. Yu, N. Zhang and Z. Zhu, *Applied Surface Science* 254, 3517 (2008)
109. J. Lee, A. J. Easteal, U. Pal and D. Bhattacharyya, *Current Applied Physics* 9, 792 (2009)
110. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. [cited; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)]. Available from: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
111. H. W. Papenguth, R. J. Kirkpatrick, B. Montez and P. A. Sandberg, *American Mineralogist* 74, 1152 (1989)
112. A. Kawai, Y. Sugahara, I. Y. Park, K. Kuroda and C. Kato, *Ceram. Powder Sci.* IV 22, 75 (1991)
113. U. König, *Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von manganhaltigen Layered Double Hydroxides (LDHs)*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2006**
114. M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, *Inorganic Chemistry* 29, 5201 (1990)
115. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura and H. Imai, *Journal of Colloid and Interface Science* 272, 391 (2004)
116. J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans and X. Duan, *Materials Chemistry and Physics* 85, 207 (2004)
117. V. Rives and S. Kannan, *Journal of Materials Chemistry* 10, 489 (2000)
118. R. W. Olesinski, N. Kanani and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6, 1398 (1985)
119. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 76-1463
120. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 88-2160
121. F. Noel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elvers, B.; Hawkins, S.; Ravenscroft, M. and Schulz, G., Ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1989), Vol. A 14, p.157.
122. O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, Springer Verlag, (1970)
123. C. Sönnichsen, *Plasmons in metal nanostructures*, Ludwig-Maximilians-University, **2001**
124. H. Binczycka, M. Uhrmacher, M. L. Elidrissi-Moubtassim, J.-C. Jumas and P. Schaaf, *Phys. Status Solidi B* 242, 1100 (2005)
125. O. Warschkow, D. E. Ellis, G. B. González and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1700 (2003)
126. D. Shuttleworth, *J. Phys. Chem.* 84, 1629 (1980)
127. F. Sauerwald, *Impedanzspektroskopie im System CoFe₂O₄ – MnFe₂O₄*, Philipps-Universität Marburg, **2005**
128. M. Menzel, *Mössbauer-Spektroskopische Untersuchungen ungeordneter oxidischer Festkörper*, Technischen Universität Carolo - Wilhelmina zu Braunschweig, **2004**
129. N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*: Chapman and Hall: London. (1971)
130. N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove and T. Roisnel, *Journal of Solid State Chemistry* 135, 140 (1998)
131. K. Nomura, Y. Ujihira, S. Tanaka and K. Matsumoto, *Hyperfine Interactions* 42, 1207 (1988)
132. R. C. Mercader, F. H. Sánchez, L. A. Mendoza-Zélis, L. Terminiello, A. G. Bibiloni, C. P. Massolo, J. Desimoni and A. R. López-García, *Hyperfine Interactions* 23, 211 (1985)
133. G. B. González, J. B. Cohen, J. H. Hwang, T. O. Mason, J. P. Hodges and J. D. Jorgensen, *Journal of Applied Physics* 89, 2550 (2001)
134. C. Bubel, *Synthese eines neuartigen Precursorsystems und dessen Applikation zu Herstellung von Indium-Zinnoxid-Schichten*, Universität des Saarlandes, **2010**
135. J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46, 5247 (1975)
136. J. Puetz, N. Al-Dahoudi and M. A. Aegerter, *Adv. Eng. Mater.* 6, 733 (2004)
137. N. Al-Dahoudi and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* 502, 193 (2006)
138. M. Takano, M. Sato, I. Takano and T. Otsuki, *Key Eng. Mater.* 206-2, 1449 (2002)
139. D. F. Lii, J. L. Huang, I. J. Jen, S. S. Lin and P. Sajgalik, *Surf. Coat. Tech.* 192, 106 (2005)

140. K. N. Rao, *Indian J. Pure & Appl. Phys.* 42, 201 (2004)
141. J. George and C. S. Menon, *Surf. Coat. Tech.* 132, 45 (2000)
142. H. Kim, J. S. Horwitz, A. Pique, G. M. Gilmore and D. B. Chrisey, *Appl. Phys. A* 69, 447 (1999)
143. N. Danson, I. Safi, G. W. Hall and R. P. Howson, *Surf. Coat. Tech.* 99, 147 (1998)
144. K. Carl, H. Schmitt and I. Friedrich, *Thin Solid Films* 295, 151 (1997)
145. N. G. Patel and B. H. Lashkari, *J. Mat. Sci.* 27, 3026 (1992)
146. M. C. d. Andrade and S. Moehlecke, *Appl. Phys. A* 58, 503 (1994)
147. J. Stotter, Y. Show, S. Y. Wang and G. Swain, *Chem. Mater.* 17, 4880 (2005)
148. A. Ambrosini, G. B. Palmer, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan and T. O. Mason, *Chem. Mater.* 14, 52 (2002)
149. Y. Zhou and P. J. Kelly, *Thin Solid Films* 469-470, 18 (2004)
150. M. Yamaguchi, A. Ide-Ektesgabi, H. Nomura and N. Yasui, *Thin Solid Films* 447-448, 115 (2004)
151. C. Y. Wang, Y. X. Liu, Y. L. Xia, T. C. Ma and P. W. Wang, *J. Non-Cryst. Sol.* 353, 2244 (2007)
152. H. R. Fallah, M. Ghasemi and A. Hassanzadeh, *Physica E* 39, 69 (2007)
153. S. G. Chen, C. H. Li, W. H. Xiong, L. M. Liu and H. Wang, *Mater. Lett.* 58, 294 (2004)
154. K. H. Seo, J. H. Lee, J. J. Kim, M. I. Bertoni, B. J. Ingram and T. O. Mason, *J. Amer. Ceram. Soc.* 89, 3431 (2006)

9 Anhang

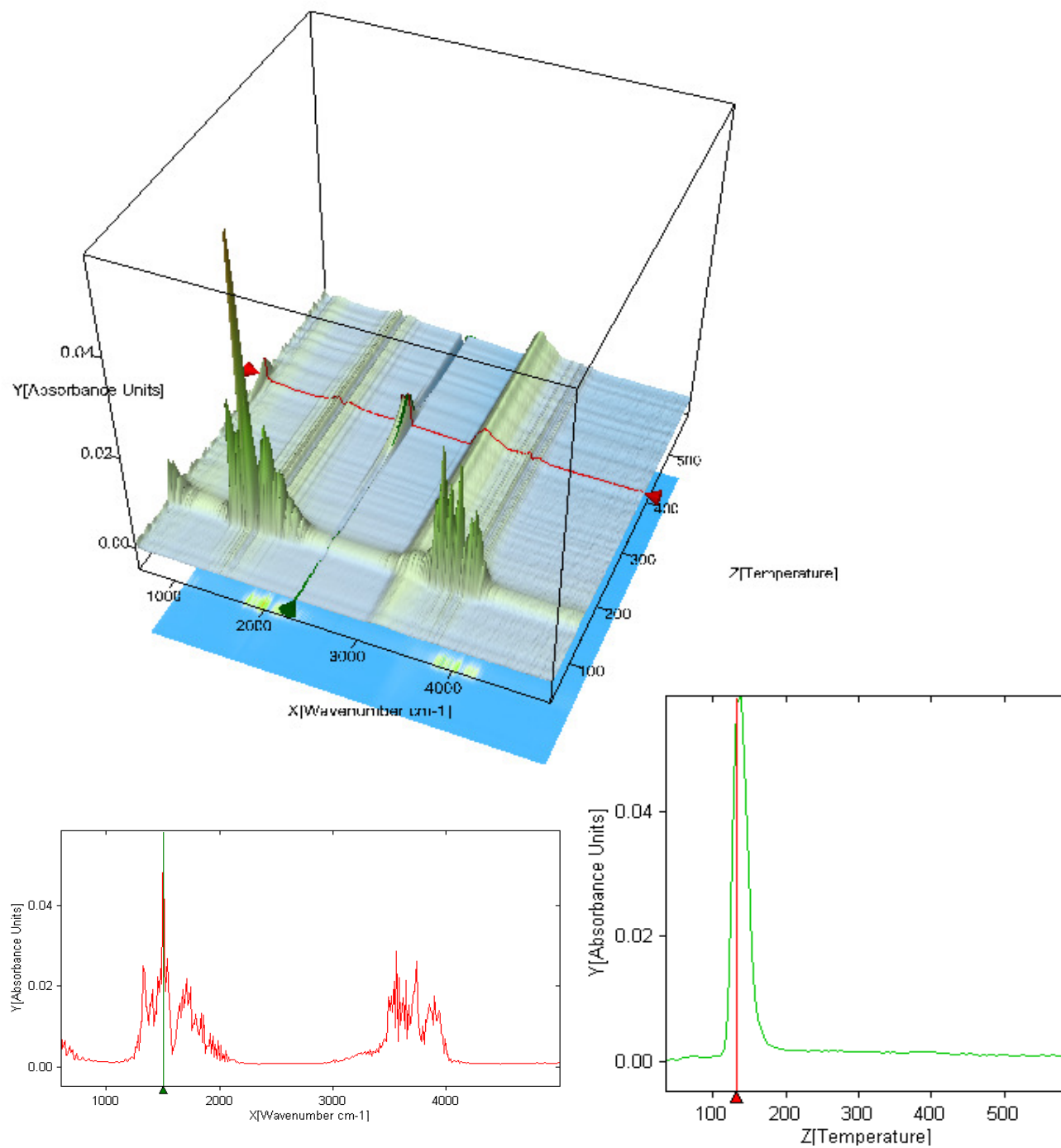


Abbildung 9.1 IR-Messungen des Gasstromes aus Thermoanalyse; Umwandlung von ϵ - und β -Zinkhydroxid.

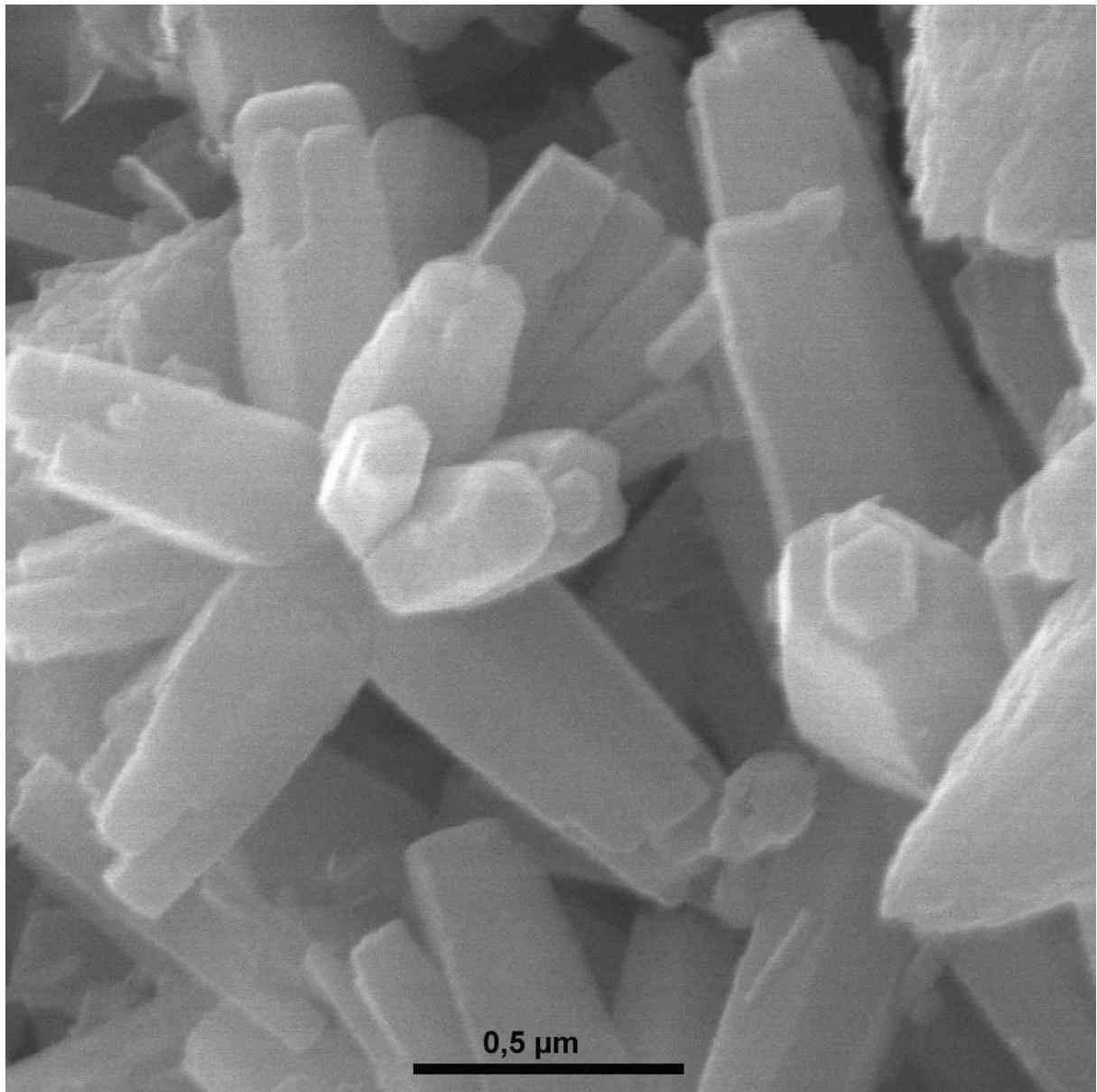


Abbildung 9.2 REM-Aufnahme einer Probe ohne Elektrolytzusatz, getrocknet bei 100°C.

Analysenprotokoll der chem. Analytik, CHN-Analyse

26.07.07

N, C- und H-Bestimmung in der Probe: ITO5%**Probenvorbereitung:**

Die Proben wurden in Zinnschiffchen eingewogen und luftfrei zusammengepresst. Die Proben konnten direkt dem Autosampler des Gerätes vario EL III der CHN-Analyse unterzogen werden. Die Einwaagen betrugen jeweils ca. 5 mg.

Geräteparameter:

Verbrennungsrrohrtemperatur:	950°C
Reduktionsrohrtemperatur:	500°C
Temperatur der CO ₂ -Säule:	100°C
Temperatur der H ₂ O-Säule:	150°C

Kalibration:

Die Eichung des Gerätes erfolgte mit Acetanilid unterschiedlicher Einwaage vom Gerätehersteller (theor. 10,36 N[%], 71,09 C[%], 6,71 H[%]) . Die Tagesfaktorbestimmung erfolgte direkt vor der Messung durch 3maliges Messen von ca. 5 mg Acetanilid.

Messergebnis:

1) Kohlenstoffanalyse

Probe	Messwerte (%)	Mittelwert (%)	Srel	Sabs
ITO 5%	2,673	2,632	1,494	0,039
	2,616			
	2,582			
	2,592			
	2,607			
	2,652			
	2,647			
	2,691			

3) Wasserstoffanalyse

Probe	Messwerte (%)	Mittelwert (%)	Srel	Sabs
ITO 5%	2,253	2,414	3,412	0,082
	2,512			
	2,388			
	2,495			
	2,462			
	2,01			
	2,371			
	2,432			

Stickstoff konnte nicht gemessen werden.

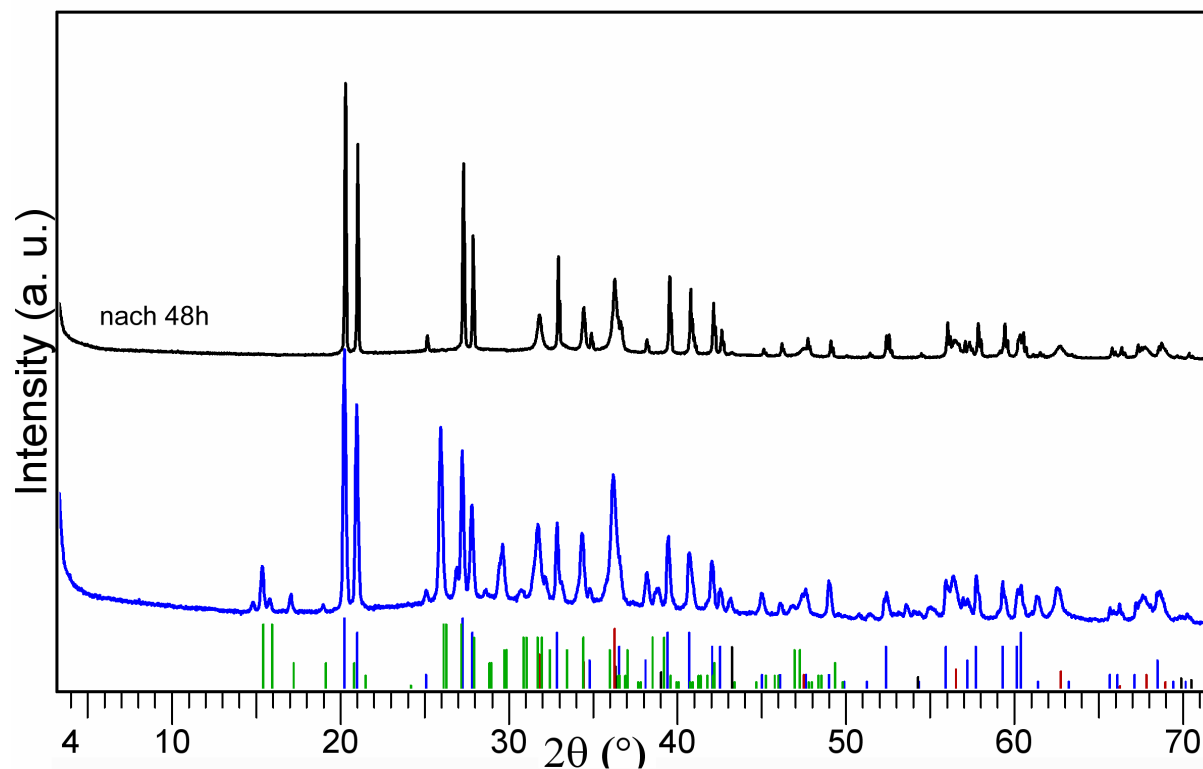


Abbildung 9.5 Phasenentwicklung von ϵ -, β - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO während Alterung im Zentrifugenbecher

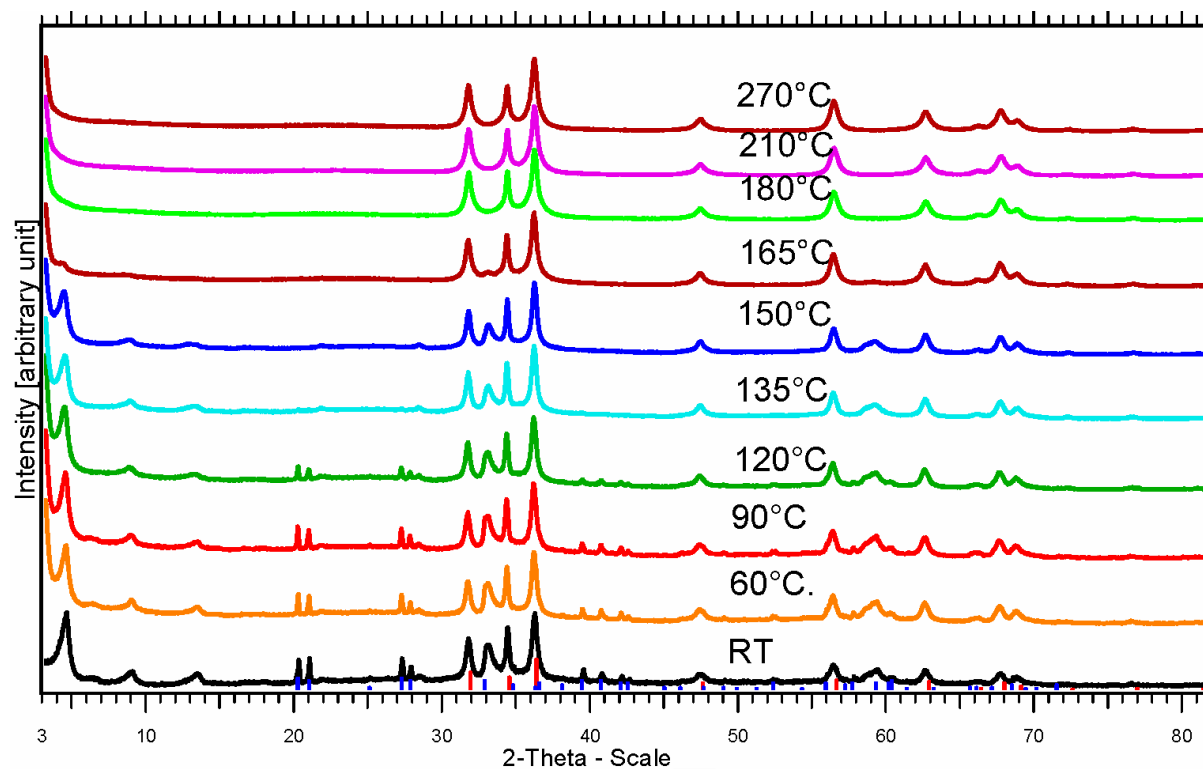


Abbildung 9.6 Temperaturabhängige Entwicklung der XRD-Beugungsreflexe (Essigsäure als Elektrolytzusatz)