Darstellung und Charakterisierung oxidischer Verbindungen im System Ln_2O_3-H_2O sowie von Stickstoff-dotierten Übergangsmetalloxiden

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Anja Neumann
aus Chemnitz

Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Chemie
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Michael Gradzielski
1. Berichter: Prof. Dr. Martin Lerch
2. Berichter: Priv.-Doz. Dr. Dr. Dirk Walter

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10. November 2008

Berlin 2008
D 83

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Martin Lerch und Herrn PD Dr. Dr. Dirk Walter. Sie gaben mir die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu bearbeiten und unterstützten diese Arbeit jederzeit mit ihrer ständigen Diskussionsbereitschaft.
Desweiteren danke ich Frau Dr. Elisabeth Irran für die Hilfe bei der Strukturaufklärung sowie bei allen weiteren kristallographischen Fragestellungen.
Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ekkehard Füglein, Netzsch-Gerätebau GmbH (Selb), für die Durchführung der TG-FTIR- und DSC-Messungen sowie für die anregenden Diskussionsrunden und hilfreichen Ratschläge zum Thema der Thermischen Analyse.
Herrn Dr. Jan Hanss, Lehrstuhl für Festkörperchemie (Universität Augsburg), danke ich für die gekoppelten STA-MS-Messungen und konstruktiven Gespräche.
Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Robert Schlögl am Fritz-Haber-Institut Berlin danke ich insbesondere Herrn Dr. Di Wang für die TEM-Aufnahmen.
Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern des Arbeitskreises um Prof. Dr. Bruno K. Meyer am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen, vor allem aber Herrn Dipl.-Phys. Joachim Sann für Photolumineszenzmessungen und Herrn Dr. Daniel Pfisterer sowie Herrn Jan Stehr für EPR-Messungen.
Frau Dipl.-Phys. Ute Haboeck aus dem Arbeitskreis von Herrn Dr. A. Hoffmann am Institut für Festkörperphysik (TU Berlin) danke ich für die Durchführung der Raman-Spektroskopie.
Außerdem danke ich Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Arndt aus der Fachgruppe Technische Chemie für die Messungen der katalytischen Aktivität, Herrn Dipl.-Ing. Jörg Nissen für die Durchführung der elektronenmikoskopischen Messungen (REM und EDX), Frau Marina Borowski für die zahlreichen Röntgenbeugungsmessungen, Frau Sigrid Imme für IR-Spektroskopie und CHNS-Analyse sowie Frau Brigitte Hahn für die N/O-Analysen und die Organisation und Beschaffung von Laborausrüstung.
Bei allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises möchte ich mich für die ständige Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Arbeitsklima bedanken, besonders aber Herrn Dipl.-Chem. Suliman Nakhal, Herrn Dipl.-Chem. Stefan Berendts und Frau Dipl.-Chem. Alexandra Stork für die vielen kleinen Problemlösungen der letzten Jahre.
Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie, hier ganz besonders meinem Lebensgefährten, der die Geduld nie verloren hat und meinen Eltern, die mich in jeder Hinsicht unterstützten.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis **ix**

1 Einleitung **1**

2 Allgemeine Grundlagen **5**

2.1 Oxidische Lanthanoidverbindungen 5

2.1.1 Allgemeines zu den Lanthanoiden 5

2.1.2 Farbigkeit der Lanthanoide 6

2.1.3 Lanthanoidhydroxide $Ln(OH)_3$ 8

2.1.4 Sesquioxide der Lanthanoide Ln_2O_3 9

2.1.4.1 Trigonale Lanthanoidsesquioxide (A-Typ) 10

2.1.4.2 Monokline Lanthanoidsesquioxide (B-Typ) 11

2.1.4.3 Kubische Lanthanoidsesquioxide (C-Typ) 12

2.1.4.4 Zwei- und vierwertige Lanthanoidoxide (LnO, LnO_2) 13

2.2 Grundlagen der Dotierung 14

2.3 Zinkoxid ZnO 16

2.3.1 Dotierung von Zinkoxid 17

2.4 Vanadiumdioxid VO_2 18

2.4.1 Monoklines VO_2(M1) und tetragonales VO_2(R) 19

2.4.2 Monoklines VO_2(B) 22

2.4.3 Dotierung von Vanadiumdioxid 23

2.5 Experimentelle Methoden 25

2.5.1 Methoden der Thermischen Analyse 25

2.5.2 Ammonolyse 27

2.5.3 Pulverdiffraktometrie 28

2.5.3.1 Pulver-Röntgenbeugung 28

2.5.3.2 Strukturaufklärung mittels der Rietveld-Methode 30
2.5.4 Elementaranalytik 31
2.5.4.1 N/O-Analyse 32
2.5.4.2 CHNS-Analyse 32
2.5.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET 32
2.5.6 Elektronenmikroskopie (REM, TEM/EELS) 34
2.5.7 Messung der katalytischen Aktivität 35

3 Apparativer Teil **37**
3.1 Simultane Thermowaagen (STA) 37
3.2 Ammonolyse-Apparatur 38
3.3 Pulver-Röntgendiffraktometer 38
3.4 N/O-Analysator 39
3.5 CHNS-Analysator 40
3.6 Gerät zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche 40
3.7 Elektronenmikroskop (REM) 40
3.8 Transmissionselektronenmikroskop mit integrierter Elektronenenergieverlust-spektroskopie (EELS) 41
3.9 Elektronenspinresonanz-Spektrometer (EPR) 41
3.10 Photolumineszenz-Spektrometer (PL) 41
3.11 Raman-Spektrometer 41
3.12 Testanlage zur Messung der katalytischen Aktivität 42

I Darstellung und Charakterisierung oxidischer Verbindungen im System Ln_2O_3-H_2O **45**

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse **47**
4.1 Verwendete Chemikalien 47
4.2 Darstellung der Edukte 48
4.2.1 Darstellung der Lanthanoidnitrathydrate 48
4.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Lanthanoidhydroxide 49
4.3 Reinheit der eingesetzten Hydroxidverbindungen 52
4.3.1 Charakterisierung der Verunreinigungen 52

4.3.2 Reinigung der Hydroxide 53
4.4 Untersuchungen an Lanthanhydroxid 56
4.4.1 Simultane Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) . 56
4.4.2 Pulver-Röntgenbeugung und Strukturaufklärung 57
4.4.3 Elektronenmikroskopie (REM) und Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch N_2-Adsorption (BET) 62
4.4.4 Thermogravimetrie mit gekoppelter Gasanalyse (TG-FTIR) 63
4.4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) 65
4.4.6 Thermogravimetrie unter isothermen Bedingungen (Reaktionskinetik) . 66
4.5 Untersuchungen an Neodymhydroxid 69
4.5.1 Simultane Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) . 69
4.5.2 Pulver-Röntgenbeugung und Strukturaufklärung 71
4.5.3 Elektronenmikroskopie (REM) und Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch N_2-Adsorption (BET) 76
4.5.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) 77
4.6 Untersuchungen an weiteren Lanthanoidhydroxiden 78
4.6.1 Untersuchungen an Praseodymhydroxid 79
4.6.2 Untersuchungen an Samariumhydroxid 80
4.6.3 Untersuchungen an Gadoliniumhydroxid 82
4.7 Katalytische Aktivität der Lanthanoidverbindungen 83

5 Zusammenfassung (Teil I) 89

II Darstellung und Charakterisierung von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid und Vanadiumdioxid 93

6 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse 95
6.1 Darstellung von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid 95
6.2 Darstellung von Stickstoff-dotiertem Vanadiumdioxid 99
6.3 Untersuchungen an Stickstoff-dotiertem Zinkoxid 104
6.3.1 Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR) 104
6.3.2 Photolumineszenzspektroskopie (PL) 107
6.3.3 Raman-Spektroskopie 112

6.4 Untersuchungen an Stickstoff-dotiertem Vanadiumdioxid 114
6.4.1 Verhalten der Stickstoff-dotierten Vanadiumdioxide in sauerstofffreier Atmosphäre 114
6.4.2 Verhalten der Stickstoff-dotierten Vanadiumdioxide an Luft 120
6.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie mit integrierter Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) 124

7 Zusammenfassung (Teil II) 127

Anhang 129

Abbildungsverzeichnis 131

Tabellenverzeichnis 135

Verzeichnis der Reaktionsgleichungen und Formeln 137

Literaturverzeichnis 139

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

BET ..... Methode nach Brunauer, Emmett und Teller

DAP ..... Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination

DSC ..... Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)

DTA ..... Differenzthermoanalyse

DTG ..... Differenzierte Thermogravimetrie

EELS ..... Elektronenenergieverlustspektroskopie

EPR ..... Electron paramagnetic resonance, Elektronenspinresonanz

ICSD ..... Inorganic Crystal Structure Database

OCM ..... Oxidative coupling of methane, Oxidative Kopplung von Methan

PL ..... Photolumineszenz

REM ..... Rasterelektronenmikroskopie

STA ..... Simultane Thermische Analyse

TA ..... Thermische Analyse

TEM ..... Transmissionselektronenmikroskopie

TG ..... Thermogravimetrie

TG-FTIR ..... Thermogravimetrie mit gekoppelter fouriertransformierter IR-Spektrometrie

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat Lanthanoxid in Wissenschaft und Industrie stetig an Bedeutung gewonnen, wie auch eine steigende Zahl der Veröffentlichungen belegt. Von großem Interesse sind oxidische Lanthanoid-Verbindungen aufgrund ihrer besonderen optischen, katalytischen und magnetischen Eigenschaften. Neuere Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Nutzung der großen weltweiten Methanvorkommen als alternative Energiequelle. Zur Nutzbarmachung dieser Ressourcen ist die Umwandlung des Methans in längerkettige Kohlenwasserstoffe notwendig. Lanthanoxid ist als möglicher Katalysator für die oxidative Methankopplung von Bedeutung [1, 2]. Desweiteren werden die Sesquioxide der Lanthanoide als Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen eingesetzt, wie zum Beispiel für die ortho-/para-Wasserstoffumwandlung [3], das H_2-D_2-Gleichgewicht [4], die Alkoholdehydration [5], die Olefin-Isomerisierung [6], den Abbau von N_2O und NO [7, 8] sowie die Oxidationsreaktionen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen [9–12]. Die katalytische Aktivität dieser Verbindungen wird dabei entscheidend vom thermischen Verhalten des Systems $Ln(OH)_3/Ln_2O_3$ beeinflusst [13]. Nanostrukturen aus Lanthanoidoxiden ermöglichen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften die Anwendung als Adsorbermaterialien oder Trennmittel [14]. Die erfolgreiche Synthese von Nanoröhren durch Dehydratation der Lanthanoidhydroxide zu den Lanthanoidoxiden macht deren Einsatz als Funktionsmaterial in vielen Bereichen möglich [15–17].
Von den Hydroxiden der Elemente Eisen, Aluminium und Lanthan ist bekannt, dass sie in einer zweistufigen thermischen Umwandlung über das Oxidhydroxid zum Oxid reagieren [18]. Der Umwandlungsprozess am Beispiel von $La(OH)_3$ lässt sich daher wie folgt postulieren [13, 19]:

$$La(OH)_3 \longrightarrow LaOOH + H_2O \tag{1.1}$$

$$2\,LaOOH \longrightarrow La_2O_3 + H_2O \tag{1.2}$$

Während über die Hydroxide und Oxide der Lanthanoide zahlreiche Informationen vorliegen, ist über die Lanthanoidoxidhydroxide nur wenig bekannt. Thermodynamische und kinetische Daten zur Entwässerung der Lanthanoidhydroxide sind kaum beschrieben [20].
Die Eigenschaften der Lanthanoidoxide werden entscheidend durch die Art ihrer Darstellung bestimmt und sind insbesondere für den Einsatz als Katalysatormaterial bedeutsam.
In der vorliegenden Arbeit soll der Mechanismus der thermischen Umwandlung der Lanthanoidhydroxide in ihre Oxide untersucht werden. Ziel ist es, mittels Pulver-Röntgenbeugung sowie Methoden der Thermischen Analyse (DTA/TG, DSC) den Reaktionsmechanismus näher zu beschreiben und die jeweils auftretenden Produkte zu charakterisieren. Von besonderem Interesse ist dabei die Fragestellung, ob die thermische Umwandlung über die Bildung der Lanthanoidoxidhydroxide (LnOOH) verläuft und sich gegebenenfalls die entsprechenden strukturchemischen Parameter bestimmen lassen. Weiterhin sollen kinetische Daten (aus isothermen TG-Experimenten) sowie Umwandlungsenthalpien (aus DSC-Messungen) der Dehydratationsprozesse bestimmt werden. Schließlich soll ein erster Einblick über die katalytische Aktivität gewonnen werden.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Eigenschaften von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid und Vanadiumdioxid.
Kommerzielles Zinkoxid ist ein Halbleitermaterial mit hoher Leitfähigkeit. Es hat bei 4 K zwischen Valenzband und Leitungsband eine Bandlücke von 3,4 eV [21]. Halbleiter mit großer Bandlücke erlangten in den letzten Jahren eine besondere Aufmerksamkeit für Anwendungen in optoelektronischen Bauteilen. Von Bedeutung war die Möglichkeit, das Material mit geeigneten Dotierungsmitteln gezielt p- oder n-leitend darzustellen. Bei n-leitenden Materialien sind die vorherrschenden Ladungsträger Elektronen, die durch Donatoren, z.B. Wasserstoff, eingebracht werden. Die p-Leitung wird durch Elektronenfehlstellen verursacht, die durch den Einbau von Akzeptoren (N, P) entstehen. Für den Betrieb lichtemittierender Dioden (LEDs) oder Laserdioden sind p-n-Übergänge, basierend auf der Anordnung von p- und n-leitenden Materialien, eine Voraussetzung. Um Probleme beim Zusammenfügen dieser Materialien so gering wie möglich zu halten, ist man versucht, Materialien zu finden, die in ihrer Struktur nahezu identisch sind.
Aus kommerziellem Zinkoxid lässt sich mit geringem Aufwand n-leitendes Zinkoxid herstellen. Zur Darstellung von p-leitendem Zinkoxid stellte sich Stickstoff als eines der vielversprechendsten Dotierungsmittel heraus. Die Dotierung mit Stickstoff ist stark temperaturabhän-

gig [22]. Dabei besetzt Stickstoff im Wurtzit-Gitter einen Sauerstoffplatz. In Photolumineszenzexperimenten beobachteten mehrere Gruppen bei N-dotiertem ZnO eine Donor-Akzeptor-Rekombinationsenergie im Bereich von 3,2 bis 3,31 eV über der Valenzbandkante [23–28]. Unter Beachtung der Bindungsenergie flacher Donatoren ($\sim$50 meV unter der Leitungsbandkante) können mit diesen Werten Akzeptor-Bindungsenergien von ca. 100-200 meV abgeschätzt werden. Diese Werte deuten darauf hin, dass N als Akzeptor im ZnO wirkt. Carlos et al. beobachteten Stickstoff-dotiertes ZnO mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR) und ordnete das erhaltene Spektrum eindeutig neutralen N-Akzeptoren (N^0) zu [29]. Diese Beobachtungen wurden von Garces et al. bestätigt und das Verhalten der N-Akzeptoren beim Tempern des Stickstoff-dotierten ZnO studiert [23]. Beide Gruppen verwendeten ZnO-Einkristalle und Garces et al. nutzten N_2 zur Dotierung. Aliev et al. fanden Zn auf Zwischengitterplätzen und Stickstoff auf Sauerstoffplätzen (Zn_i-N_O) [30]. Bislang fehlt Publikationen über die Synthese von p-leitendem Zinkoxid die Reproduzierbarkeit, so dass eine gesicherte p-Dotierung für ZnO bis heute nicht gegeben ist.

Von den verschiedenen bekannten Modifikationen des Vanadiumdioxids ist die Rutilstruktur von besonderem Interesse. Sie unterliegt bei 68 °C einem reversiblen Phasenübergang (Halbleiter-Metall-Übergang) von der monoklinen Tieftemperaturphase VO_2(M1) zur tetragonalen Hochtemperaturphase VO_2(R) [31–33]. Diese Änderung in der Kristallstruktur ist mit einer deutlichen Veränderung einiger physikalischer Eigenschaften verbunden. Dazu gehört ein drastischer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit sowie das Absinken der Transmission im IR-Bereich auf nahezu Null [34,35]. Der Einfluss auf diese Phasenumwandlung durch Substitution im Kationenteilgitter ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Takahashi et al. berichten bei doppelt dotiertem VO_2 (W und Mo, sowie W und Ti) von Eigenschaften eines thermochromen Schalters [36]. Die Schaltertemperatur lässt sich durch eine erhöhte Kationensubstitution verringern. Diese optische Eigenschaft kommt z.B. in Form beschichteter Fensterscheiben zum Einsatz und macht diese für Infrarotstrahlen undurchlässig.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Dotierung mit Stickstoff im Zinkoxid ZnO sowie Vanadiumdioxid VO_2 deren Eigenschaften für spezielle Anwendungsmöglichkeiten zu optimieren. Die Ammonolyse hat sich dabei als erfolgreichste Methode herausgestellt.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Oxidische Lanthanoidverbindungen

2.1.1 Allgemeines zu den Lanthanoiden

Die Lanthanoide mit den Ordnungszahlen 58-71 reihen sich im Periodensystem der Elemente an das Lanthan mit der Ordnungszahl 57 an. Bei ihnen erfolgt der Ausbau der 4. Schale durch 14 f-Elektronen auf insgesamt 32 Elektronen. Zu den Lanthanoiden gehören die Elemente Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Promethium wurde bisher nur in geringsten Spuren als instabiles Isotop $^{147}_{61}$Pm gefunden.
Eine bedeutende Eigenschaft der Lanthanoide ist die sogenannte "Lanthanoidenkontraktion", d.h. die Abnahme der Ln^{3+}-Ionenradien mit steigender Atommasse von 117,2 pm (La^{3+}) bis 100,1 pm (Lu^{3+}) (Koordinationszahl jeweils 6). Sie lässt sich damit erklären, dass die anziehende Wirkung der Kernladung auf die 4f-Elektronen nur unvollständig durch die restlichen Elektronen abgeschirmt wird, so dass durch die Zunahme der positiven Kernladung diese Elektronen fester und damit kernnäher gebunden werden. Aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration weisen die Ionen La^{3+}, Gd^{3+} und Lu^{3+} eine besondere Beständigkeit auf. Die besondere Stabilität von La^{3+} und Lu^{3+} erklärt sich aus der Vollbesetzung aller vorhandenen Elektronenunterschalen, die des Gd^{3+} aus der bevorzugten Beständigkeit der mit sieben Elektronen halbbesetzten Unterschale.

2.1.2 Farbigkeit der Lanthanoide

In Tabelle 2.1 sind die Farben der Lanthanoid-Ionen wiedergegeben. Die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen mit nicht-, halb- und vollbesetzter 4f-Schale (La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}) sowie die benachbarten Ionen Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+} und Yb^{3+} weisen keine Farbe auf. Die daran angrenzenden Glieder Pr^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+} und Tm^{3+} zeigen charakteristische Färbungen von gelb bis grün, während die Mittelglieder (Nd^{3+}, Ho^{3+}, Pm^{3+}, Er^{3+}) mit Ausnahme von Ho^{3+} noch intensivere Färbungen von rot bis violett aufweisen.

Tabelle 2.1: *Farben von Lanthanoid-Ionen [37]*

-	-	-	-	-	Sm^{2+} blutrot	Eu^{2+} farblos	-
La^{3+} farblos	Ce^{3+} farblos	Pr^{3+} gelbgrün	Nd^{3+} violett	Pm^{3+} violettrosa	Sm^{3+} tiefgelb	Eu^{3+} farblos	Gd^{3+} farblos
-	Ce^{4+} orangegelb	Pr^{4+} gelb	Nd^{4+} blauviolett	-	-	-	-
-	-	-	-	-	Tm^{2+} violettrot	Yb^{2+} gelbgrün	-
Gd^{3+} farblos	Tb^{3+} farblos	Dy^{3+} gelbgrün	Ho^{3+} gelb	Er^{3+} tiefrosa	Tm^{3+} blaßgrün	Yb^{3+} farblos	Lu^{3+} farblos
-	Tb^{4+} rotbraun	Dy^{4+} orangegelb	-	-	-	-	-

Die Färbungen der Ln^{3+}-Ionen gehen auf f→f-Übergänge, seltener auf f→d-Übergänge zurück. Die Lanthanoide besitzen d- und f-Elektronen, die durch Lichtabsorption farbverursachende Übergänge ausführen können. Dabei geht ein f-Elektron vom energieärmeren in einen energiereicheren Zustand über. Grundlegend dafür sind Mehrelektronenzustände der Ln^{3+}-Ionen, da bei nicht vollständig mit Elektronen besetzten Nebenschalen mehrere Möglichkeiten der Elektroneneinordnung in die einzelnen Orbitale bestehen (vgl. [37] ab S. 1784). Anders als bei den dreiwertigen d-Elementen, die vielfach eine große Aufspaltung im Ligandenfeld zeigen, führt die Abschirmung der f-Elektronen im Ligandenfeld der Ln^{3+}-Ionen durch die anderen Elektronen

(Lanthanoidenkontraktion) zu vernachlässigbar kleinen Aufspaltungen. Die charakteristischen Färbungen der Ln^{3+}-Ionen sind eine Folge dieses geringen Ligandeneinflusses.
Einige Kristalle haben die Eigenschaft, je nach Lichtquelle ihre Farbe zu ändern. Dieses Phänomen wurde erstmals bei dem Schmuckstein Alexandrit beobachtet und Alexandrit-Effekt genannt [38]. Später wurden Farbwechsel auch bei einigen Korunden, Granaten und Fluoriten entdeckt. Farbverursachend sind Kationen, die in ihrem optischen Absorptionsspektrum Minima aufweisen. Die nichtabsorbierte Energie wird von der Probe reflektiert und bestimmt die Farbe. Optische Absorptionsspektren der Substanzen, die den Alexandrit-Effekt zeigen, weisen zwei Minima im roten und grünen bis blauen Wellenlängenbereich auf. Annähernd weißes Sonnenlicht betont die Minima im grünen Bereich und Glühlampen- oder Kerzenlicht mit starken Rot-Intensitäten betont die Minima im roten Bereich. Daher umfassen die Farben der Substanzen, die den Alexandrit-Effekt zeigen, bei Tageslicht Grün- und Violetttöne sowie bei Glühlampenlicht die Farben rot, purpur und orangegelb.
Auch Neodym- und Holmiumverbindungen zeigen einen solchen Effekt. Im Tageslicht erscheinen Neodymhydroxid schwach violett und Holmiumhydroxid gelb. Im Glühlampenlicht zeigt sich bei Neodymhydroxid eine Gelb- und bei Holmiumhydroxid eine Pinkfärbung (Abbildung 2.1).

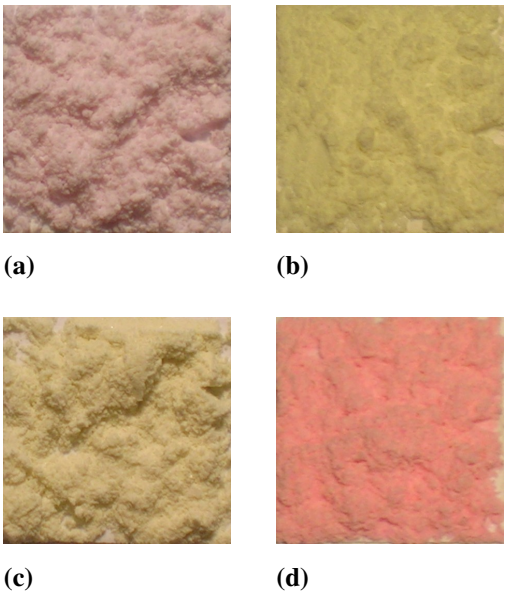
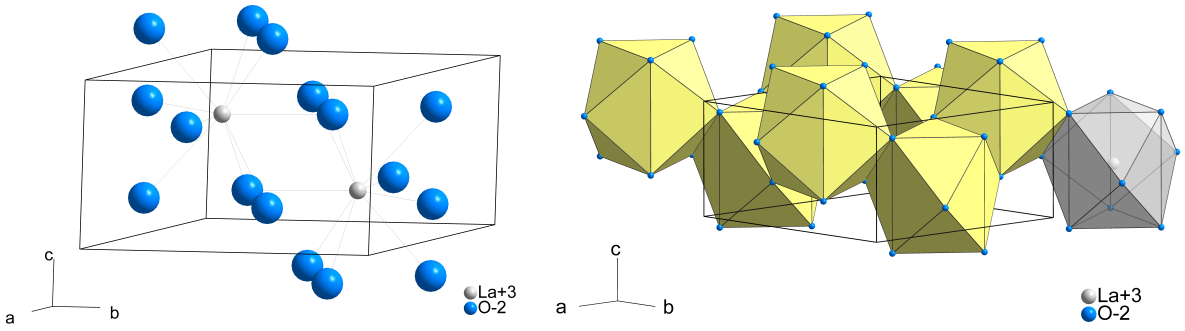


Abbildung 2.1: *Farbverhalten von Neodym- und Holmiumhydroxid.*
(a) $Nd(OH)_3$ bei Tageslicht, (b) $Nd(OH)_3$ bei Glühlampenlicht,
(c) $Ho(OH)_3$ bei Tageslicht, (d) $Ho(OH)_3$ bei Glühlampenlicht

2.1.3 Lanthanoidhydroxide $Ln(OH)_3$

Die Lanthanoidhydroxide sowie das Lanthanhydroxid kristallisieren im hexagonalen UCl_3-Typ mit der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) [39].
Diese Kristallstruktur wird am Beispiel des Lanthanhydroxids (a = 654,7(6) pm, c = 385,4(3) pm, Z = 2) beschrieben. In Abbildung 2.2a ist zu sehen, dass das La^{3+}-Ion in erster Sphäre von neun OH^--Ionen umgeben ist, von denen drei einen geringeren Abstand zum Kation aufweisen als die anderen sechs. Diese sechs OH^--Ionen mit einem La^{3+}-O^{2-}-Abstand von 259 pm bilden in zwei Gruppen von je drei Ionen gleichseitige Dreiecke, die sich über und unter dem Kation befinden und so ein trigonales Prisma bilden. Die drei OH^--Ionen mit einem La^{3+}-O^{2-}-Abstand von 255 pm haben den gleichen c-Index wie das Kation, liegen also auf gleicher Höhe wie dieses. Je eines davon befindet sich über den drei äußeren Flächen des Prismas. Man spricht von einem dreifach überkappten trigonalen Prisma (Abbildung 2.2b). In der Kristallstruktur des Lanthanhydroxids liegt eine Kantenverknüpfung der Polyeder vor. Die Ionen sind in Schichten parallel zur ab-Ebene angeordnet (Abbildung 2.2a).



(a) Koordinationssphäre in $La(OH)_3$ (b) Polyederverknüpfung in $La(OH)_3$

Abbildung 2.2: *Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $La(OH)_3$*

Entlang der kristallographischen c-Achse bilden jeweils sechs Polyeder eine ringförmige Verknüpfung (Abbildung 2.3).

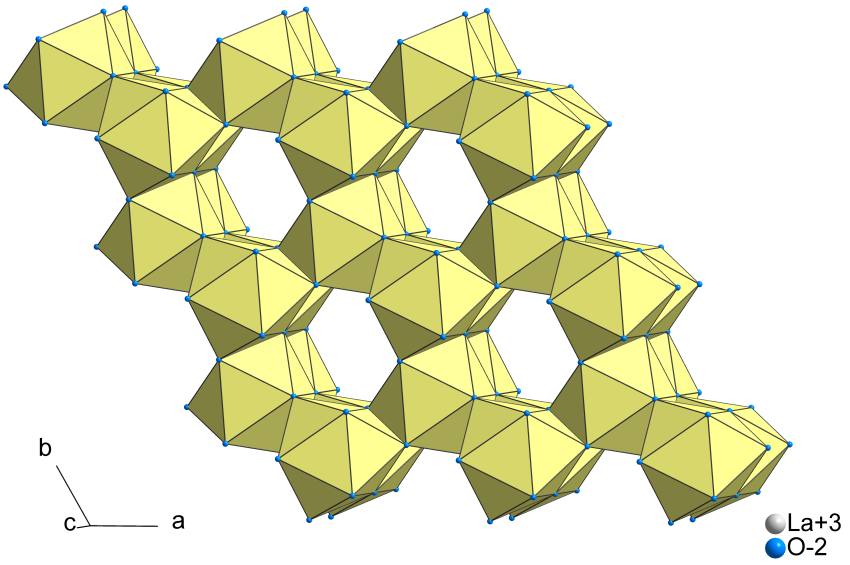


Abbildung 2.3: *Polyederverknüpfung in $La(OH)_3$ entlang der c-Achse*

2.1.4 Sesquioxide der Lanthanoide Ln_2O_3

Von den Sesquioxiden der Lanthanoide Ln_2O_3 und des Lanthans sind drei Modifikationen bekannt, die nach Goldschmidt et al. mit A, B und C bezeichnet werden [40].
Die von den Oxiden des Lanthans und der Lanthanoide bis zum Schmelzpunkt existierenden Modifikationen sind in Abbildung 2.4 wiedergegeben. Die Stabilität der drei Modifikationen nimmt mit steigender Ordnungszahl von Typ A nach Typ C zu. Welche Form der Oxide vorliegt, ist abhängig von ihrer Darstellungsweise, dem Ionenradius der Kationen und der Temperatur. Die Unterteilung von Goldschmidt et al. gilt nach Müller-Buschbaum im Prinzip nur bei hohen Temperaturen [41]. Demnach kristallisieren in Schmelzpunktnähe die Sesquioxide der größeren Kationen (La^{3+} bis Nd^{3+}) im trigonalen A-Typ, die Oxide mit mittleren Kationenradien (Sm^{3+} und Gd^{3+}) im monoklinen B-Typ und die mit kleinen Kationenradien (Tb^{3+} bis Lu^{3+}) im kubischen C-Typ. Unter Normalbedingungen sind nur die Kristallstrukturen des A- und C-Typs stabil.

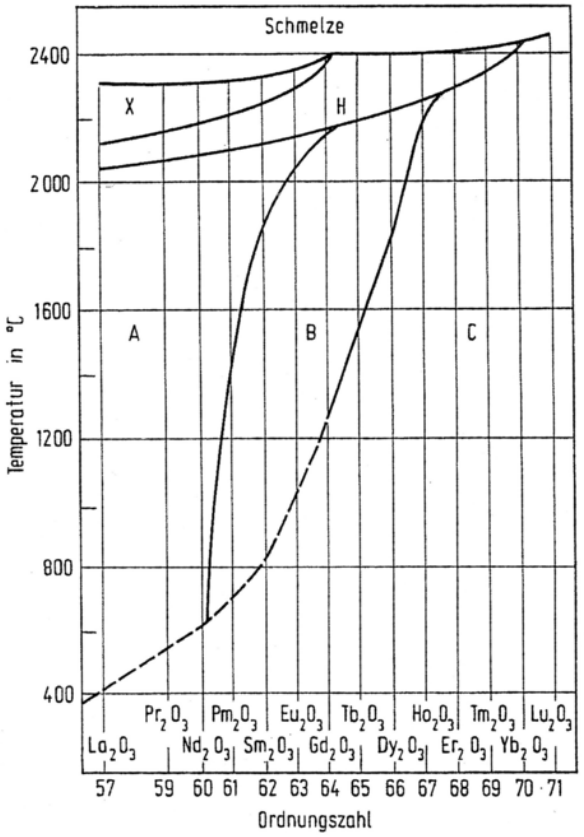
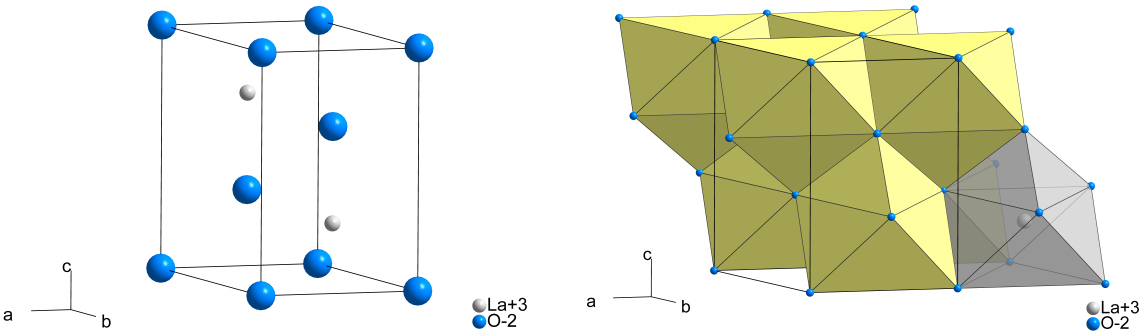


Abbildung 2.4

Existenzbereich der Ln_2O_3-Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ordnungszahl von Ln [42]

2.1.4.1 Trigonale Lanthanoidsesquioxide (A-Typ)

Die Sesquioxide der Lanthanoide Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym liegen bei Raumtemperatur in einer trigonalen Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) vor [43, 44]. Diese als A-Typ bezeichnete Modifikation ist von etwa 2000 °C bis Raumtemperatur stabil. Vom Sm_2O_3 ist eine Hochdruckmodifikation im trigonalen A-Typ bekannt [45].
Die Elementarzelle des Lanthanoxids La_2O_3 (a = 393,73(1) pm, c = 612,95(2) pm, Z = 1) ist in Abbildung 2.5a zu sehen. Das La^{3+}-Ion ist hier von sieben O^{2-}-Ionen umgeben. Sechs O^{2-}-Ionen bilden im Abstand von 237 pm um das La^{3+}-Ion ein trigonales Prisma. Das La^{3+}-Ion befindet sich nicht im Zentrum des Prismas, sondern ist zum siebenten O^{2-}-Ion hin verschoben. Dieses O^{2-}-Ion liegt mit einem La^{3+}-O^{2-}-Abstand von 244 pm über einer der Flächen des Prismas. Diese Anordnung kann als einfach überkapptes trigonales Prisma bezeichnet werden (Abbildung 2.5b). Die Verschiebung des La^{3+}-Ions aus dem Zentrum des Koordinationspolyeders lässt sich durch die einseitige Wechselwirkung mit dem außerhalb des Prismas liegenden O^{2-}-Ion erklären. Die Polyeder im La_2O_3-Kristall sind kantenverknüpft angeordnet.



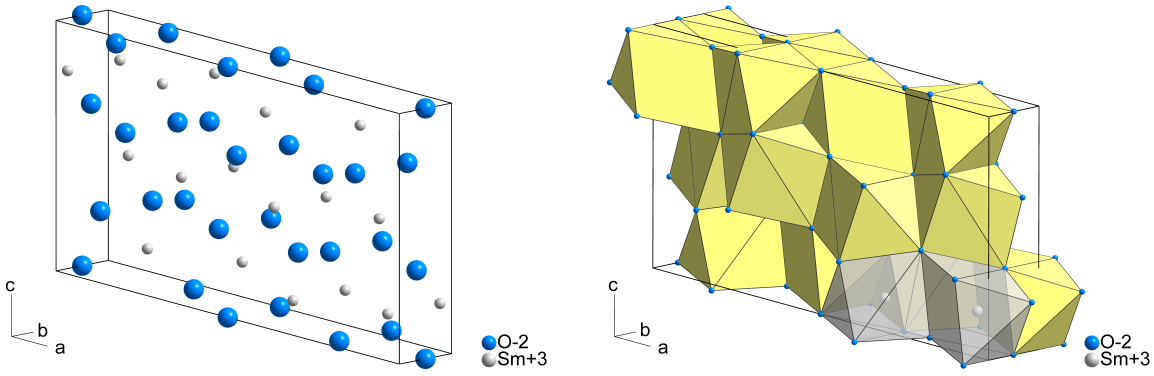
(a) Elementarzelle von La_2O_3 (b) Polyederverknüpfung in La_2O_3

Abbildung 2.5: *Ausschnitte aus der trigonalen Kristallstruktur von La_2O_3*

2.1.4.2 Monokline Lanthanoidsesquioxide (B-Typ)

Nach Brauer et al. ist von den Sesquioxide des Samariums, des Europiums und des Gadoliniums einzig die monokline Kristallstruktur mit der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) stabil [46]. Sie wird als B-Typ bezeichnet. Später erhielt Atou et al. die B-Form des Gd_2O_3 und Sm_2O_3 aus der C-Form in Hochdruckexperimenten [47]. Eine unter Normalbedingungen stabile B-Form fanden sie nicht.

Die Kationen sind im B-Typ mit sieben O^{2-}-Ionen koordiniert [37, 42]. In Abbildung 2.6a ist die Elementarzelle des monoklinen Sm_2O_3 (a = 1419,75(9) pm, b = 362,73(3) pm, c = 885,61(5) pm, β = 99,986(5)°, Z = 6) dargestellt. Die SmO_7-Polyeder bestehen, wie in der A-Form, aus einfach überkappten Prismen, die kantenverknüpft angeordnet sind (Abbil-



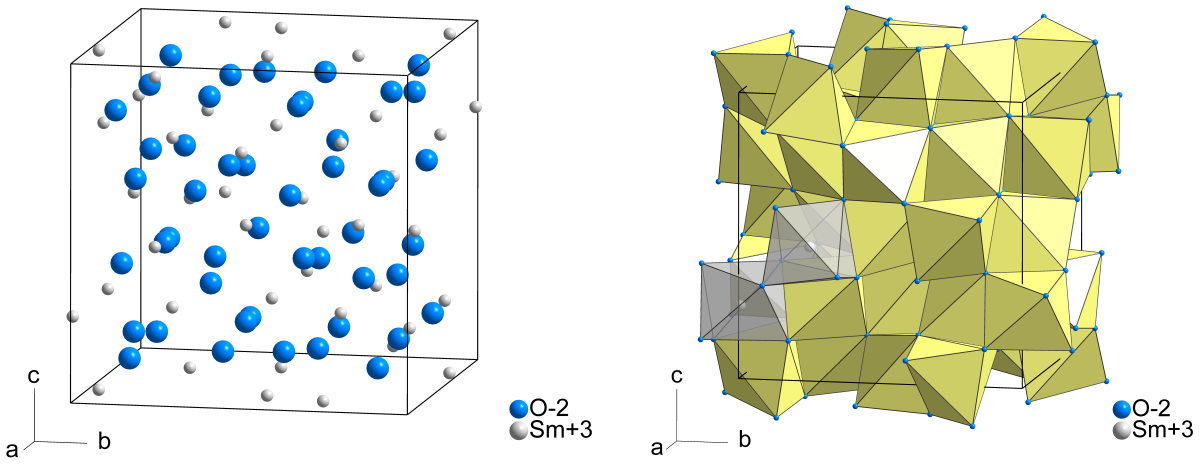
(a) Elementarzelle von Sm_2O_3 (b) Polyederverknüpfung in Sm_2O_3

Abbildung 2.6: *Ausschnitte aus der monoklinen Kristallstruktur von Sm_2O_3*

dung 2.6b). Allerdings ist der Kationen-Abstand im B-Typ mit 335 pm geringer als im A-Typ (379 pm). Desweiteren sind die Polyeder im B-Typ deutlich verzerrter als im A-Typ. Das zeigt sich auch in den Sm^{3+}-O^{2-}-Abständen in den Polyedern, die von 225 bis 248 pm variieren. Dabei liegen die sechs O^{2-}-Ionen, die das Prisma bilden, näher am Kation als das siebente O^{2-}-Ion. Diese Verzerrung ist auf die Extrembedingungen zurückzuführen, in denen die B-Form existent ist.

2.1.4.3 Kubische Lanthanoidsesquioxide (C-Typ)

Der kubische C-Typ ist von allen Lanthanoid-Ionen bekannt, mit Ausnahme des Lanthans. Er besitzt Bixbyit-Struktur mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (Nr. 206). Sein Stabilitätsbereich erstreckt sich von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt.
Die Elementarzelle am Beispiel des kubischen Sm_2O_3 (a = 1093,9(2) pm, Z = 16) zeigt Abbildung 2.7a. In der kubischen Kristallstruktur bilden die O^{2-}-Ionen um die Kationen verzerrte SmO_6-Oktaeder, die kantenverknüpft angeordnet sind (Abbildung 2.7b). Die Sm^{3+}-O^{2-}-Abstände in den stärker verzerrten Oktaedern betragen paarweise 230 pm, 235 pm und 242 pm, die gleichwertigen Sm^{3+}-O^{2-}-Abstände in den nur schwach verzerrten Oktaedern betragen 235,5 pm.



(a) Elementarzelle von Sm_2O_3 (b) Polyederverknüpfung in Sm_2O_3

Abbildung 2.7: *Ausschnitte aus der kubischen Kristallstruktur von Sm_2O_3*

2.1.4.4 Zwei- und vierwertige Lanthanoidoxide (LnO, LnO_2)

Die Monoxide der Lanthanoide besitzen NaCl-Struktur, während die Dioxide in der CaF_2-Struktur kristallisieren [37].

Von Cer ist keine zweiwertige Oxidationsstufe bekannt. Das stabilste Ceroxid ist das CeO_2 [42].

Praseodym bildet mit Sauerstoff neben dem dreiwertigen auch das vierwertige Oxid PrO_2. Das am leichtesten zugängliche Oxid des Praseodyms ist Pr_6O_{11}. Es kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) (PDF 42-1121 [48]). Pr_6O_{11} enthält wie alle PrO_x-Phasen (1,5 $<$ x $<$ 2) Pr^{IV} neben Pr^{III}. Die Färbung geht von dunkelbraun bis schwarz, während Pr_2O_3 gelbgrün bzw. hellgrün gefärbt ist [42].

Von Neodym wurde 1960 ein Oxid mit kubischer Struktur beschrieben, bei dem es sich um Nd_6O_{11} oder NdO_2 handeln soll [49]. Popov und Glockler behaupteten zu einem früheren Zeitpunkt, dass es sich bei einem als NdO_2 charakterisierten Produkt um NdOOH handeln muss [50]. Später wurde das vierwertige NdO_2 mit kubischer Kristallstruktur als metastabile Verbindung beschrieben, die sich in das stabile dreiwertige Oxid Nd_2O_3 umwandelt [51–53]. Gitterparameter des NdO_2 sind bisher nicht publiziert.

Weitere Monoxide des Samariums, Europiums und Gadoliniums werden erwähnt, wobei SmO und GdO in der Zinkblendestruktur vorliegen sollen [42].

Die Existenz eines Mischoxids der Form Tb_4O_7 ist ungeklärt. Vielmehr ist zu vermuten, dass Produkte dieser Zusammensetzung zweiphasig vorliegen [42].

2.2 Grundlagen der Dotierung

Ein idealer Kristall, in dem alle Gitterpunkte durch die der Struktur entsprechenden Teilchen besetzt sind, existiert theoretisch nur am absoluten Nullpunkt. Oberhalb dieser Temperatur müssen aufgrund des Einflusses der Entropie Gitterbaufehler vorhanden sein [54].
Im Realkristall liegen eine Vielzahl Kristallbaufehler vor, die die Ordnung der Kristallstruktur stören [55]. Eine Fehlordnung, bei der Kationen- und Anionenleerstellen auftreten, bezeichnet man als Schottky-Defekt. Verlässt nur eine Ionenart seinen Gitterplatz und besetzt einen Zwischengitterplatz, spricht man von einem Frenkel-Defekt. Im Kristallgitter wird dabei nur eine Leerstellenart erzeugt. Diese Defektarten gehören zur Klasse der Punktdefekte.
Die Existenz von Fehlstellen in Kristallen ermöglicht es, dass sich Atome oder Ionen im Kristallgitter bewegen können. Die darauf beruhenden Eigenschaften der Ionenleitung und Diffusion lassen sich durch Dotierung mit Fremdatomen und dadurch hervorgerufene Fehlordnungen (auch extrinsische Defekte genannt) verbessern. Eine Substitution von Teilchen gleicher Valenz führt allerdings nicht zu den gewünschten Defekten, da auch weiterhin eine Ladungsneutralität besteht. Dagegen müssen bei einem Austausch von Teilchen unterschiedlicher Valenz zur Wahrung der Ladungsneutralität im Kristallgitter zusätzliche negative bzw. positive Ladungen abgegeben werden. Somit wird durch Dotierung mit höhervalenten Teilchen ein Elektronenüberschuss erzeugt. Ein sogenannter „n-Leiter“ wird gebildet. Ein „p-Leiter“ ist auf dem Vorhandensein von Elektronenleerstellen begründet. Er wird durch Dotierung mit niedervalenteren Teilchen erzeugt.
Durch Substitution einzelner Gitterbausteine im Kationenteilgitter lassen sich die physikalischen Eigenschaften ionisch aufgebauter Festkörper gezielt beeinflussen. Substitution im Anionenteilgitter, z.B. der teilweise Ersatz von Sauerstoff O^{2-} durch Stickstoff N^{3-}, stellt eine alternative Methode der Dotierung dar. Der Einbau von Stickstoff in das Kristallgitter kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen lässt sich eine Substitution von Stickstoff durch die Reaktion der Metalloxide mit Ammoniakgas bei Temperaturen oberhalb von 700 °C erreichen. Eine weitere Möglichkeit ist die Einwirkung des Stickstoffs auf die Metalloxide bei hohen N_2-Drücken und Temperaturen in entsprechenden Pressen oder Autoklaven. Allerdings stellt die Bildung von Verbindungen der Form MN bei den Übergangsmetallen der Gruppen III bis V ein Problem dar. Bei solch stark reduzierenden Bedingungen kann die höchste Oxidationsstufe vieler Übergangsmetalle nicht stabilisiert werden.

In der vorliegenden Arbeit soll die Dotierung im Anionen-Teilgitter durch den Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff erfolgen. Nach einer von Kröger erstellten Nomenklatur [56] lässt sich die Dotierung mit Stickstoff nach der folgenden allgemeinen Gleichung formulieren:

$$3O_O^x + N_2 = 2N_O^{'} + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{3}{2}O_2 \tag{2.1}$$

A_A = Teilchen A auf dem Gitterplatz des Teilchens A

V_A = Leerstelle (engl. vacancy) im Teilgitter A

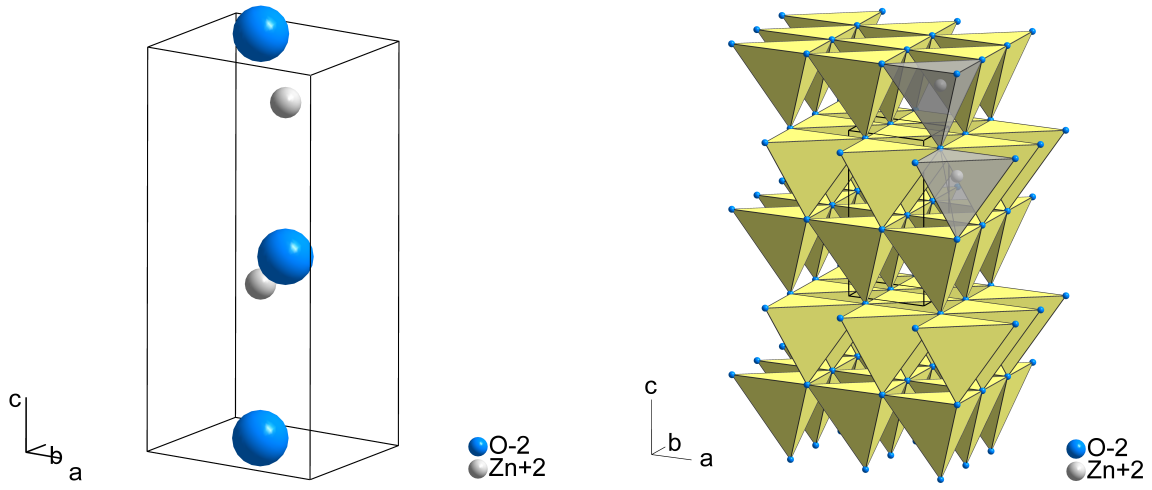
x = Ladung des ideal besetzten Gitterplatzes

$\bullet$ = positive Ladung eines Gitterplatzes (bezogen auf den idealen Gitterplatz)

$'$ = negative Ladung eines Gitterplatzes (bezogen auf den idealen Gitterplatz)

2.3 Zinkoxid ZnO

Unter Normalbedingungen kristallisiert ZnO hexagonal in der Wurtzit-Struktur (a = 324,65(8) pm, b = 520,30(19) pm, Z = 2) mit der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) [57] (Abbildung 2.8). Unter hohem Druck kann es auch zur Ausbildung der Natriumchlorid- oder Zinkblendestruktur kommen [58]. In der hexagonal-dichtesten Kugelpackung der O^{2-}-Ionen werden jeweils die Hälfte der Tetraederlücken mit Zn^{2+}-Ionen besetzt und umgekehrt. Die Anordnung der eckenverknüpften ZnO_4-Tetraeder ist in Abbildung 2.8b zu sehen. Der Zn^{2+}-O^{2-}-Abstand beträgt 197 pm.



(a) Elementarzelle von ZnO (b) Polyederverknüpfung in ZnO

Abbildung 2.8: *Ausschnitte aus der hexagonalen Kristallstruktur von ZnO*

ZnO zeigt in der Regel eine hohe n-Typ-Leitfähigkeit. Theoretische Untersuchungen von Kohan et al. haben gezeigt, dass diese nicht natürlichen Defekten, wie z.B. Zwischengitteratomen (Zn_i, O_i) und Leerstellen (Zn_V, O_V) zugeschrieben werden kann [59]. Stattdessen wird die n-Typ-Leitfähigkeit durch Verunreinigungen zum Beispiel von Wasserstoff hervorgerufen, wie Arbeiten von Van de Walle [60] und Hofmann [61] zeigen.

2.3.1 Dotierung von Zinkoxid

Zur Bereitstellung von optoelektronischen Bauteilen auf der Basis von ZnO ist eine wirkungsvolle Dotierbarkeit des Materials zur Erzeugung von n- sowie p-artiger Leitfähigkeit eine wichtige Voraussetzung.
Bei gezielter Dotierung zur Erzeugung von n-leitendem ZnO zeigen Galium als auch Aluminium gute Ergebnisse [62, 63]. An der Erzeugung von p-leitendem ZnO wird seit einigen Jahren intensiv geforscht. Erste Veröffentlichungen über eine p-Dotierung unter Verwendung von Stickstoff als Dotierungsmittel wurden schon 1997 vorgelegt [64]. Weitere Publikationen folgten [27, 28, 65, 66], wobei auch über eine p-Dotierung mittels anderer Dotierungsmittel wie Arsen [67, 68] und Phosphor [69, 70] berichtet wurde. Allen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet ist die fehlende Reproduzierbarkeit gemein, so dass eine gesicherte p-Dotierung für ZnO bisher nicht gegeben ist.
Die Erzeugung von zuverlässiger p-Leitfähigkeit erfordert die Wahl eines geeigneten Dotierungsmittels. Eine durch die Dotierung verursachte Verzerrung der Kristallstruktur würde die Bildung von Defekten wie Gitterfehlstellen fördern und so eine p-Dotierung erschweren. Daher sollten die Abstände der dotierten Atome zu ihren nächsten Nachbarn den Abständen von Zn^{2+}-O^{2-} in undotiertem ZnO mit 197 pm möglichst nahe kommen. Park et al. geben die Bindungslängen möglicher Dotierungsmittel zum nächsten Nachbarn O bzw. Zn in ZnO an [71]. Danach scheint N mit 188 pm gegenüber P (218 pm) und As (223 pm) als Dotierungsmittel zur Erzeugung von p-Leitung besonders geeignet.

2.4 Vanadiumdioxid VO_2

Vanadiumdioxid ist eines von vielen bekannten Vanadiumoxiden, deren Stabilitätsbereiche in Abbildung 2.9 als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur dargestellt sind. In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit interessanten Modifikationen des Vanadiumdioxids beschrieben: VO_2(M1), VO_2(R) und VO_2(B).

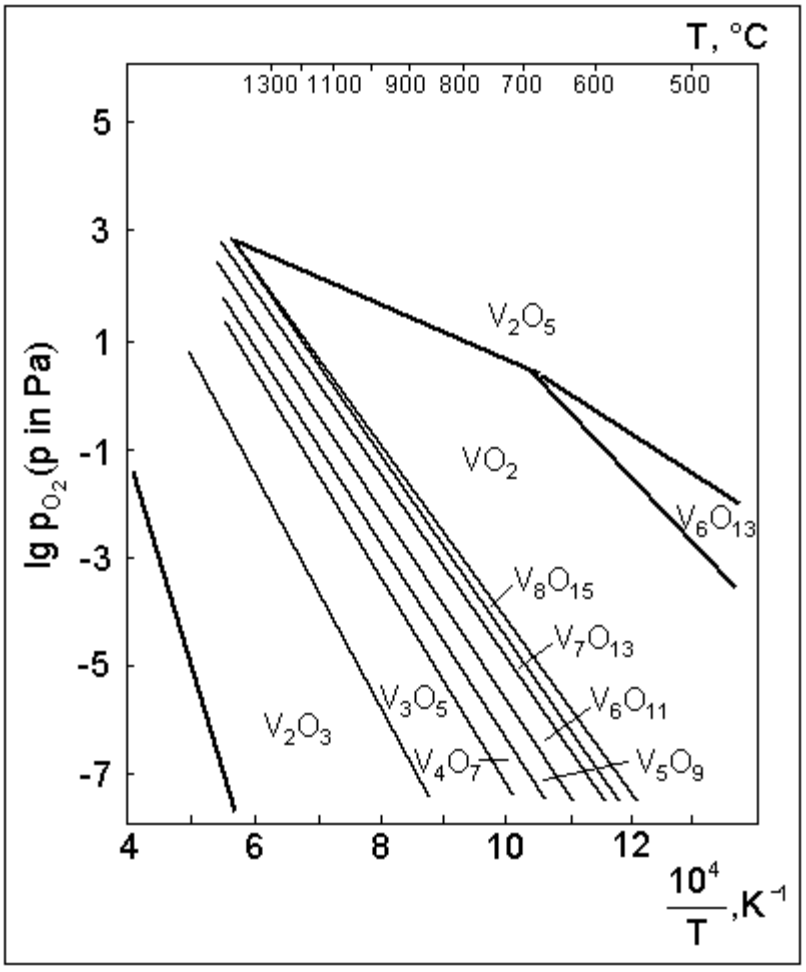
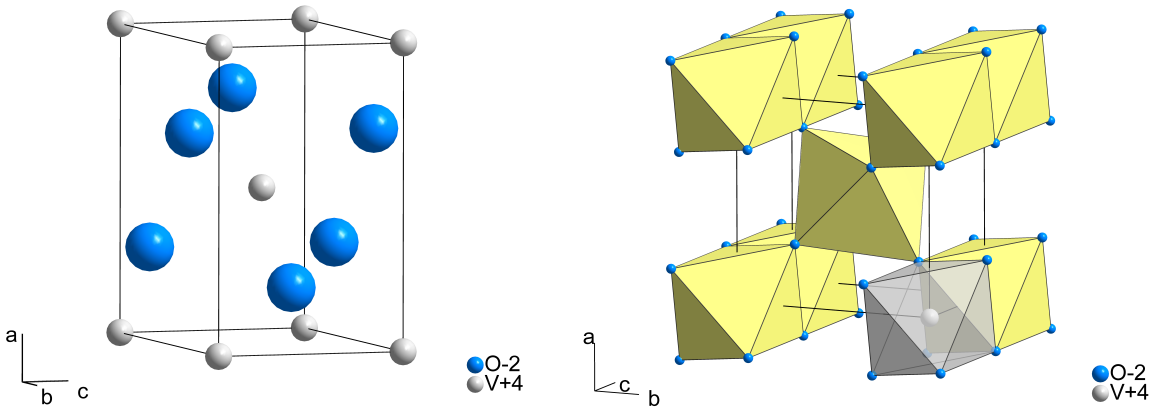


Abbildung 2.9: *Zustandsdiagramm des Systems Vanadium-Sauerstoff. Koexistenzdruck als Funktion der Temperatur [72]*

2.4.1 Monoklines VO_2(M1) und tetragonales VO_2(R)

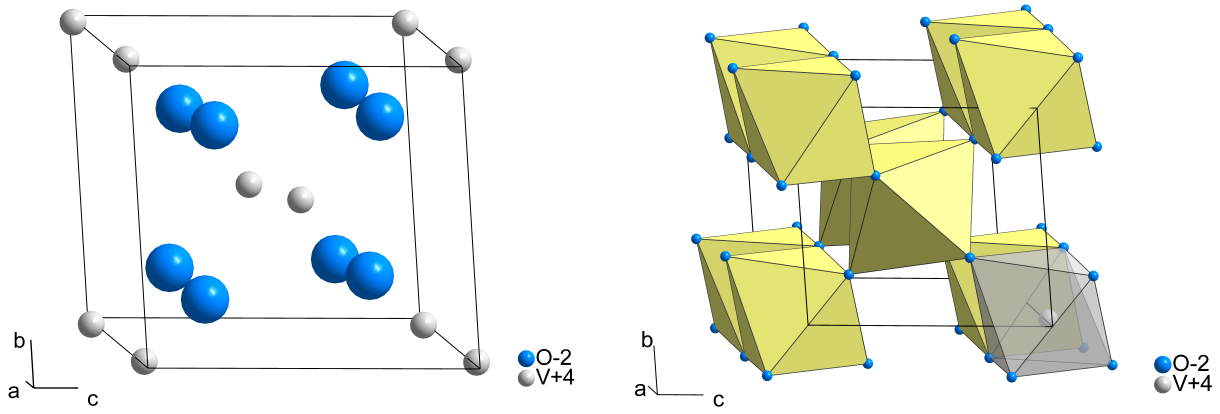
Die Rutilphase nimmt unter den von VO_2 existierenden Modifikationen eine besondere Stellung ein, da sie bei 68 °C einen Halbleiter-Metall-Übergang zeigt, der von technischer Relevanz ist. Dabei unterliegt die monoklin verzerrte Rutilphase VO_2(M1) (Tieftemperaturphase) einem reversiblen Phasenübergang unter Bildung der tetragonalen Rutilphase VO_2(R) (Hochtemperaturphase) [31].
In der tetragonalen Rutil(TiO_2)-Struktur mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) [73] besetzen die V^{4+}-Kationen die Ecken und das Zentrum der Elementarzelle (a = 455,61(5) pm, c = 285,98(3) pm, Z = 2) während sie von sechs O^{2-}-Ionen oktaedrisch koordiniert sind (Abbildung 2.10). Vier der sechs O^{2-}-Ionen bilden mit einem V-O-Abstand von 192,4 pm ein Quadrat um das Vanadiumion. Die verbleibenden zwei O^{2-}-Ionen sind in einem V-O-Abstand von 193,5 pm oberhalb sowie unterhalb des Vanadiumions angeordnet. Die Oktaeder sind in c-Richtung kantenverknüpft aufgereiht (Abbildung 2.10b). Die Verknüpfung in a-b-Richtung erfolgt über die Oktaederecken.



(a) Elementarzelle von VO_2(R) (b) Polyederverknüpfung in VO_2(R)

Abbildung 2.10: *Ausschnitte aus der tetragonalen Rutilphase von VO_2(R)*

In der Tieftemperaturphase VO_2(M1) verzerrt sich die tetragonale Rutilstruktur bei Verdopplung der Zellgröße entlang der a-Achse zur monoklinen MoO_2-Struktur mit der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) [74, 75]. Die Elementarzelle von VO_2(M1) mit den Gitterparametern a = 575,29(3) pm, b = 452,63(3) pm, c = 538,25(3) pm und β = 122,602(4)° (Z = 4) [76] ist in Abbildung 2.11a zu sehen.



(a) Elementarzelle von VO_2(M1) (b) Polyederverknüpfung in VO_2(M1)

Abbildung 2.11: *Ausschnitte aus der monoklinen Rutilphase von VO_2(M1)*

Charakteristisch für den Phasenübergang von der tetragonalen zur monoklin verzerrten Struktur ist die Verschiebung der V-Atome, die deutlich aus den Schwerpunkten der VO_6-Oktaeder herausgeschoben werden [72]. Entlang der monoklinen a-Achse liegen hier V-Ketten mit abwechselnden V-V-Abständen von 319,1 pm und 260,3 pm vor (Abbildung 2.12). Die Bildung dieser V-V-Paare bewirkt nach einem Modell von Goodenough eine Lücke im d-Band der monoklin verzerrten Rutilstruktur von ca. 0,7 eV [34]. Der daraus resultierende Abfall der

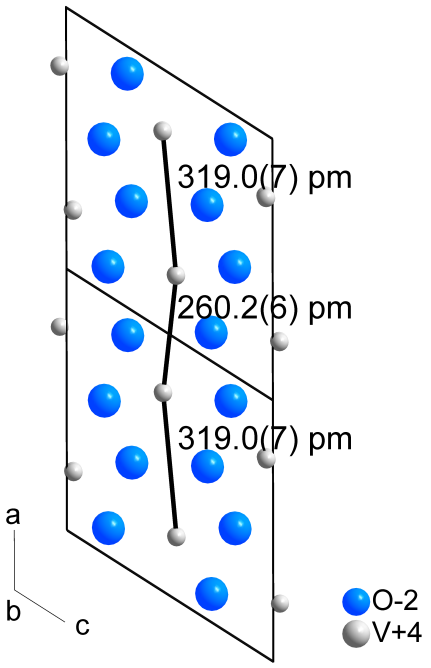


Abbildung 2.12
V-Atomlagen entlang der a-Achse in VO_2(M1)

elektrischen Leitfähigkeit bei der Umwandlung von VO_2(R) zu VO_2(M1) liegt in der Größenordnung von etwa 10^3 (Abbildung 2.13). Während in der idealen Struktur des VO_2(R) die vier symmetrischen Streckschwingungen IR-inaktiv sind, führt die Verzerrung der Oktaeder in der Tieftemperaturmodifikation VO_2(M1) zu einer Aktivierung, die mit einer Änderung des Dipolmoments einhergeht (Abbildung 2.14).

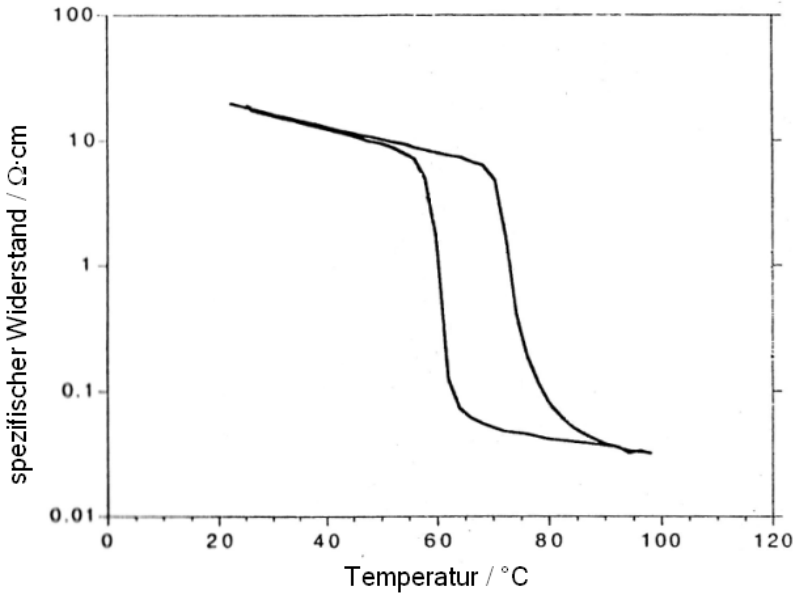


Abbildung 2.13: *Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands in VO_2(Rutil) [35]*

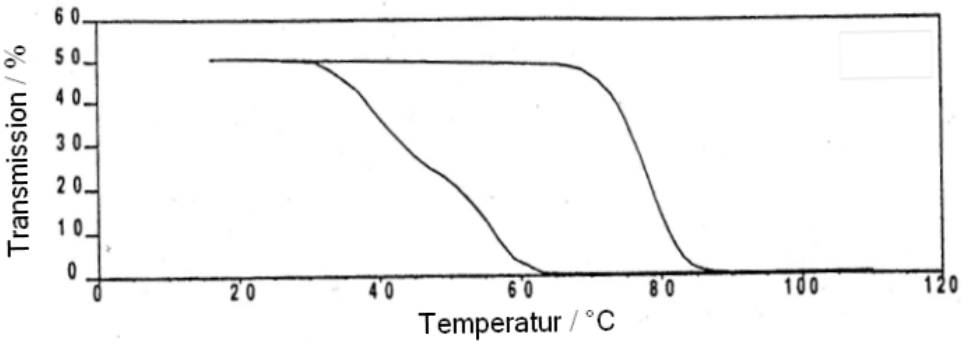


Abbildung 2.14: *Temperaturabhängigkeit der IR-Transmission in VO_2(Rutil) [35]*

2.4.2 Monoklines VO_2(B)

Eine weitere Modifikation von Vanadiumdioxid ist das metastabile monokline VO_2(B) (Raumgruppe $C2/m$, Nr. 12 [77]). Die Elementarzelle von VO_2(B) (a = 1209,3(1) pm, b = 370,21(2) pm, c = 643,30(5) pm, β = 106,97(1)°, Z = 8) [78] ist in Abbildung 2.15 dargestellt. In VO_2(B) bilden sich parallel zur a-b-Ebene Oktaederschichten aus, die über die Polyederecken verknüpft sind (Abbildung 2.16). Innerhalb der Schichten sind die Oktaeder kantenverknüpft angeordnet.

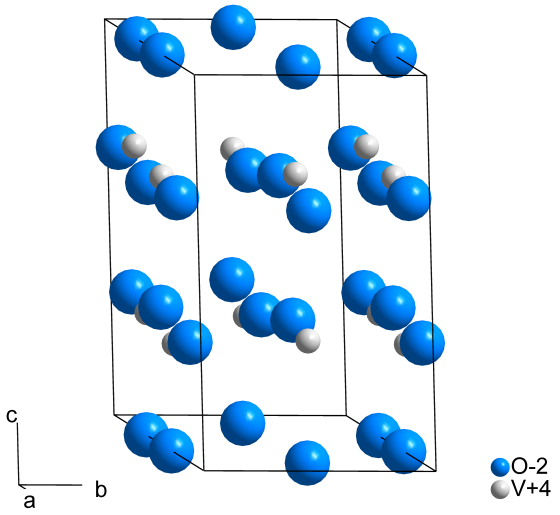


Abbildung 2.15
Elementarzelle von monoklinem VO_2(B)

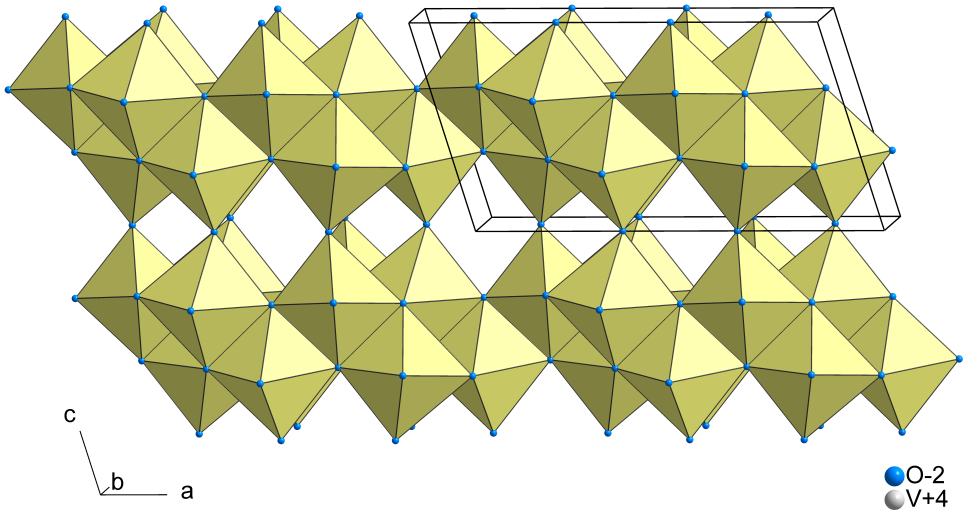


Abbildung 2.16: *Polyederverknüpfung in VO_2(B)*

VO_2(B) zeigt eine enge Strukturverwandtschaft zu V_6O_{13} und V_2O_5. Wie Abbildung 2.17 verdeutlicht, lassen sich die Strukturen von V_6O_{13} und VO_2(B) aus dem V_2O_5-Gitter ableiten [77, 79]. Zur einfacheren Darstellung dient die Annahme idealisierter VO_6-Oktaeder. Die VO_6-Polyeder in V_2O_5 sind eckenverknüpft in b-Richtung aufgereiht (Abbildung 2.17a). Die Strukturen von V_6O_{13} (Abbildung 2.17b) und VO_2(B) (Abbildung 2.17c) entstehen durch Scherung des V_2O_5-Gitters entlang der Scherebene $\{010\}$ mit dem Schervektor $\frac{1}{6}\langle 1\bar{3}0\rangle_{V_2O_5}$ nach drei bzw. zwei VO_6-Oktaedern in b-Richtung.
VO_2(B) wandelt sich bei 400 °C bis 500 °C in die stabile Rutilphase von VO_2 um [77, 80].

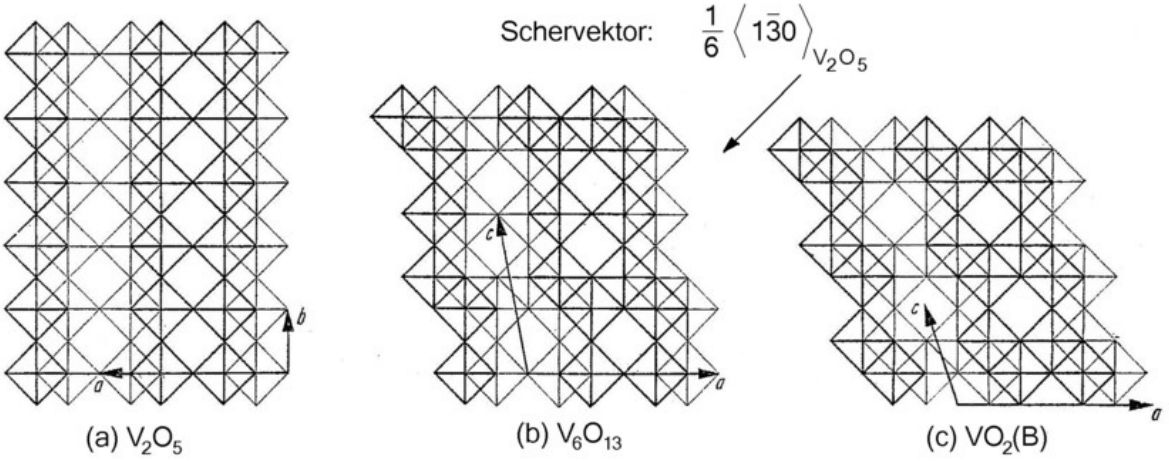


Abbildung 2.17: *Strukturverwandtschaft zwischen V_2O_5, V_6O_{13} und VO_2(B). Scherstrukturen mit idealisierten VO_6-Oktaedern in der a-b-Ebene von V_2O_5 [72]*

2.4.3 Dotierung von Vanadiumdioxid

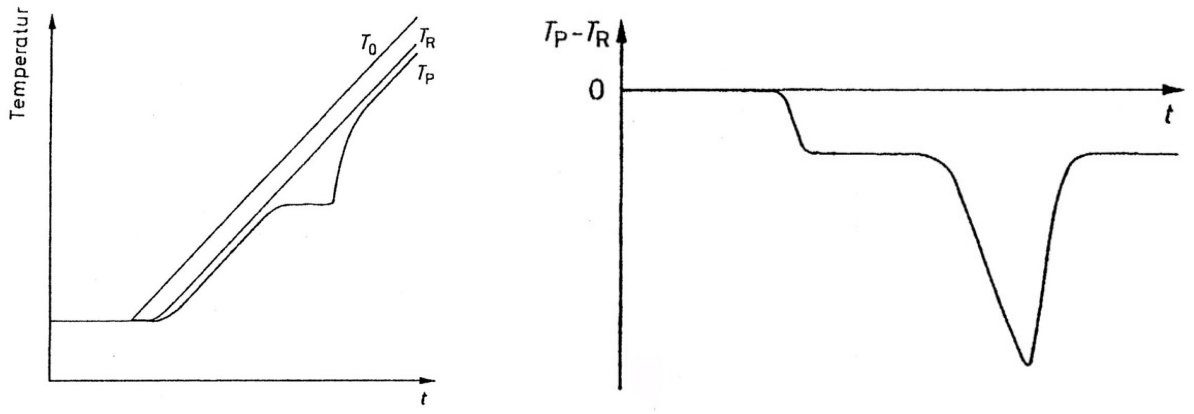
Der reversible Halbleiter-Metall-Übergang von Vanadiumdioxid wurde 1959 von F. J. Morin [31] erstmals untersucht. Seitdem wählt eine Vielzahl von Forschungsgruppen dieses Thema. Versuche der Dotierung des VO_2 sollen zu besseren physikalischen Eigenschaften und zur Erniedrigung des bei 68 °C stattfindenden Phasenübergangs verhelfen. Ein Phasenübergang im Bereich der Raumtemperatur, der wie bei Vanadiumdioxid mit einem deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit sowie dem Absinken der IR-Transmission auf nahezu Null verbunden ist, wäre von großem technischen Interesse.
Die Substitution im Kationenteilgitter des Vanadiumdioxids mit Wolfram, Molybden und Rhe-

nium wird von verschiedenen Gruppen beschrieben [36, 81–83]. Dabei wird eine Verringerung der Phasenübergangstemperatur beobachtet. Lawton et al. [84] beschreiben bei der Dotierung des Vanadiumdioxids eine Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur um 23 K pro Atom-% Wolfram und um 6,3 K pro Atom-% Molybden. Über die Substitution im Anionenteilgitter von Vanadiumdioxid ist bisher nur wenig beschrieben [85].

2.5 Experimentelle Methoden

2.5.1 Methoden der Thermischen Analyse

Der Begriff „Thermische Analyse“ steht für eine Vielzahl von Messverfahren. Nach DIN 51005 [86] ist er definiert als „Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird.“ Beispiele für Thermische Analysemethoden sind die Thermogravimetrie (TG), die Differenzthermoanalyse (DTA), die Dilatometrie (DIL) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Während bei der Dilatometrie die Dimensionsänderung beobachtet wird (z.B. die Längenänderung), wird bei der Thermogravimetrie die Änderung der Masse detektiert. Bei der Differenzthermoanalyse und der Dynamischen Differenzkalorimetie werden thermische bzw. kalorische Änderungen untersucht.
Die gleichzeitige Anwendung von zwei oder mehreren thermoanalytischen Methoden an derselben Probe wird Simultane Thermische Analyse (STA) genannt.
Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz gemessen, während sie einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen wird. Die Referenzsubstanz muss in dem verwendeten Temperaturbereich chemisch inert und thermodynamisch stabil sein. Eine häufig verwendete Referenzsubstanz ist α-Al_2O_3 (Korund). Probe und Referenzsubstanz befinden sich in Tiegeln aus Korund bzw. Platin. Die Temperaturen der Probe und der Referenzsubstanz werden mit Hilfe von Thermoelementen unterhalb der Tiegel gemessen. Um auch bei höheren Temperaturen möglichst kleine Temperaturdifferenzen erfassen zu können, wird die Änderung der Spannung zwischen Probe und Referenzsubstanz gemessen. Diese Methode ermöglicht es, Temperaturdifferenzen bis 10^{-3} K zu bestimmen. Findet in der Probe eine endotherme Reaktion statt, bleibt die Probentemperatur im Vergleich zur Referenztemperatur zurück (Abbildung 2.18a). Trägt man die Temperaturdifferenz ΔT gegen die Zeit auf, wird die Temperaturänderung der Probe verstärkt durch einen „Peak“ deutlich. Die DTA-Kurve in Abbildung 2.18b zeigt eine endotherme Umwandlung. Während nach ICTA-Empfehlungen [87] endotherme Peaks nach unten und exotherme nach oben dargestellt werden, ist die DIN-Empfehlung genau umgekehrt [86]. In dieser Arbeit werden die DTA- und DSC-Kurven nach DIN 51005 dargestellt, d.h. endotherme Peaks



(a) Temperatur-Zeit-Verläufe (b) DTA-Kurve

Abbildung 2.18: *Temperatur-Zeit-Verläufe beim Schmelzen einer reinen Substanz (a) und die daraus erhaltene DTA-Kurve (b). T_0 Ofentemperatur; T_P Probentemperatur; T_R Referenztemperatur; $\Delta T = T_P - T_R$ [88]*

werden nach oben und exotherme Peaks nach unten aufgetragen.

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masse oder die Masseänderung einer Probe während eines vorgebenen Temperatur-Zeit-Programms gemessen. Die verwendete Waage mit allem Zubehör wird Thermowaage genannt. Die Thermogravimetrie macht durch Auftragung der Masseänderung gegen die Temperatur den Reaktionsverlauf deutlich. Die TG-Kurve in Abbildung 2.19 zeigt die Entwässerung und Zersetzung einer Probe über 3 Stufen. Die zweite Kurve ist die erste zeitliche Ableitung der Masseänderung $\mathrm{d}(\Delta m)/\mathrm{d}t$, „differenzierte thermogravimetrische Kurve“ (DTG-Kurve) genannt. In der DTG-Kurve werden die Stufen der TG-Kurve als „Peaks“ abgebildet. Selbst bei kleinen oder schwer erkennbaren Stufen lässt sich so die Anfangs- und Endtemperatur eines Ereignisses bestimmen. Desweiteren können Einzelschritte komplexer Reaktionen besser getrennt werden. Die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes ist aus dem Peakmaximum er-

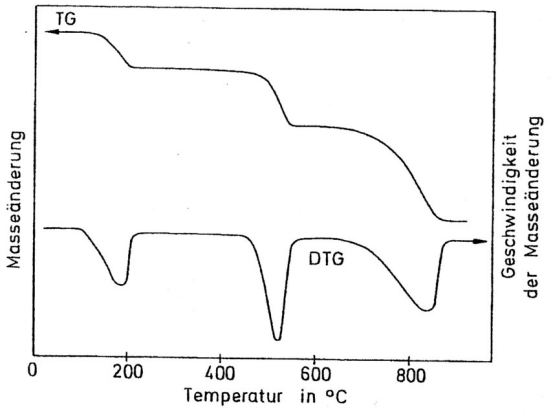


Abbildung 2.19

Thermogravimetrische Kurve (TG) und ihre erste zeitliche Ableitung (DTG) [88]

sichtlich. Durch einen Vergleich des DTG-Signals mit den entsprechenden Signalen der Differenzthermoanalyse oder der Dynamischen Differenzkalorimetrie können Reaktionen mit und ohne Masseänderung identifiziert werden.
Eine weitere Einflussgröße neben Temperatur, Zeit und Probeneigenschaften ist die Atmosphäre im Probenraum. Je nach Probenumgebung kann die Reaktion direkt beeinflusst werden. So kann eine Probe unter oxidierenden, reduzierenden oder inerten Bedingungen untersucht werden. Vorteilhaft ist es, wenn das Gas die Probe umströmt, um freigesetzte Reaktionsprodukte schnell zu entfernen und eine Rückreaktion zu verhindern.
Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) handelt es sich um eine kalorimetrische Methode, bei der die Wärmestromdifferenz vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Referenzsubstanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen wird. Die Wärmeströme können mit Hilfe zweier verschiedener Messprinzipien ermittelt werden, der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie und der Dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie. Näheres dazu kann im Buch „Methoden der Thermischen Analyse“ von W.F. Hemminger und H.K. Cammenga nachgelesen werden [88].
Die Thermogravimetrie mit gekoppelter fouriertransformierter IR-Spektrometrie (TG-FTIR) ist geeignet für Reaktionen, bei denen gasförmige Zersetzungsprodukte entstehen. Die Thermowaage ist über eine Transferleitung mit einem FTIR-Spektrometer verbunden. Damit können die freigesetzten Komponenten aus der Thermogravimetrie zeitnah detektiert werden. Die neben der TG-Kurve dargestellte Gram-Schmidt-Kurve gibt die IR-Absorptionsintensitäten an.

2.5.2 Ammonolyse

Die Ammonolyse ist eine der Hydrolyse analoge Reaktion einer chemischen Verbindung mit Ammoniak.
Die sich in einem Korundschiffchen befindliche Pulver-Probe wird so platziert, dass sie sich genau in der Mitte des Ofens befindet. Die Ofentemperatur wird mit einem Thermoelement überwacht. Über die Probe strömt Ammoniakgas.
Die Reduktionswirkung von Ammoniak kann durch eine Erhöhung des Wassergehalts abgeschwächt werden, indem das Ammoniakgas durch eine Waschflasche mit gesättigter Ammoniaklösung geleitet wird.

2.5.3 Pulverdiffraktometrie

2.5.3.1 Pulver-Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen werden an Kristallgittern gebeugt und können somit der Strukturaufklärung dienen. Nach Bragg kann man die Beugung von Röntgenstrahlen als eine partielle Reflexion der Röntgenwellen an den Netzebenenscharen des Gitters beschreiben. Eine Röntgenwelle, die einen Kristall durchdringt, wird an jeder Netzebene zu einem kleinen Teil spiegelnd reflektiert (Abbildung 2.20). Eine Reflexion lässt sich aber nur beobachten, wenn sich der Kristall in

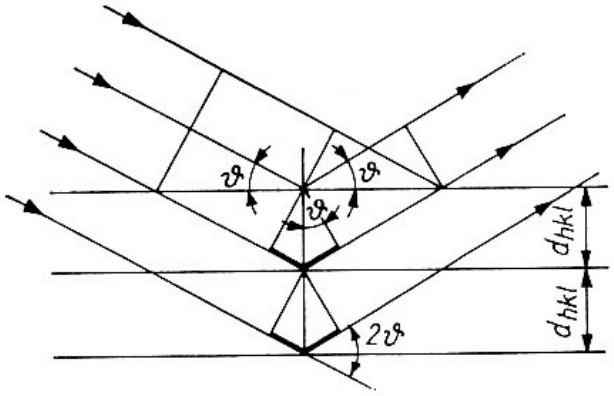


Abbildung 2.20

Reflexion einer Röntgenwelle an einer Netzebenenschar [55]

einer bestimmten Orientierung zur Strahlenquelle und dem Detektor befindet. Damit die reflektierten Röntgenstrahlen mit einer hinreichenden Intensität detektiert werden können und sich nicht durch Interferenz auslöschen, müssen sie sich phasenrichtig addieren. Diese sogenannte konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Wegdifferenz der interferierenden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \tag{2.2}$$

(n = ganze Zahl, λ = Wellenlänge, d_{hkl} = Netzebenenabstand der Netzebenenschar hkl, θ = Beugungswinkel)

stellt den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d_{hkl} und dem Beugungswinkel θ her, unter dem eine Reflexion an der Netzebenenschar hkl zu beobachten ist.

Durch die große Zahl willkürlich zueinander angeordneter Kristallite in einem kristallinen Pulver wird ein einfallender Röntgenstrahl auf denjenigen Kristallflächen gebeugt, die so orientiert sind, dass sie die Braggsche Gleichung erfüllen. Diese können in allen Richtungen des Raumes orientiert sein, so dass die Braggsche Bedingung stets für einige Kristalle erfüllt ist. Die gebeugten Strahlen bilden einen sogenannten Beugungskegel um den Primärstrahl (Abbildung 2.21).

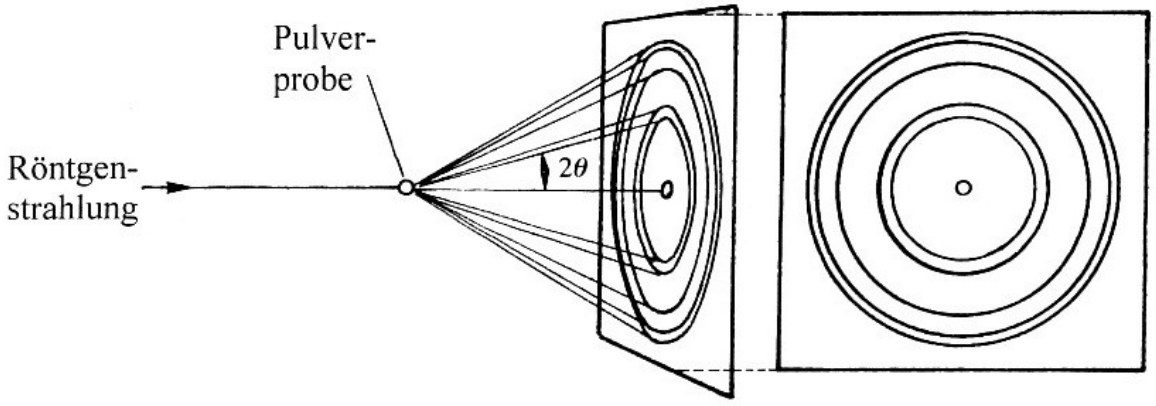
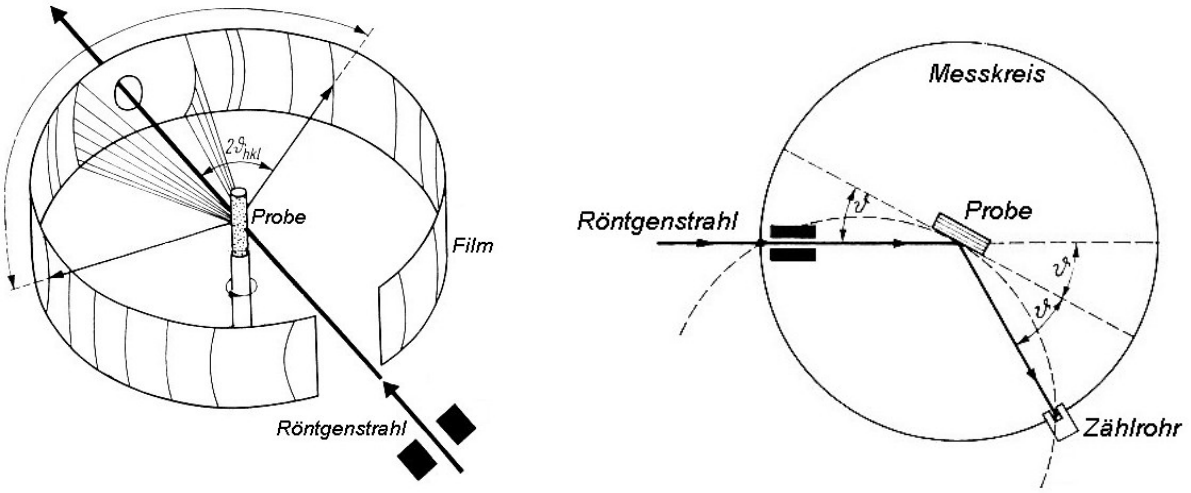


Abbildung 2.21: *Beugungskegel einer Pulver-Röntgenaufnahme und Entstehung der fotografischen Abbildung [54]*

Bei der Debye-Scherrer-Methode befindet sich die Probe in einem Quarzglasröhrchen. Durch Drehung des Röhrchens wird eine gleichmäßigere Messung erreicht. Die Röntgenstrahlung tritt durch die Probe hindurch (Transmission) und die gebeugten Strahlen werden von einem Detektor, der sich auf einem Messkreis um die Probe befindet, detektiert. Als Detektor dient ein Zählrohr. Auf dem resultierenden Röntgendiffraktogramm werden die Schnittkurven der Beugungskegel mit dem sich auf dem Messkreis befindenden Detektor als sogenannte Interferenzlinien sichtbar (Abbildung 2.22a).
In Abbildung 2.22b ist die Bragg-Methode schematisch dargestellt. Der Röntgenstrahl wird auf der Probe reflektiert und gelangt so zum Detektor. Die Anordnung von Röntgenröhre, Probe und Zählrohr auf dem sogenannten Fokussierungskreis (gestrichelte Linie) wird Bragg-Brentano-Geometrie genannt. Die Probe wird um eine Achse senkrecht zur Reflexionsebene um einen Winkel von θ gedreht, wobei das Zählrohr mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit (2θ) mitläuft, so dass der reflektierte Strahl stets in das Zählrohr fällt. Damit ist eine Messung über einen größeren Winkelbereich möglich.



(a) Debye-Scherrer-Methode (b) Bragg-Methode

Abbildung 2.22: *Röntgenographische Aufnahmemethoden [55]*

2.5.3.2 Strukturaufklärung mittels der Rietveld-Methode

Die Aufklärung unbekannter Strukturen ist aus Röntgenbeugungsdaten möglich. Durch Indizierung der Reflexe entsprechend den Millerschen Indizes wird zunächst die Metrik der Elementarzelle der unbekannten Kristallstruktur bestimmt. Durch Vergleich der Metrik mit bekannten Strukturen aus der ICSD-Datenbank lassen sich mögliche isotype Kristallstrukturen finden. Ausgehend von diesen Strukturvorschlägen kann durch Verfeinerung der Strukturparameter die Kristallstruktur der unbekannten Verbindung gefunden werden.

Eine Profilanpassung von Röntgenbeugungsdaten ist mit der Rietveld-Methode möglich [89, 90]. Dabei handelt es sich in erster Linie um ein Verfahren zur Strukturverfeinerung und nicht zur Strukturlösung. Von Vorteil ist, dass bei dieser Methode nicht nur die Reflexintensitäten sondern alle Profilparameter einer Messung in die Berechnung mit einbezogen werden. Die Rietveld-Verfeinerung basiert auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least square method). Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Minimierung der R-Werte durch Variation der vom Benutzer freigegebene Parameter. Die R-Werte sind ein Maß für die Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Diffraktogramm und damit für die Richtigkeit eines Strukturmodells. R_p und R_{wp} geben die Abweichung der gemessenen von der berechneten Struktur an. Die Übereinstimmung ist umso besser, je kleiner R_p und R_{wp} sind. Jedoch wird selbst bei einem idealen Strukturmodell und einer fehlerfreien Strukturverfeinerung R_p niemals Null. R_p

kann sich nur einem erwarteten Wert R_{exp} annähern, der aus dem statistischen Untergrund der Messung resultiert. Für die R-Werte gilt:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \tag{2.3}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum w_i [y_i(obs)]^2}} \tag{2.4}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i [y_i(obs)]^2}} \tag{2.5}$$

($y_i(obs)$ = beobachtete Intensität am Punkt i, $y_i(calc)$ = berechnete Intensität am Punkt i, $w_i = 1/y_i(obs)$ = statistisches Gewicht, N = Anzahl der Reflexe, P = Anzahl der Parameter, C = Anzahl der Parameterverknüpfungen)

Der R_{Bragg}- und der R_F-Wert vergleichen die beobachteten und berechneten integralen Intensitäten der Beugungsreflexe [91] und sind ein weiteres Indiz für die Qualität der Strukturverfeinerung.
Der Quotient aus R_{wp} und R_{exp} liefert den Wert S.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \tag{2.6}$$

Er beschreibt die Qualität der Verfeinerung und nimmt für gute Strukturmodelle einen Wert unter Zwei an.

2.5.4 Elementaranalytik

Um die chemische Zusammensetzung einer Verbindung zu ermitteln, wird diese verbrannt und die freigesetzten Gase nach chromatographischer oder adsorptiver Trennung quantifiziert.

2.5.4.1 N/O-Analyse

Die quantitative Bestimmung von Stickstoff- und Sauerstoffgehalten wird nach dem Prinzip der Heißgasextraktion durchgeführt. Eine fein gepulverte Probe (∼5 mg) und Flussmittel (Zinn, Nickel) werden in einem Graphittiegel im Elektrodenofen auf ∼2700 °C erhitzt. Als Trägergas wird Helium verwendet. Stickstoff entweicht aus der Probe als N_2, während Sauerstoff mit dem Graphit zu CO reagiert. Dieses wird katalytisch zu CO_2 oxidiert. In einer Infrarot-Messzelle wird der Sauerstoffanteil über den CO_2-Gehalt bestimmt. Ein Adsorber trennt das CO_2 sowie weitere entstehende Gase vom molekularen Stickstoff. Der Stickstoffgehalt wird aus der Differenz der Wärmeleitfähigkeit des stickstoffhaltigen Gasstroms zu der von reinem Helium bestimmt.

2.5.4.2 CHNS-Analyse

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt durch gaschromatographische Trennung. Dafür wird die Probe (0,1 bis 3 mg) unter Sauerstoffatmosphäre bei 900 °C verbrannt. Der Kohlenstoff wird zu CO_2 oxidiert, Wasserstoff in Wasser überführt und Stickstoff wird als elementarer Stickstoff freigesetzt. In einem Reaktor aus Kupferoxid wird noch vorhandenes CO vollständig in CO_2 umgesetzt und entstandene Stickoxide reagieren zu N_2. Das Wasser wird im Wasserkonverter (Calciumcarbid) in das gasförmige Acetylen umgewandelt. In einer Kühlfalle werden die Gase von weiteren Verbrennungsprodukten getrennt. Durch langsames Erwärmen der Kühlfalle und mit Helium als Trägergas werden die Analyten in die Säule überführt und nach der Trennung mit dem Leitfähigkeitsdetektor quantifiziert.
Sauerstoff und Schwefel werden in Kohlendioxid und Schwefeldioxid umgewandelt und analysiert.

2.5.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET

Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche disperser Festkörper ist für verschiedene Gebiete der Technik von großer Bedeutung, zum Beispiel für die Kennzeichnung der Eigenschaften von Katalysatoren, Pigmenten oder Füllstoffen.
Bei der BET-Methode nach Brunauer, Emmett und Teller wird die Adsorption von Gasmolekülen (z.B. Stickstoff) an Festkörperoberflächen dazu genutzt, die spezifische Oberfläche des Festkörpers zu bestimmen. Gemessen wird das Volumen eines Gases bei einer monomolekula-

ren Bedeckung und damit die Gesamtoberfläche des Festkörpers. Die spezifische Oberfläche ist der Quotient aus Gesamtoberfläche und Masse des Festkörpers.
Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird das adsorbierte Volumen V gegen p/p_0 aufgetragen (p = Druck, p_0 = Sättigungsdruck bei der Messtemperatur). Bei kleinem Gasdruck und vernachlässigbar kleiner Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander kann die Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht angenommen werden. In dem Fall kann die Adsorption mittels der von Irving Langmuir 1918 entwickelten Langmuir-Gleichung [92] physikalisch beschrieben werden:

$$\frac{S_1}{S} = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P} \tag{2.7}$$

(S = Zahl der Bindungsstellen auf der Oberfläche, S_1 = Zahl der besetzten Bindungsstellen, α = Konstante, P = Gasdruck)

S_1/S entspricht dem Bedeckungsgrad. Alternativ lässt sich dieser durch die Zahl adsorbierter Mole n bzw. durch das adsorbierte Gasvolumen V ausdrücken:

$$\frac{S_1}{S} = \frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} \tag{2.8}$$

(n = Zahl adsorbierter Mole pro Gramm, n_m = Zahl adsorbierter Mole pro Gramm, bei vollständig besetzten Bindungsstellen, V = Volumen des adsorbierten Gases, V_m = Volumen des adsorbierten Gases, bei vollständig besetzten Bindungsstellen)

Bei einer erhöhten Wechselwirkung der Moleküle untereinander wird die Adsorption nicht bei einer Monoschicht adsorbierter Moleküle beendet sein. Die Ausbildung von Mehrfachschichten muss berücksichtigt werden. Das von Brunauer, Emmett und Teller (BET) entwickelte Modell für derartige Adsorptionsvorgänge [93] spiegelt sich in der BET-Gleichung wieder:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)[1 + (c-1)(p/p_0)} \tag{2.9}$$

(p = Druck, p_0 = Sättigungsdruck bei der Messtemperatur, c = Konstante)

Damit kann trotz Mehrschichtadsorption das Volumen des Gases bei Monoschichtbedeckung ermittelt werden.

Aus dem bekannten Flächenbedarf eines einzelnen adsorbierten Moleküls und dem Volumen des adsorbierten Gases bei Monoschichtbedeckung kann die Festkörperoberfläche berechnet werden und somit die spezifische Oberfläche.

2.5.6 Elektronenmikroskopie (REM, TEM/EELS)

Aufgrund der geringen Wellenlänge eines Elektronenstrahls kann mit Elektronenmikroskopen eine höhere Auflösung erreicht werden als mit Lichtmikroskopen. Grundsätzlich werden zwei elektronenmikroskopische Verfahren unterschieden, die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Von einer beheizten Wolfram- oder LaB_6-Kathode wird unter Hochspannung ein Elektronenstrahl emittiert. Im Mikroskop liegt ein Hochvakuum vor, um eine Streuung und Absorption der Elektronen an Luftmolekülen zu vermeiden. Die emittierten Elektronen werden im elektrischen Feld beschleunigt und mit Hilfe magnetischer Linsen gebündelt. Es entsteht der Primärelektronenstrahl.
Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden extrem dünne Proben hergestellt. Der am Kristallgitter abgeschwächte oder gebeugte Elektronenstrahl durchstrahlt die Probe und wird unterhalb mit einer geeigneten Kamera detektiert.
Die eingestrahlten Primärelektronen wechselwirken über ihr elektrisches Feld mit den geladenen Teilchen der Probe. Diese können durch Energieaufnahme die für sie erlaubten energetischen Zustände einnehmen. Aus dem Energieverlust der durch die Probe gestrahlten Elektronen ergibt sich eine charakteristische Wahrscheinlichkeitsverteilung für Energieüberträge, das Elektronenenergieverlustspektrum (EELS).
Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird eine elektrisch leitfähige Probe mit dem Primärelektronenstrahl abgetastet. Bei Bedarf wird die Probe zuvor mit Gold oder Graphit bedampft, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Auf der Probenoberfläche werden einige Elektronen reflektiert, andere dringen in die Probe ein und verursachen durch ihre hohe Energie die Emission von sogenannten Sekundärelektronen. Die reflektierten und emittierten Elektronen werden von einem Detektor erfasst. Aus den für jeden Punkt der Probe detektierten Werten wird ein Abbild der Probenoberfläche erzeugt.

2.5.7 Messung der katalytischen Aktivität

Katalysatoren beschleunigen die Einstellung des Gleichgewichtes einer chemischen Reaktion bzw. setzen die notwendige Aktivierungsenergie herab, so dass eine Reaktion bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann. Grundsätzlich wird zwischen homogen und heterogen katalysierten Reaktionen unterschieden.
Die katalytische Aktivität wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei heterogen katalysierten Reaktionen, bei denen Phasengrenzen zwischen dem Katalysator und den Reaktanten vorliegen, ist allerdings nicht einfach. Daher wird als Maß für die katalytische Aktivität der Umsatz bei konstanten Reaktionsbedingungen oder die Reaktionstemperatur für einen vorgegebenen Umsatz verwendet.
Der Umsatz ergibt sich aus dem Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge eines Edukts zur eingesetzten Stoffmenge.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \tag{2.10}$$

(X_A = Umsatz von Stoff A; n_A = Stoffmenge von Stoff A; n_{A0} = Stoffmenge von Stoff A bei t = 0)

Die Selektivität einer Reaktion gibt an, welcher molare Anteil eines Eduktes A zum gewünschten Produkt P umgesetzt wird.

$$S_P = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{A0} - n_A} \cdot \left| \frac{\nu_A}{\nu_P} \right| \tag{2.11}$$

(S_P = Selektivität für Stoff P; n_A, n_P = Stoffmenge von Stoff A bzw. P; n_{A0}, n_{P0} = Stoffmenge von Stoff A bzw. P bei t = 0; ν_A, ν_P = stöchiometrische Koeffizienten)

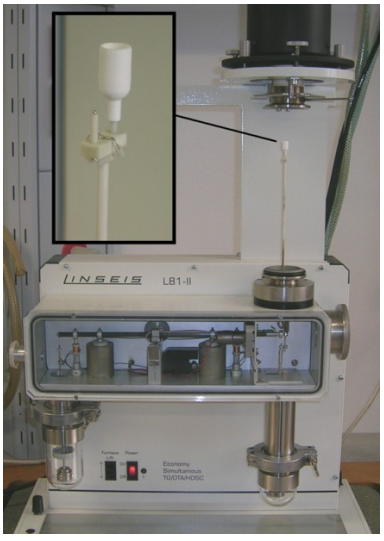
Die oxidative Kopplung von Methan (OCM) und die Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen (ODP) sind zwei Reaktionen zur Untersuchung der Aktivität eines potentiellen Katalysators [94]. Im Reaktionsablauf der oxidativen Methankopplung spielt die Bildung von Methylradikalen eine zentrale Rolle. Diese werden an der katalytischen Oberfläche gebildet und rekombinieren in der Gasphase zu Ethan. Im weiteren Reaktionsverlauf wandelt sich Ethan zu Ethen um.
Bei der Katalysatorsuche geht es nicht nur um die richtige Wahl, sondern auch um optimale

Bedingungen. Ein Katalysator mit einer großen Oberfläche kann gute Umsätze erzielen, aber es kann auch verstärkt zu unerwünschten Folgereaktionen kommen. Es gilt, die Bedingungen (Reaktionszeit, Gasdruck usw.) so zu wählen, dass das Edukt vollständig umgesetzt, das Produkt aber noch keine Folgereaktion eingegangen ist.

3 Apparativer Teil

3.1 Simultane Thermowaagen (STA)

Simultane Messungen von Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie an Luft wurden mit der Thermowaage vom Typ L81-II der Firma Linseis, Selb durchgeführt (Abbildung 3.1a). Die Temperaturmessung findet direkt unter der Probe am Tiegelboden statt. Untersuchungen unter Inertbedingungen erfolgten in der Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch, Selb (Abbildung 3.1b).
DSC- sowie TG-FTIR-Messungen wurden bei der Firma Netzsch in Selb durchgeführt. Für die DSC-Messungen wurde das Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter NETZSCH-DSC 204 F1 Phoenix® mit Flüssig-Stickstoffkühlung verwendet, das Untersuchungen in einem Temperaturbereich zwischen -180 °C und 700 °C ermöglicht. Zur Identifizierung der freigesetzten Gase



(a) Thermowaage Typ L81-II

(b) Thermowaage STA 409

Abbildung 3.1: *Thermowaagen für DTA/TG der Fa. Linseis (a) und der Fa. Netzsch (b)*

wurde die Thermomikrowaage NETZSCH-TG 209 C Iris® mit dem Infrarotspektrometer BRUKER FTIR TENSOR gekoppelt.
Bei allen Termowaagen wurde als Inertgas Stickstoff und als Referenzsubstanz α-Al_2O_3 verwendet.
Gekoppelte STA-MS-Messungen wurden an der Thermowaage STA 409 C und dem über einen Skimmer angeschlossenen Massenspektrometer Balzers MS QMG 421 (Argonatmosphäre) am Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg durchgeführt.

3.2 Ammonolyse-Apparatur

Die Ammonolyseversuche wurden in einem Rohrofen durchgeführt. Die Gasversorgung wurde über Teflon-Schläuche, einen Gasdurchflussregler mit Nadelventil und Schwebekörper vom Typ V-100 der Fa. Vögtlin Instruments (Aesch, CH) und ein Korundrohr mit Gasanschlüssen gewährleistet. Die Ofentemperatur wurde mittels eines im Ofenrohr über der Probe angebrachten Pt-Rh/Pt-Thermoelements reguliert. Der Gasfluss des Ammoniaks wurde auf eine konstante Durchflussrate eingestellt.

3.3 Pulver-Röntgendiffraktometer

Für röntgenographische Untersuchungen standen zwei Geräte zur Verfügung.
Messungen bei Raumtemperatur wurden mit dem Röntgendiffraktometer D5000 der Fa. Siemens durchgeführt. Es wurde in Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion) mit CuK_{α_1}-Strahlung ($\lambda = 1,5406\,\AA$, Germanium-Primärmonochromator) betrieben. Als Analysator stand ein ortsempfindlicher Detektor (OED) mit Zählrohr der Fa. Braun zur Verfügung. Die fein gepulverten Proben wurden auf einer polierten Silicium-Einkristallscheibe mit Ethanol oder Aceton aufgeschwemmt. Im Falle der hydrolyseempfindlichen Lanthanoid-Verbindungen wurde das Pulver mit wasserfreiem Fett fixiert. Einige an diesem Gerät aufgenommenen Diffraktogramme zeigten bei 28,443° einen Reflex des Silicium-Probenträgers. Das Problem konnte nicht behoben werden.

Für Hochtemperatur-Röntgenmessungen wurde das Röntgenpulverdiffraktometer vom Typ Stoe Stadi-P verwendet. Es wurde in Debye-Scherrer-Geometrie (Transmission) mit MoK$_{\alpha_1}$-Strahlung ($\lambda = 0,7093\mathring{A}$) und einem Image Plate Detektor vom Typ IP-PSD betrieben. Die Probe wurde in einer Quarzglas-Kapillare unter Argonatmosphäre in den Strahlengang gebracht.
Messungen mit Synchrotron-Strahlung wurden am Pulverdiffraktometer B2 des HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, NiK$_{\alpha_1}$-Strahlung, $\lambda = 0,7099\mathring{A}$) durchgeführt.
Weiterverarbeitung und Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit den Programmen WinXPOW, FullProf und Diamond sowie Literaturdaten (Debye-Scherrer-Diffraktogramme) der ICDD- [95] und ICSD-Datenbank [96].

3.4 N/O-Analysator

Die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte wurden mit der Heißgasextraktion bestimmt. Dazu stand ein Elektrodenofen EF-300 und ein Analysator TC-300 der Fa. LECO zur Verfügung (Abbildung 3.2). Als Standardmaterialien zur Kalibrierung wurden Si_3N_4 (38,1% N nach einer Messung der Bundesanstalt für Materialprüfung, BAM) und Ta_2O_5 (18,10% O, theoretischer Wert) eingesetzt. Mit jeder Probe wurden mindestens drei Messungen durchgeführt und daraus die Mittelwerte für den Stickstoff- und Sauerstoffgehalt berechnet. Für eine durchschnittliche Einwaage von 5 mg und einen Wägefehler von $\pm$0,1 mg liegt der relative Fehler der Messwerte bei 0,1 mg / 5 mg = 2%.

Abbildung 3.2

Geräte zur Heißgasextraktion

3.5 CHNS-Analysator

Für die CHNS-Analyse wurde ein Gerät vom Typ FlashEA 1112 NC Analyser (CHNS-O-Konfiguration) der Fa. Thermo Electron Corporation (USA) verwendet. Der relative Fehler der Messwerte beträgt $\sim$2%.

3.6 Gerät zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Zur Oberflächenbestimmung und Porenverteilung in den Proben wurde ein Gerät vom Typ Autosorb-1 der Fa. Quantachrome (Odelzhausen) verwendet. Als Adsorbat-Gas wurde Stickstoff eingesetzt.

3.7 Elektronenmikroskop (REM)

Untersuchungen zur Oberflächencharakterisierung wurden in der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TU Berlin am Rasterelektronenmikroskop vom Typ Hitachi S-2700 durchgeführt. Zur Gewährleistung der benötigten Leitfähigkeit wurden die Proben vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft.

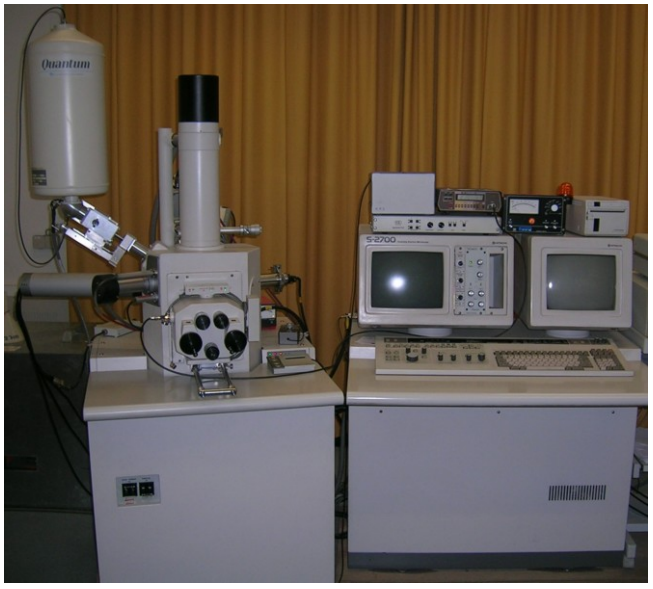


Abbildung 3.3
Rasterelektronenmikroskop vom Typ Hitachi S-2700

3.8 Transmissionselektronenmikroskop mit integrierter Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Zur ortsaufgelösten Strukturuntersuchung wurde das TEM mit integrierter EELS der Fa. Philips CM200-FEG am Fritz-Haber-Institut Berlin genutzt. Die Pulverproben wurden in ein Polymer eingebettet und auf wenige μm-Dicke geschliffen und poliert. Die Messung erfolgte unter Vakuum.

3.9 Elektronenspinresonanz-Spektrometer (EPR)

Die Elektronenspinresonanzmessungen wurden am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen durchgeführt.
Das verwendete Spektrometer Bruker ESP 300 X-Band (9 GHz) ist mit einem Helium-Flusskühler ausgerüstet und kann in einem Temperaturbereich zwischen 4 und 300 K eingesetzt werden.

3.10 Photolumineszenz-Spektrometer (PL)

Die Messungen der Photolumineszenz wurden am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen durchgeführt.
Für die Photolumineszenzmessungen wurde der HeCd-Laser Omnichrome 3074 (325 nm, 10 mW) als Anregungsquelle in Kombination mit einem Jobin-Yvon THR 1000 Monochromator mit einem angeschlossenen Hamamatsu R375 Photomultiplier (λ = 160-850 nm) verwendet. Die Proben befanden sich in einem Oxford MD3 Helium-Badkryostat mit einem spezifischen Temperaturbereich von 1,5-300 K.

3.11 Raman-Spektrometer

Zur Messungen der Ramanschwingungen wurde das Ramanspektrometer LabRam der Fa. Dilor am Institut für Physik an der Technischen Universität Berlin genutzt. Als Detektor diente eine

peltiergekühlte CCD-Kamera (Charge Coupled Device). Als Anregungslichtquelle wurde ein Argon-Laser bei einer Wellenlänge von 488 bzw. 514,7 nm verwendet. Die spektrale Auflösung beträgt 1 cm^{-1} (514,7 nm) bzw 2 cm^{-1} (488 nm).
Die Pulverproben wurden zwischen zwei Glasträger gepresst, um eine möglichst glatte und große Oberfläche zu erhalten und unter einem Mikroskop mit 100-facher Vergrößerung platziert. Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen durchgeführt. Es wurde unpolarisiert gemessen, da die Probe als Pulver bzw. in Form von statistisch verteilten Mikrokristalliten vorlag.

3.12 Testanlage zur Messung der katalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin, Fachgruppe Technische Chemie, untersucht.
Vor den katalytischen Messungen wurde die spezifische Oberfläche der Proben mit einem Gemini III 2375 Oberflächenanalysator der Fa. Micromeritics und der BET-Methode bestimmt.

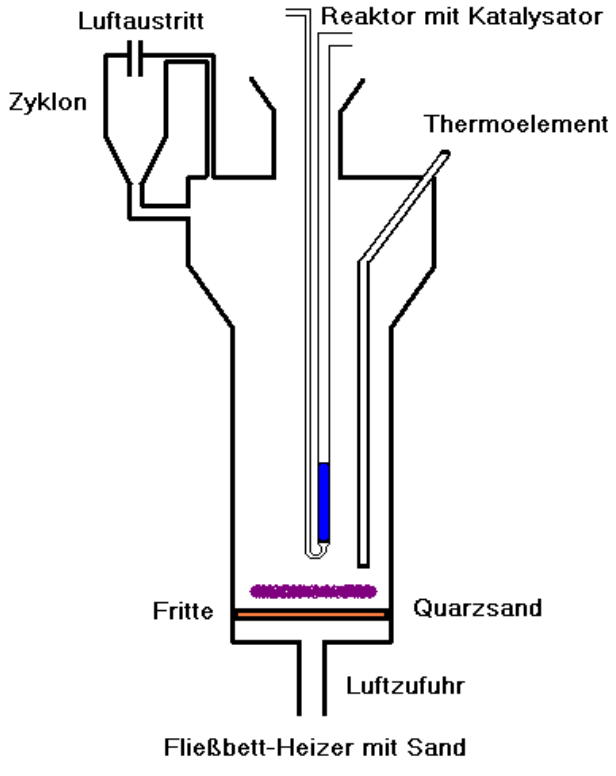


Abbildung 3.4
Skizze der Apparatur zur Messung der katalytischen Aktivität [97]

Die katalytischen Experimente wurden in einem Strömungsrohrreaktor mit einem Schüttbett aus Quarz durchgeführt. Für einen besseren Wärmeübergang wurden die Katalysatorpulver mit Quarzsand verdünnt, so dass immer die gleiche Schüttbetthöhe vorlag. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem Gaschromatographen (Fa. Satochrom) analysiert, der mit Flammenionisationsdetektor und thermischem Leitfähigkeitsdetektor sowie einer Quarzkapillarsäule und einer Molekularsiebsäule ausgestattet war. Die Zusammensetzung des eingespeisten Gases war $CH_4 : O_2 : N_2 = 4 : 1 : 4$. Vor jeder durchgeführten Messung wurden 150 mg der Probe auf 550 °C erhitzt. Bei Temperaturen von 600 °C, 650 °C und 700 °C und Flussraten von 60, 90, 120 und 180 ml/min Reaktionsgas wurden die Proben im Strömungsrohrreaktor untersucht.

Teil I

Darstellung und Charakterisierung oxidischer Verbindungen im System Ln_2O_3-H_2O

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

4.1 Verwendete Chemikalien

Die für diese Arbeit eingesetzten Chemikalien und ihre Herstellerdaten sind in Tabelle 4.1 gelistet.

Tabelle 4.1: *Liste der verwendeten Chemikalien*

Name	Formel	Reinheit	Hersteller
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	98,5%	Merck
Dysprosium(III)-oxid	Dy_2O_3	99,9%	Alfa-Aesar
Erbium(III)-oxid	Er_2O_3	99,9%	Alfa-Aesar
Europium(III)-oxid	Eu_2O_3	99,99%	Alfa-Aesar
Gadolinium(III)-nitrat-Hexahydrat	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9%	Heraeus
Hollmium(III)-oxid	Ho_2O_3	99,9%	Alfa-Aesar
Lanthan(III)-hydroxid	$La(OH)_3$	99,95%	Alfa-Aesar
Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,999%	Aldrich
Neodym(III)-hydroxid	$Nd(OH)_3$	99,0%	Alfa-Aesar
Neodym(III)-oxid	Nd_2O_3	99,9%	Alfa-Aesar
Praseodym(III)-nitrat-Hexahydrat	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9%	Aldrich
Samarium(III)-hydroxid	$Sm(OH)_3$	99,0%	Alfa-Aesar
Samarium(III)-oxid	Sm_2O_3	99,9%	Alfa-Aesar
Terbium(III)-chlorid	$TbCl_3 \cdot 6H_2O$	99,9%	Alfa-Aesar
Ytterbium(III)-oxid	Yb_2O_3	99,9%	Alfa-Aesar
Lutetium(III)-oxid	Lu_2O_3	99,9%	Ventron GmbH

4.2 Darstellung der Edukte

4.2.1 Darstellung der Lanthanoidnitrathydrate

Lanthanoidnitrate dienten als Edukte zur Darstellung der Lanthanoidhydroxide. Die Nitrate wurden aus den Sesquioxiden der Lanthanoide und Salpetersäure nach folgender Gleichung dargestellt [18]:

$$Ln_2O_3 + 6\,HNO_3 \longrightarrow 2\,Ln(NO_3)_3 + 3\,H_2O. \tag{4.1}$$

Eine Ausnahme bildete Terbiumnitrat, welches aus dem Chlorid dargestellt wurde.

$$TbCl_3 \cdot 6\,H_2O + 3\,HNO_3 \longrightarrow Tb(NO_3)_3 + 3\,HCl + 6\,H_2O \tag{4.2}$$

Für die Darstellung des Thuliumnitrats war kein geeignetes Edukt vorhanden.
Zur Darstellung der Nitrate wurde wässrige Salpetersäure (H_2O:HNO_3, 1:1) in einem Einhalsrundkolben vorgelegt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Das jeweilige Edukt wurde zugegeben und vollständig gelöst. Bei 60 °C wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen. Das erhaltene Pulver wurde bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.
Die Untersuchung der Produkte aus der Nitratdarstellung erfolgte mittels Pulverröntgenbeugung (Siemens D5000; CuK_{α_1}-Strahlung). Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit Daten aus der Kristallstrukturdatenbank ICSD [96] verglichen. Die Nitrate des Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums und Ytterbiums konnten mit Hilfe der Röntgenbeugung charakterisiert werden (Tabelle 4.2). Für Terbiumnitrat, Dysprosiumnitrat, Holmiumnitrat und Erbiumnitrat sind in der Strukturdatenbank keine Daten verzeichnet. Durch Vergleich mit Reflexlagen anderer Lanthanoidnitrate konnte angenommen werden, dass es sich um die jeweiligen Nitrate handelt.
Die Reaktion von Lutetiumoxid Lu_2O_3 mit Salpetersäure führte zu einem stark hygroskopischen Produkt, das für weitere Versuche ungeeignet war.

Tabelle 4.2: *Ausgewählte Daten der dargestellten Lanthanoidnitrate als Edukte für die Hydroxiddarstellung*

Edukt	Produkt	Produktfarbe
Nd_2O_3	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	violett
Sm_2O_3	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	hellgelb
Eu_2O_3	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	weiß
Gd_2O_3	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	weiß
$TbCl_3$	röntgenamorph	weiß
Dy_2O_3	röntgenamorph	hellgelb
Ho_2O_3	röntgenamorph	gelb
Er_2O_3	röntgenamorph	rosa
Yb_2O_3	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	weiß
Lu_2O_3	röntgenamorph	weiß

Die dargestellten Nitrate wurden zur Hydroxiddarstellung verwendet. Statt des dargestellten Gadoliniumnitrats wurde kommerzielles Gadoliniumnitrat-Hexahydrat verwendet. Weiterhin wurden die kommerziell erhältlichen Nitrate des Cer, Lanthan und Praseodym zur Hydroxiddarstellung eingesetzt.

4.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Lanthanoidhydroxide

Lanthanoidhydroxide können auf unterschiedliche Weise dargestellt werden. Nach Christensen [98] werden sie aus ihren Nitraten im alkalischen Milieu mit Natronlauge erhalten oder mit Ammoniak, wie Yamamoto et al. [99] beschreiben. Die Reaktionen der Nitrate mit Natronlauge bzw. Ammoniak laufen nach den folgenden allgemeinen Gleichungen ab:

$$Ln(NO_3)_3 + 3\,NaOH \longrightarrow Ln(OH)_3 + 3\,Na^+ + 3\,NO_3^-, \tag{4.3}$$

$$Ln(NO_3)_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Ln(OH)_3 + 3\,NH_4^+ + 3\,NO_3^- \tag{4.4}$$

Weiterhin bilden die Sesquioxide der Lanthanoide in Wasser Hydroxide [20] wie folgt:

$$Ln_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,Ln(OH)_3. \tag{4.5}$$

Die Reaktion von Lanthanoidnitraten mit Ammoniak nach Gleichung (4.4) führte in den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen in keinem Fall zu kristallinen Produkten.
Sämtliche Lanthanoidhydroxide wurden aus ihren Nitraten mit Natronlauge dargestellt (vgl. Gleichung (4.3)). Mit Ausnahme des Cerhydroxids wurde zur Darstellung der Lanthanoidhydroxide die dreifache stöchiometrische Menge 0,1 M Natronlauge in einem Becherglas vorgelegt und bei Raumtemperatur bzw. 60 °C die einfache stöchiometrische Menge des jeweiligen Nitrats zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in verschiedenen Ansätzen von zwei Stunden bis zu drei Tagen unter den jeweiligen Bedingungen gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde über einer G4-Fritte abfiltriert, mit kaltem Aceton gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Cerhydroxid $Ce(OH)_3$ wurde aufgrund seiner leichten Oxidierbarkeit zu CeO_2 unter Stickstoff-Atmosphäre dargestellt. Dazu wurde zunächst in einem Kolben die dreifache stöchiometrische Menge 0,1 M Natronlauge unter Rühren etwa einen Tag mit Stickstoff gespült, um enthaltenes CO_2 zu entfernen. Im Stickstoffgegenstrom wurde daraufhin die Natronlauge mit der einfachen stöchiometrischen Menge an kommerziellem Cernitrat-Hexahydrat $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ versetzt, auf 60 °C erwärmt und drei Tage unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter Stickstoff über einer G4-Fritte abfiltriert und mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet.
Neodymhydroxid konnte außer aus dem dargestellten Neodymnitrat auch aus dem Sesquioxid Nd_2O_3 erhalten werden, wie Gleichung (4.5) beschreibt. Das Neodymsesquioxid wurde dazu in einem Becherglas in Wasser aufgeschlämmt und 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Der Rückstand wurde mit kaltem Aceton gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die übrigen Lanthanoidhydroxide röntgenkristallin aus ihren Sesquioxiden darzustellen, gelang nicht.
Eine Reaktionsdauer von mehr als zwei Stunden sowie eine veränderte Reaktionstemperatur hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Produktqualität.
Die erhaltenen Produkte der Hydroxiddarstellung wurden mittels Pulver-Röntgenbeugung (Siemens D5000; CuK_{α_1}-Strahlung) untersucht. Die Lanthanoidhydroxide kristallisieren in einer hexagonalen Struktur mit der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176). In Tabelle 4.3 sind die Bedingungen und Ergebnisse der Hydroxiddarstellung sowie weitere Parameter aus den Ergebnissen

der Strukturverfeinerung zusammengefasst.
Die Darstellung des Neodymhydroxids aus dem Sesquioxid führte zu einem kristallineren Produkt als die Darstellung aus dem Nitrat. Die Produkte aus der Darstellung des Terbium-, Dysprosium-, Holmium-, Erbium- und Ytterbiumhydroxids sind nicht ausreichend kristallin, um sie röntgenkristallographisch zu untersuchen.

Tabelle 4.3: *Ausgewählte Daten zur Darstellung der Lanthanoidhydroxide als Edukte für die weiteren Untersuchungen*

Edukt	Reaktant	Produkt	Farbe	R_{Bragg}	Gitterparameter
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	NaOH 0,1M	$La(OH)_3$ [100]	weiß	0,055	a = 656,08(20) pm c = 386,41(14) pm
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	NaOH 0,1M	$Ce(OH)_3$ [101]	weiß	0,156	a = 647,73(8) pm c = 378,80(7) pm
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	NaOH 0,1M	$Pr(OH)_3$ [102]	hellgrün	0,063	a = 645,70(8) pm c = 376,82(6) pm
Nd_2O_3	H_2O	$Nd(OH)_3$ [100]	violett	0,068	a = 642,55(6) pm c = 373,83(4) pm
$Nd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	$Nd(OH)_3$ [100]	violett	0,072	a = 644,02(58) pm c = 372,76(46) pm
$Sm(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	$Sm(OH)_3$ [100]	hellgelb	0,077	a = 637,73(58) pm c = 368,09(48) pm
$Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	$Eu(OH)_3$ [102]	weiß	0,060	a = 635,40(7) pm c = 365,31(5) pm
$Gd(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	$Gd(OH)_3$ [100]	weiß	0,096	a = 633,65(13) pm c = 362,51(9) pm
$Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	röntgenamorph	weiß	-	–
$Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	röntgenamorph	weiß	-	–
$Ho(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	röntgenamorph	gelb	-	–
$Er(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	röntgenamorph	rosa	-	–
$Yb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	NaOH 0,1M	röntgenamorph	weiß	-	–

4.3 Reinheit der eingesetzten Hydroxidverbindungen

Neben den hergestellten Hydroxiden wurden kommerzielles Lanthan-, Neodym- und Samariumhydroxid für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eingesetzt (siehe Tabelle 4.1). In thermogravimetrischen Untersuchungen an Lanthan(III)-hydroxid $La(OH)_3$ der Firma Alfa Aesar (99,95%) ist nach vollständiger Wasserabgabe bis ∼535 °C ein zusätzlicher Masseverlust ab ∼650 °C zu beobachten (Abbildung 4.1), der zunächst nicht nachvollziehbar ist und einer weiteren Untersuchung bedarf.

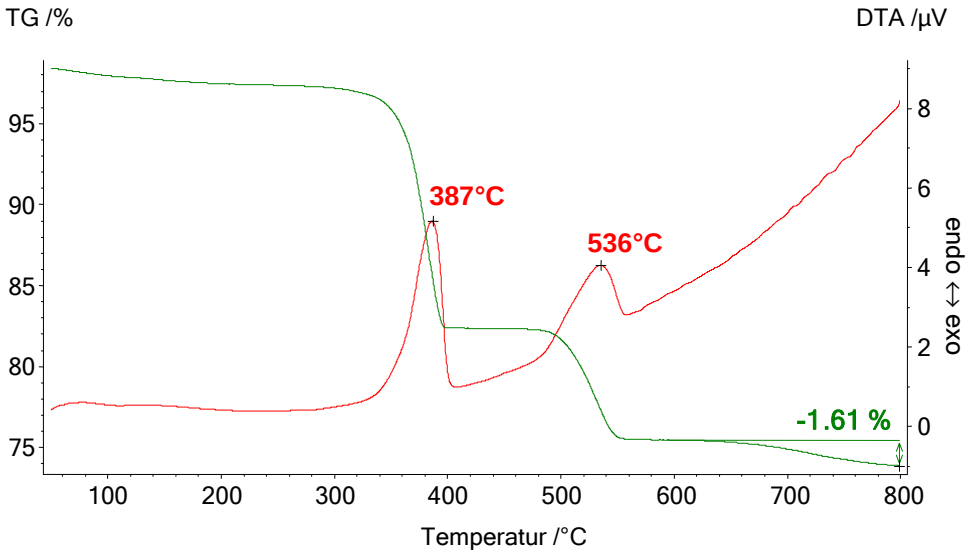


Abbildung 4.1: *DTA/TG von $La(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); Heizrate: 5 K/min*

4.3.1 Charakterisierung der Verunreinigungen

Die Elementaranalyse des kommerziellen Lanthanhydroxids ergab einen Anteil von etwa 1 Masse-% Kohlenstoff, was auf einen Carbonat-Anteil hindeutet. Als wesentliche Verunreinigung wird daher ein basisches Lanthanoxidcarbonat der allgemeinen Zusammensetzung $La_2O_2CO_3 \cdot xH_2O$ angenommen. TG-FTIR-Messungen an der Lanthanhydroxid-Verbindung bestätigten diese Annahme. Kohlendioxid wurde bei ∼650 °C infrarotspektroskopisch nachgewiesen (Abbildung 4.2) [103].

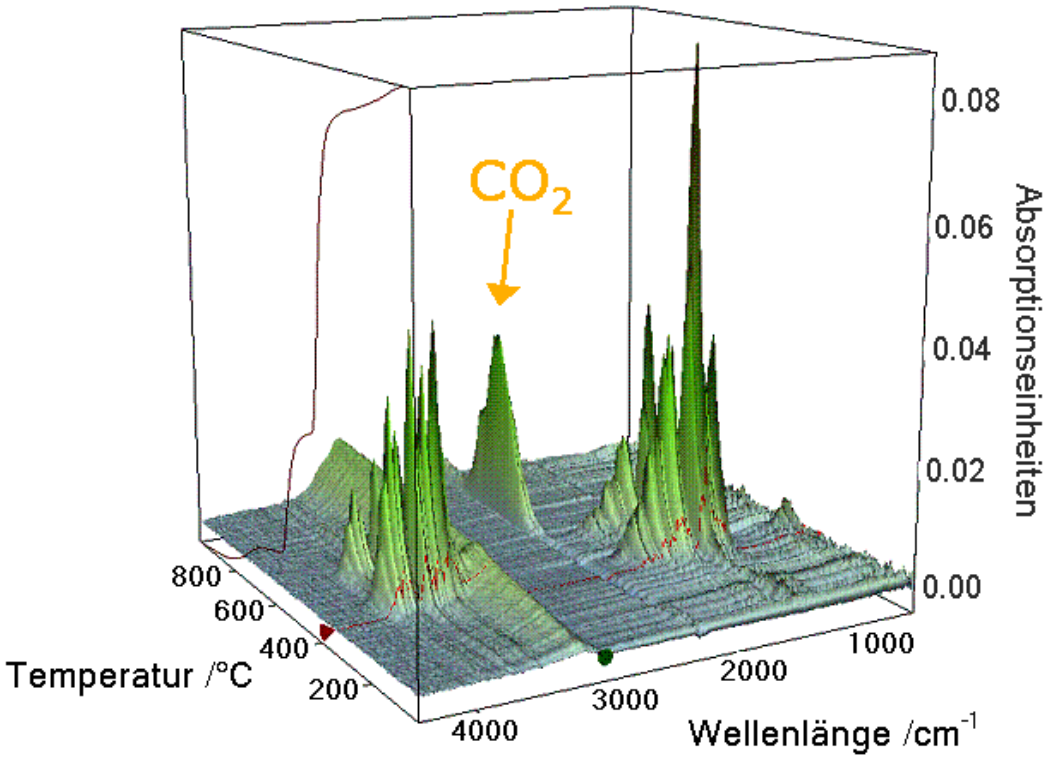


Abbildung 4.2: *Dreidimensionale Darstellung der TG-FTIR-Untersuchung einer kommerziellen Lanthanhydroxid-Probe*

4.3.2 Reinigung der Hydroxide

In einem ersten experimentellen Ansatz wurde das carbonathaltige Lanthanhydroxid unter Stickstoffatmosphäre in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zugabe von carbonatfreier Natronlauge als reines Lanthanhydroxid wieder gefällt. Anschließend wurde das Hydroxid ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre gewaschen und getrocknet. Allerdings führte diese Vorgehensweise zu einem feinteiligen Produkt (geringe Partikelgröße), das für eine röntgenkristallographische Charakterisierung nicht geeignet war.

Carbonatfreies und röntgenkristallines Lanthanhydroxid wurde hingegen erhalten, indem das verunreinigte Hydroxid zur vollständigen Oxidbildung zunächst auf 950°C erhitzt wurde und danach die Rückbildung des Hydroxids unter feuchter Argon-Atmosphäre bei 25 °C über 24 h erfolgte. Mit der Hydratation geht eine Volumenvergrößerung einher, die nach etwa 18 Stunden beendet ist (Abbildung 4.3). Das so dargestellte carbonatfreie Lanthanhydroxid wurde unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

(a) *nach 1 Stunde* **(b)** *nach 10 Stunden* **(c)** *nach 17 Stunden*

Abbildung 4.3: *Volumenzunahme während der Hydratation von La_2O_3 zu $La(OH)_3$; fotographische Dokumentation*

TG-FTIR-Messungen belegen, dass ein nahezu carbonatfreies Lanthanhydroxid vorlag, das für die weiteren Untersuchungen eingesetzt wurde (Abbildung 4.4). Die Elementaranalyse am gereinigten Lanthanhydroxid ergab einen Restanteil an Kohlenstoff von etwa 0,1 Masse-%, der durch die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft beim Einbringen in die Messapparatur zu erklären ist.

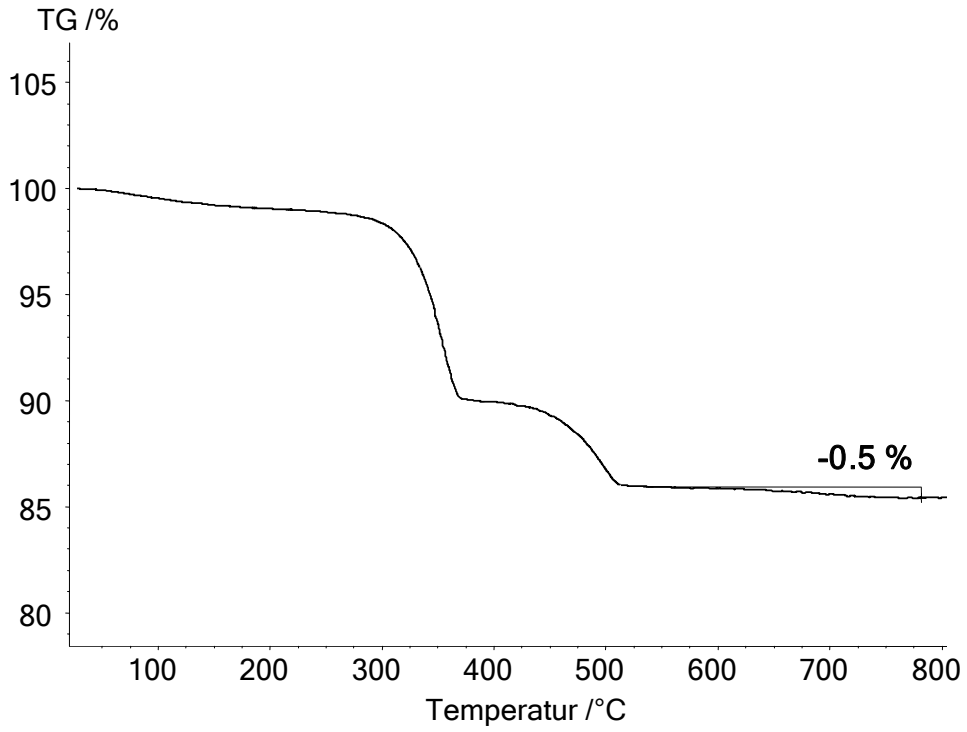


Abbildung 4.4: *TG-FTIR des carbonatfreien Lanthanhydroxids*

Abbildung 4.5 zeigt das Diffraktogramm des carbonatfreien Lanthanhydroxids. Es kristallisiert in einer hexagonalen Struktur mit der Raumgruppe $P6_3/m$. Aus der Rietveld-Verfeinerung ergeben sich die Gitterparameter a = 652,73(4) pm, c = 385,47(2) pm und V = 142,23(1)·10^6 pm^3 (R_{Bragg} = 0,026). Diese Werte stimmen sehr gut mit den von Beall et al. beschriebenen Strukturparametern überein [100] und sind mit denen des aus Lanthannitrat dargestellten Lanthanhydroxids vergleichbar.

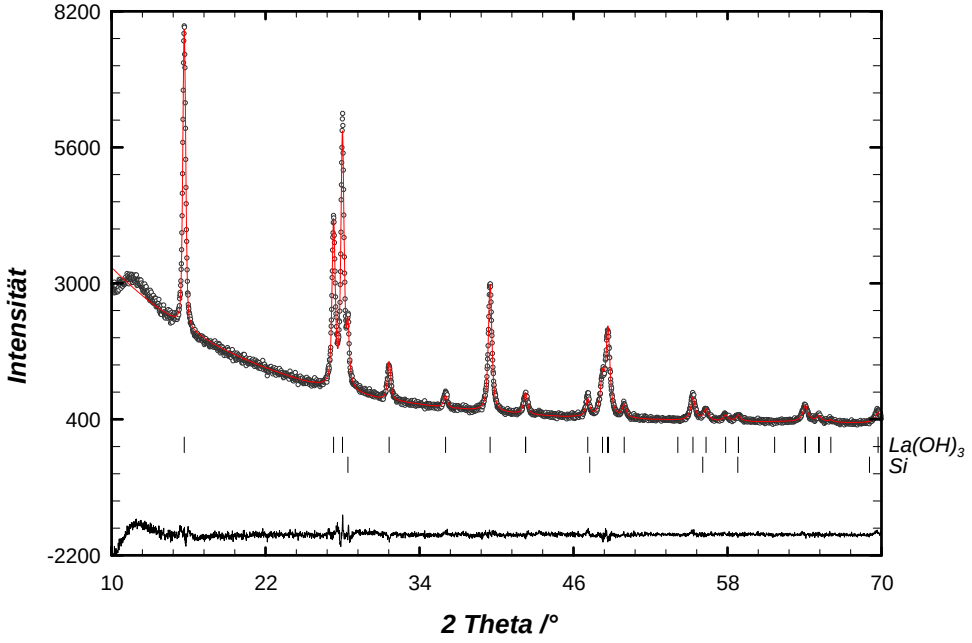


Abbildung 4.5: *Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des carbonatfreien $La(OH)_3$. Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)*

4.4 Untersuchungen an Lanthanhydroxid

4.4.1 Simultane Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG)

Simultane DTA/TG-Untersuchungen (Linseis L 81/II) von Lanthanhydroxid (Einwaage: 40 mg; Korund-Tiegel) zeigen eine zweistufige Masseabnahme, einhergehend mit zwei endothermen Umwandlungen in der DTA-Kurve (Abbildung 4.6) [104]. Die erste Umwandlung beginnt bei ∼330 °C, gefolgt von einer zweiten bei ∼490 °C. Der kontinuierliche Masseverlust während des Aufheizens bis ∼150 °C (∼1 Masse%) ist charakteristisch für die Abgabe von oberflächenadsorbiertem Wasser.
Der Bereich konstanter Masse zwischen ∼400 und 450 °C deutet auf eine vorübergehende Produktbildung hin.

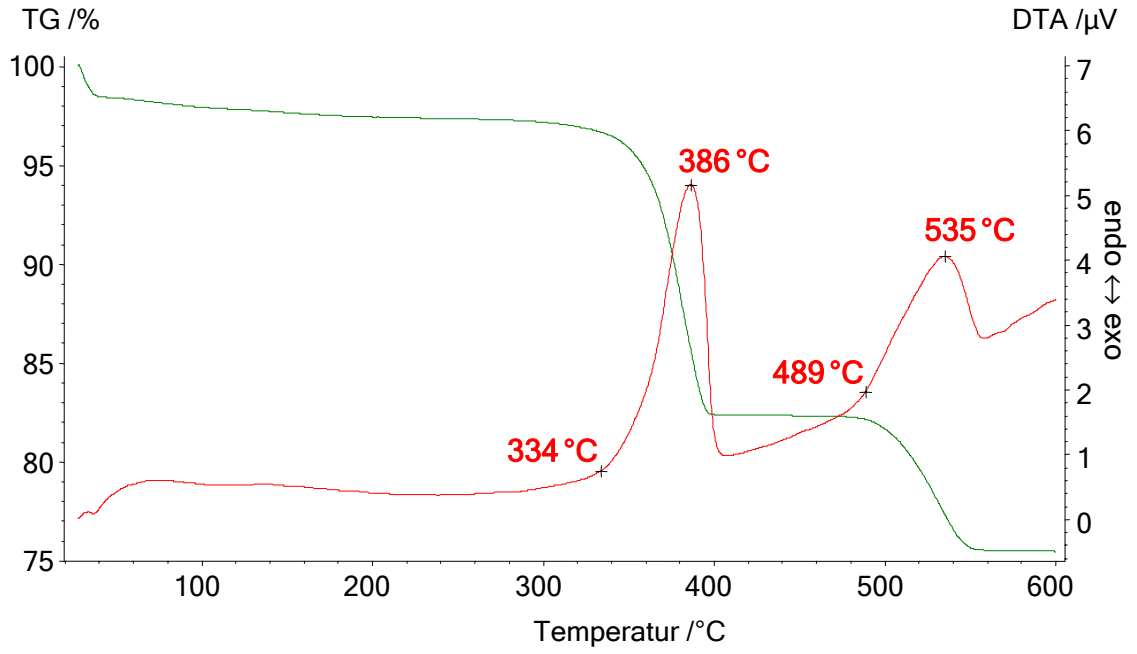


Abbildung 4.6: *DTA/TG von $La(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); Heizrate: 5 K/min*

4.4.2 Pulver-Röntgenbeugung und Strukturaufklärung

Die Hochtemperatur-Röntgenbeugung (Stoe Stadi-P; MoK$_{\alpha_1}$-Strahlung) am Lanthanhydroxid bestätigt die Ergebnisse der simultanen DTA/TG. Mit steigender Temperatur ändert sich das Reflexmuster des Lanthanhydroxids. In Abbildung 4.7 sind zwei Umwandlungen zu beobachten. Bei ∼400 °C bildet sich aus dem Lanthanhydroxid eine neue Verbindung, die sich bei ∼550 °C weiter umwandelt.

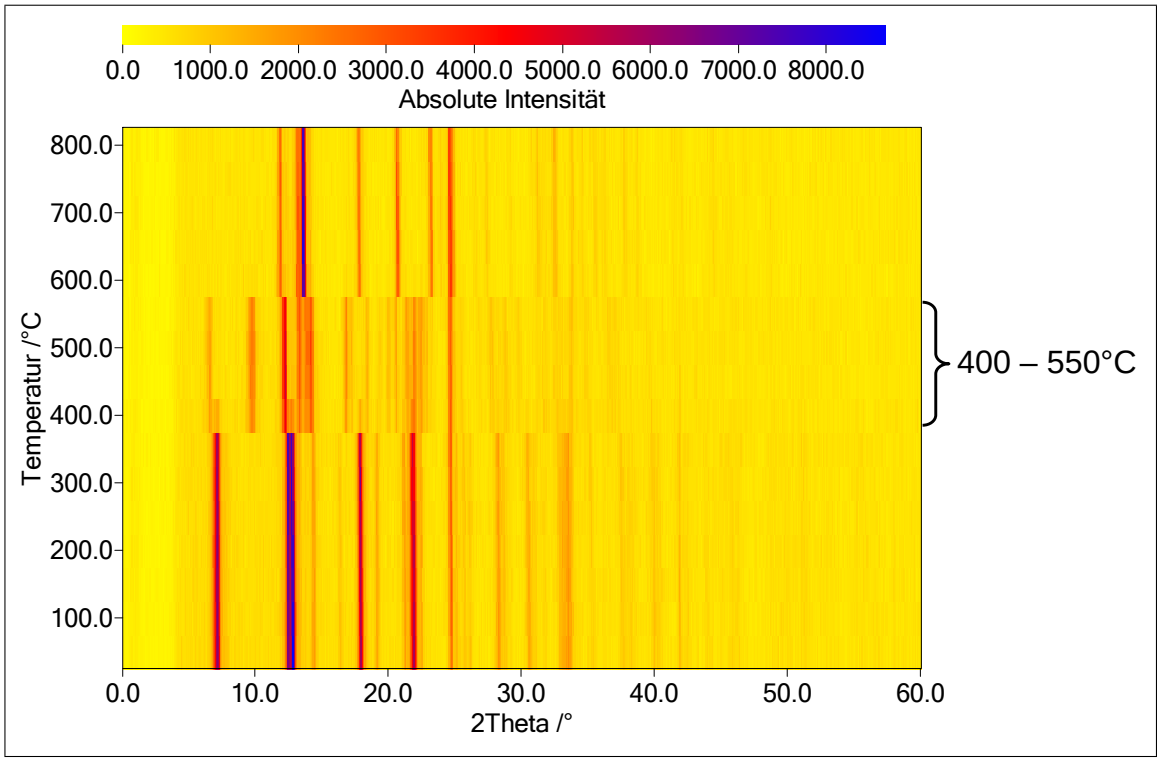


Abbildung 4.7: *Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramm von La(OH)$_3$. $\Delta T = 50$ K*

Um das zwischen 400 °C und 550 °C gebildete teilentwässerte Produkt näher zu charakterisieren, wurde es gezielt bei 400 °C in der Thermowaage dargestellt [105]. Das Lanthanhydroxid wurde dazu mit einer Heizrate von 5 K/min auf 350 °C erhitzt. Bis zur Endtemperatur von 400 °C wurde die Heizrate auf 2 K/min verringert. Die Endtemperatur wurde 10 Minuten gehalten

und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufgrund der Hydratationsneigung wurde die erhaltene Verbindung unter Argon-Schutzgas aufbewahrt, um eine Rückbildung zum Hydroxid zu verhindern. Durch Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen (Siemens D5000; CuK_{α_1}-Strahlung) und mittels Literaturdaten (Debye-Scherrer-Diffraktogramme) wurde die Verbindung als Lanthanoxidhydroxid LaOOH [106] charakterisiert. Eine Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit der Rietveld-Methode (Abbildung 4.8). Lanthanoxidhydroxid kristallisiert in einer monoklinen Struktur mit den Gitterparametern a = 444,32(6) pm, b = 395,32(6) pm, c = 660,20(10) pm und β = 112,10(1)° in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) [107, 108].
In Tabelle 4.4 sind Details der Strukturverfeinerung wiedergegeben.

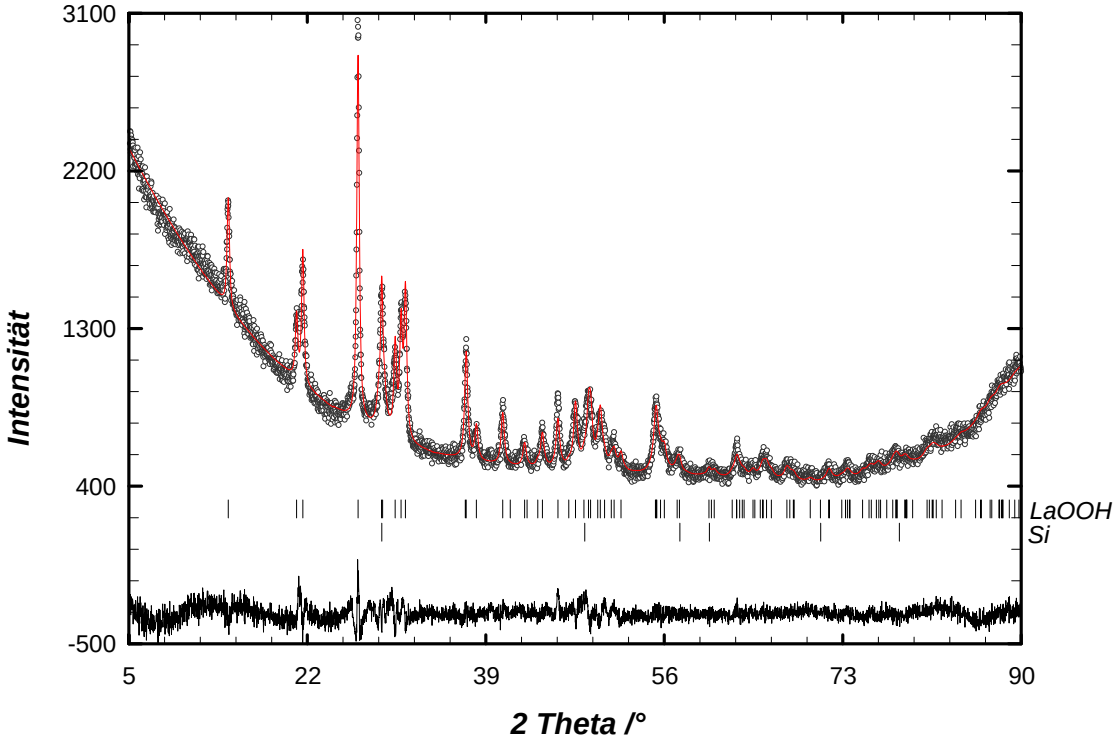
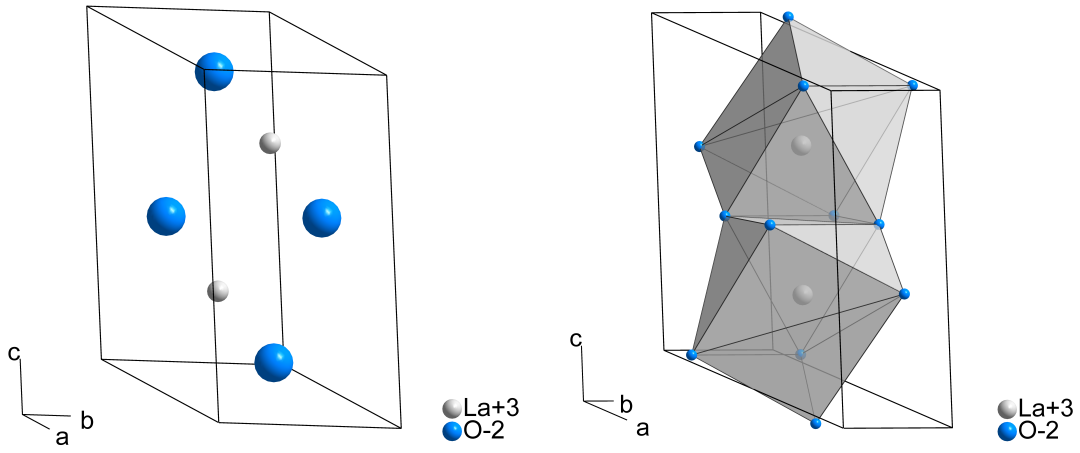


Abbildung 4.8: *Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für LaOOH. Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)*

Tabelle 4.4: *Strukturparameter und ausgewählte Daten der Strukturverfeinerung von Lanthanoxidhydroxid*

Formel	LaOOH
Masse	172,925 g·mol^{-1}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterparameter	$a = 444,32(6)$ pm
	$b = 395,32(6)$ pm
	$c = 660,20(10)$ pm
	$\beta = 112,10(1)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 107,44(3) \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$\rho = 5,346$ g·cm^{-3}
Diffraktometer	Siemens D5000
Wellenlänge	$\lambda = 154,06$ pm (CuK_{α_1})
Profilbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Anzahl der Datenpunkte	4553
Anzahl der Reflexe	122
Atomparameter	9
Profilparameter	28
R_{wp}	0,0495
R_{Bragg}	0,0880
R_{exp}	0,0368
S	1,35

Die Kristallstruktur des Lanthanoxidhydroxids ist aus kantenverknüpften Polyedern aufgebaut. Ein einzelnes Polyeder läßt sich als einfach überkapptes trigonales Prisma aus O^{2-}-Ionen beschreiben. Das La^{3+}-Ion als Zentralteilchen besitzt eine Koordinationszahl von C.N. = 7 (Abbildung 4.9). Entlang der kristallographischen b-Achse bilden jeweils vier Polyeder eine ringförmige Verknüpfung (Abbildung 4.10).



(a) Elementarzelle von LaOOH (b) Koordinationssphäre in LaOOH

Abbildung 4.9: *Ausschnitte aus der Kristallstruktur von LaOOH*

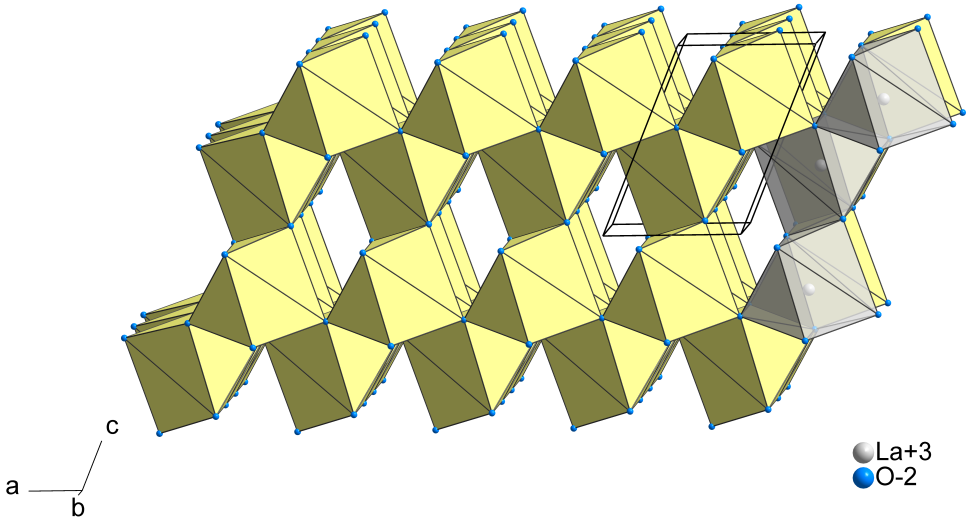


Abbildung 4.10: *Polyederverknüpfung entlang der b-Achse in LaOOH*

Als Endprodukt des zweistufigen Entwässerungsprozesses von Lanthanhydroxid wird bei ∼550 °C das trigonale Lanthanoxid La_2O_3 gebildet. Es kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit den Gitterparametern a = 393,73(1) pm und c = 612,95(2) pm und ist bei Raumtemperatur stabil. Die ebenfalls einfach überkappten trigonalen Prismen (La^{3+}-Ion: C.N. = 7) in der Kristallstruktur des trigonalen La_2O_3 sind kantenverknüpft angeordnet.
Ausgehend vom hexagonalen Lanthanhydroxid, das aus Polyederschichten von dreifach überkappten trigonalen Prismen (La^{3+}-Ion: C.N. = 9) aufgebaut ist, läßt sich die Änderung der Kristallstruktur wie in Abbildung 4.11 darstellen. Die dichter werdende Anordnung der Teilchen im Kristallgitter während der Entwässerung des Lanthanhydroxids zum Lanthanoxid macht sich im abnehmenden Volumen der Elementarzellen bemerkbar: $La(OH)_3$ V = 142,26(2)·10^6 pm^3; LaOOH V = 107,44(3)·10^6 pm^3; La_2O_3 V = 82,293(3)·10^6 pm^3. Im Lanthanhydroxid bilden jeweils sechs Polyeder entlang der kristallographischen c-Richtung eine ringförmige Verknüpfung. Im Lanthanoxidhydroxid bilden nur noch vier Polyeder einen Ring und im Lanthanoxid sind alle Polyeder so eng miteinander verknüpft, dass eine ringförmige Anordnung nicht mehr gegeben ist.

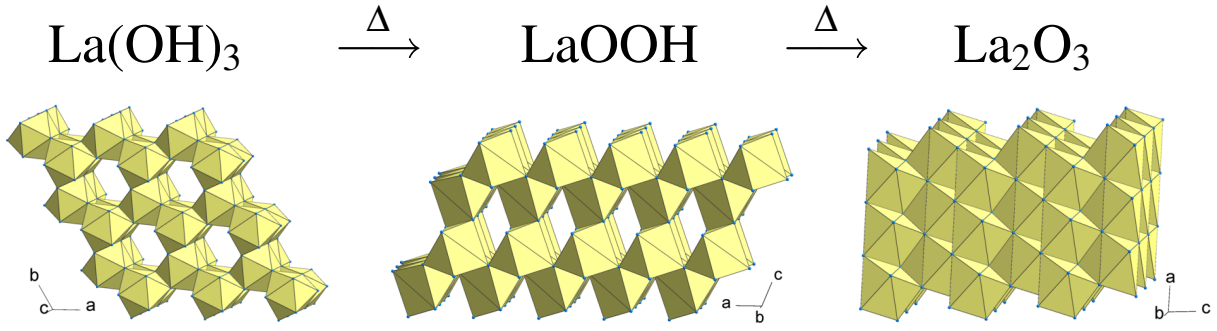


Abbildung 4.11: *Verknüpfung der Polyeder in den Kristallstrukturen von $La(OH)_3$, LaOOH und La_2O_3*

4.4.3 Elektronenmikroskopie (REM) und Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch N_2-Adsorption (BET)

Die thermische Behandlung des Lanthanhydroxids hat neben der Änderung der Kristallstruktur auch eine sich verändernde Morphologie der Teilchen zur Folge. Während das untersuchte Lanthanhydroxid aus ∼100-200 nm großen Teilchen besteht, die sich in bis zu 2 μm großen Agglomeraten zusammenlagern, bilden sich nach dem ersten Umwandlungsschritt ∼3-5 μm große Lanthanoxidhydroxid-Aggregate. Die Umwandlung zum Lanthanoxid führt zur Bildung von kompakten Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von ∼1 μm.
BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Teilchen bestätigen den in der Strukturaufklärung und in der Elektronenmikroskopie beobachteten Trend. Die Werte der spezifischen Oberfläche nehmen von 18,4 $m^2 \cdot g^{-1}$ ($La(OH)_3$) über 8,2 $m^2 \cdot g^{-1}$ (LaOOH) auf 6,6 $m^2 \cdot g^{-1}$ (La_2O_3) deutlich ab. Abbildung 4.12 zeigt die Ergebnisse zur Teilchenmorphologie.

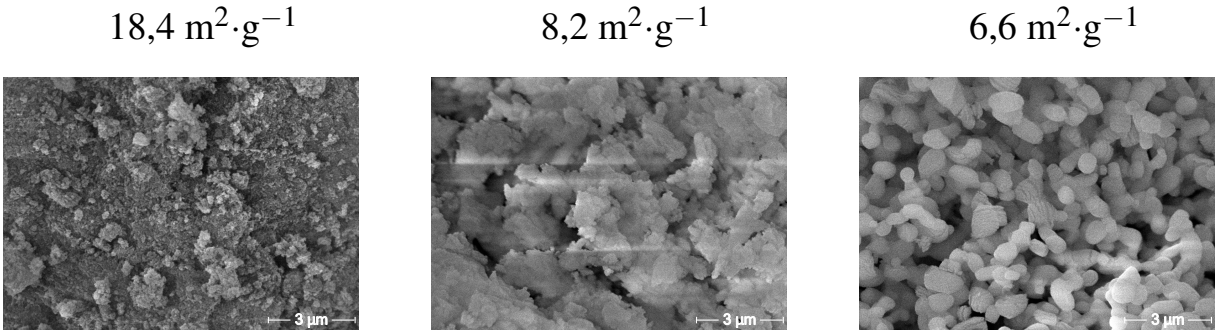


Abbildung 4.12: *Spezifische Oberfläche und REM-Aufnahmen von $La(OH)_3$, LaOOH und La_2O_3 (von links); 10000-fache Vergrößerung*

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren. Das beim Erwärmen freiwerdende Wasser, das vor allem durch die Hohlräume in der Kristallstruktur entweicht, sorgt für eine zunehmende Zerklüftung der Oberfläche. Die Verringerung der Hohlräume, die in den Kristallstrukturen beim Übergang vom Lanthanhydroxid zum Lanthanoxidhydroxid deutlich wird, führt zum Schrumpfen und Zusammenwachsen der Teilchen. Ein längerer Sinterprozess führt letztlich zu größeren Lanthanoxidteilchen mit kompakter Oberfläche.

4.4.4 Thermogravimetrie mit gekoppelter Gasanalyse (TG-FTIR)

Um zu überprüfen, ob es sich bei den Masseverlusten der thermischen Analyse jeweils um die Abgabe von Wasser handelt, wurden gekoppelte TG-FTIR-Messungen an Lanthanhydroxid durchgeführt. In Abbildung 4.13 ist neben der TG- und der DTG-Kurve (DTG = 1.Ableitung des TG-Signals) die Gram-Schmidt-Kurve aufgetragen.
Die Gram-Schmidt-Kurve gibt die IR-Absorptionsintensitäten an und ist damit ein Qualitätskriterium für die zum TG-Signal zeitnahe IR-Detektion ($\widehat{=}$ Güte der TG-IR-Kopplung).

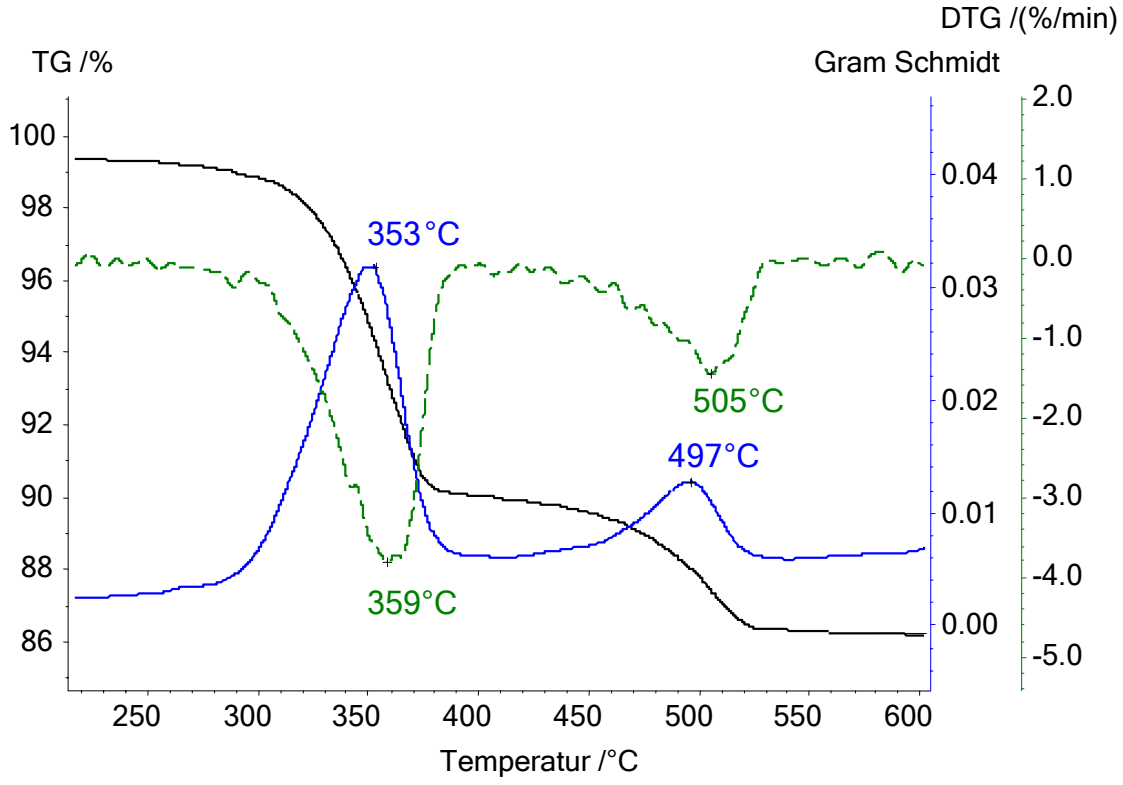


Abbildung 4.13: *TG-FTIR von $La(OH)_3$. TG-Kurve (schwarz); DTG-Kurve (grün); Gram-Schmidt-Kurve (blau); Heizrate: 20 K/min*

Die beiden Intensitätsmaxima in der Gram-Schmidt-Kurve stimmen bei den vorliegenden Untersuchungsergebnissen gut mit der jeweiligen Masseabnahme in der TG-Kurve überein. Damit ist die Vorraussetzung für eine weiterführende Interpretation der Messergebnisse erfüllt.

Ein Vergleich der IR-Spektren mit Spektren aus einer kommerziellen IR-Spektrenbibliothek der Fa. Bruker, Karlsruhe belegt, dass bei beiden Umwandlungen des Lanthanhydroxids ausschließlich Wasser abgegeben wird (Abbildung 4.14). Die dreidimensionale Darstellung der gemessenen IR-Banden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Abbildung 4.15 zeigt einzig die für Wasser charakteristischen Banden im Bereich von 1000-1600 cm^{-1} und 2600-3000 cm^{-1}. Die Maxima der Wasserfreisetzung liegen bei ∼350 °C und ∼500 °C.

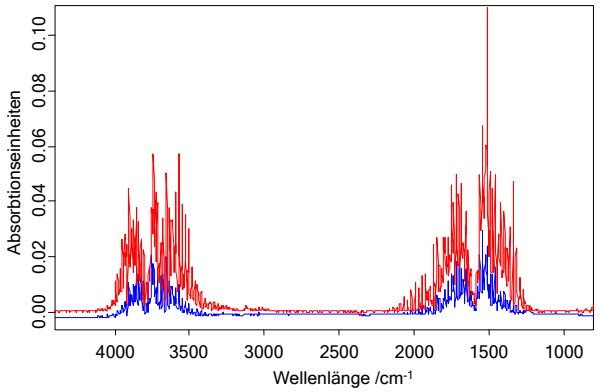


Abbildung 4.14: *Charakteristische IR-Banden für H_2O. Messergebnis (rot); Datenbank (blau)*

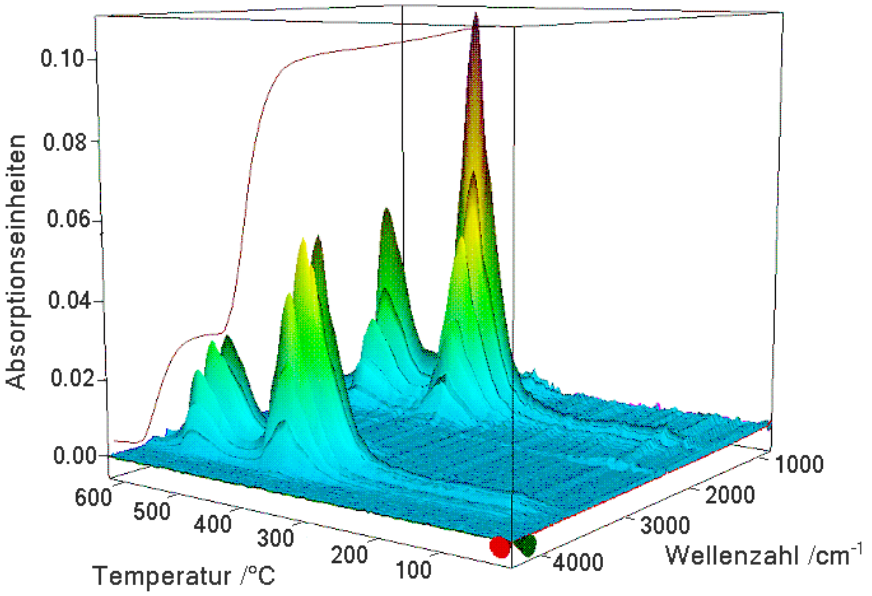


Abbildung 4.15: *TG-FTIR von $La(OH)_3$. Dreidimensionale Darstellung aller temperaturabhängig erfassten IR-Spektren*

4.4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Neben den aus DTA-Messungen ermittelten Umwandlungstemperaturen der Dehydratation des Lanthanhydroxids lassen sich mittels DSC-Messungen (Netzsch STA 409) die entsprechenden Umwandlungsenthalpien erhalten. Grundlage ist eine geeignete Kalibrierung, wie hier mit den von der Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA) vorgeschlagenen Kalibriersubstanzen. Aus der Peakfläche des DSC-Signals lässt sich die Umwandlungs- bzw. Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ bestimmen. In Abbildung 4.16 ist die zur Ermittlung der Reaktionsenthalpien für die thermische Entwässerung von Lanthanhydroxid herangezogene DSC-Kurve gezeigt. Die Reaktionsenthalpie für die Umwandlung $La(OH)_3 \rightarrow LaOOH$ beträgt $\sim$82 kJ·mol^{-1} und für die Umwandlung $LaOOH \rightarrow La_2O_3$ $\sim$44 kJ·mol^{-1} [109].

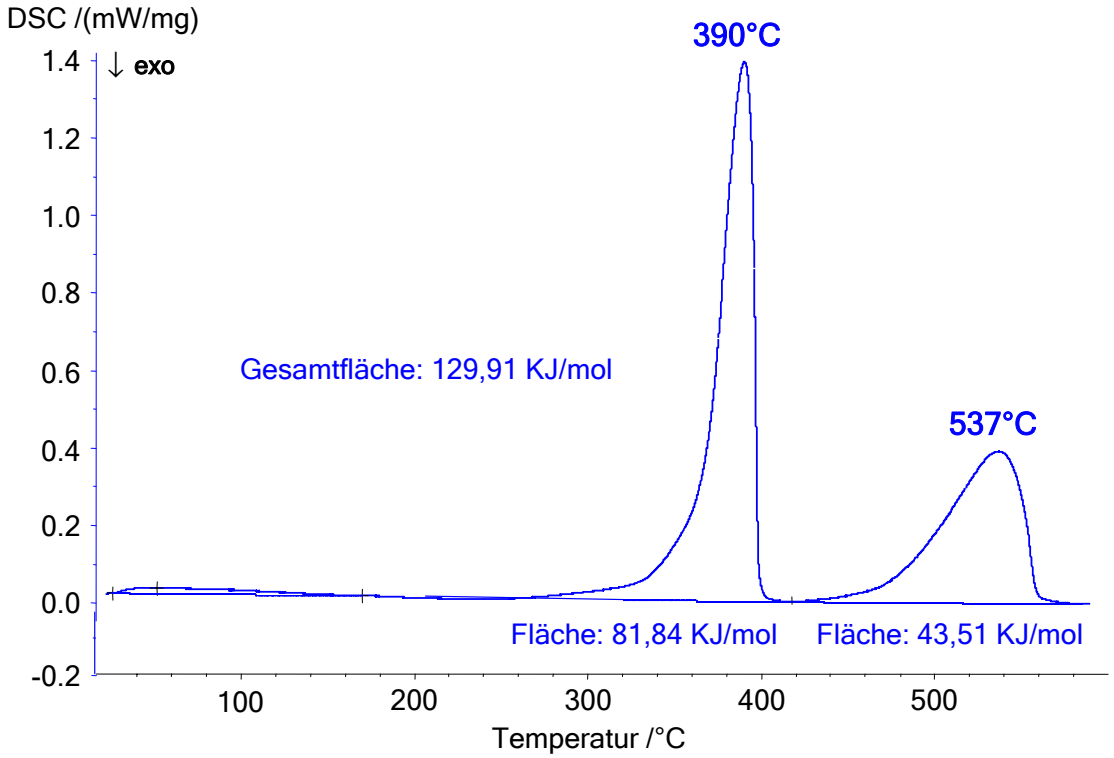


Abbildung 4.16: *DSC-Kurve von $La(OH)_3$. Einwaage: 8,48 mg; Heizrate: 5 K/min*

4.4.6 Thermogravimetrie unter isothermen Bedingungen (Reaktionskinetik)

Zur physikalisch/chemischen Beschreibung einer Reaktion gehört neben der Kenntnis der thermodynamischen Größe $\Delta_R H$ (Reaktionsenthalpie) auch die der kinetischen Größe E_A (Aktivierungsenergie). Die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist im Vergleich zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus DSC-Messungen aufwendiger.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden thermogravimetrische Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen unter isothermen Bedingungen (Linseis L 81/II; Korund-Tiegel) durchgeführt und zeitabhängig dargestellt. Für die erste Entwässerungsstufe des Lanthanhydroxids (Umwandlung: $La(OH)_3 \rightarrow LaOOH$) waren die in Abbildung 4.17 aufgetragenen TG-Kurven zu beobachten. Bei einer Heizrate von 5 K/min fand im Bereich von 300-340 °C die Entwässerung zu Lanthanoxidhydroxid statt, die umso schneller verläuft, je höher die Temperatur ist. Bedingt durch das Temperaturprogramm zum Aufheizen der Proben gingen zu Beginn jeder Messung Informationen zur Masseänderung verloren.

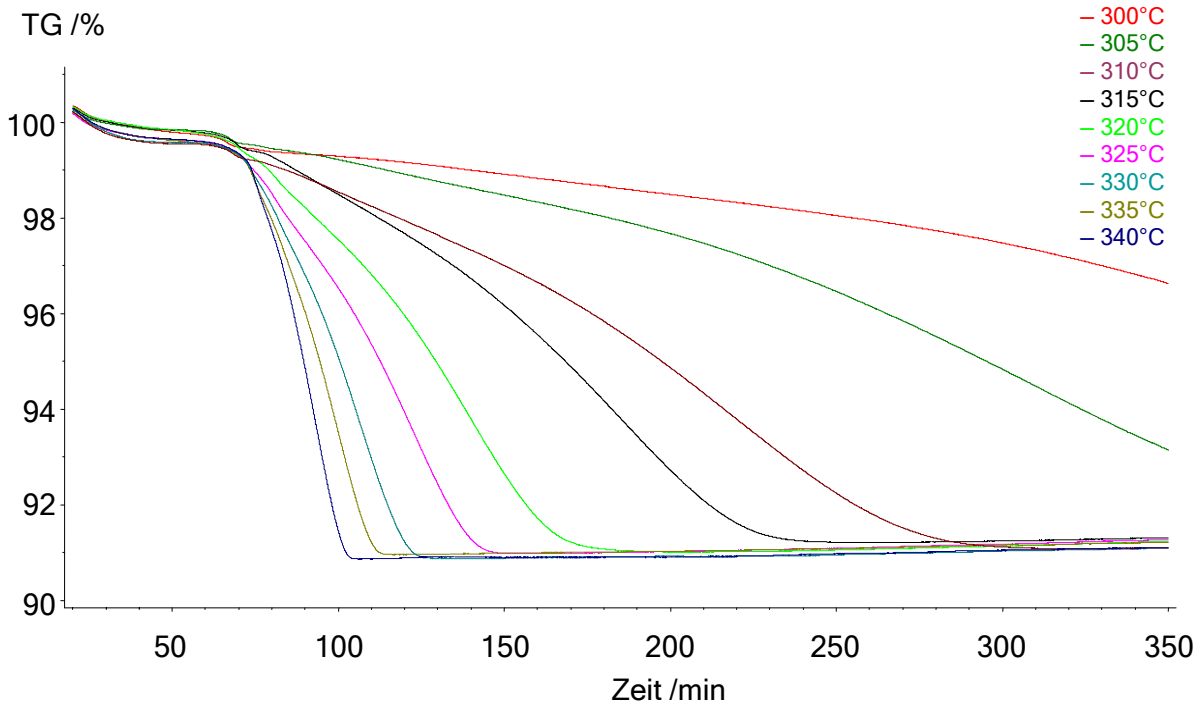


Abbildung 4.17: *TG-Kurven von $La(OH)_3$ (erste Entwässerungsstufe) unter isothermen Bedingungen. Heizrate: 5 K/min*

In Abbildung 4.18 sind die zeitabhängigen TG-Kurven für die zweite Entwässerungsstufe (Umwandlung: $LaOOH \rightarrow La_2O_3$) wiedergegeben. Hier ist nur der Ausschnitt der zweiten Masseverluststufe dargestellt. Außerdem können nur die TG-Kurven für eine Bestimmung herangezogen werden, die zu Beginn der zweiten Entwässerungsstufe die isotherme Temperatur bereits erreicht haben. Oberhalb von 520 °C war das nicht mehr der Fall.

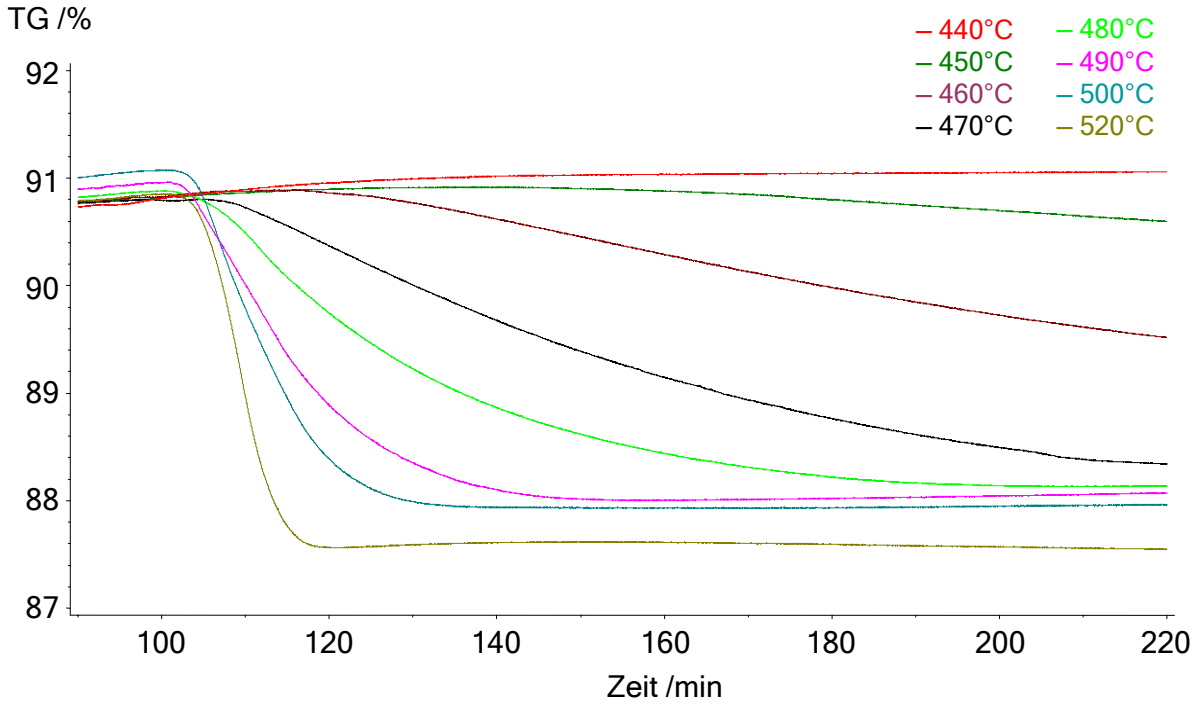


Abbildung 4.18: *TG-Kurven von $La(OH)_3$ (zweite Entwässerungsstufe) unter isothermen Bedingungen. Heizrate: 5 K/min*

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde zuerst der Umsatzgrad α der Reaktion ermittelt. Für sphärische Partikel gibt die Jander-Gleichung [110] den Zusammenhang zwischen Umsatzgrad und Geschwindigkeitskonstante k wieder:

$$[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{2k}{r^2} \cdot t \tag{4.6}$$

(α = Umsatzgrad, k = Geschwindigkeitskonstante, r = Teilchenradius, abgeschätzt aus REM-Untersuchungen, t = Zeit)

Für Teilchen anderer Geometrie existieren entsprechend modifizierte Gleichungen.
Über die Arrhenius-Gleichung

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \tag{4.7}$$

(A = Präexponentialfaktor, E_A = Aktivierungsenergie, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur)

konnte schließlich mit den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie ermittelt werden. Für die Entwässerung des Lanthanhydroxids ergaben sich so folgende Aktivierungsenergien: Für die erste Entwässerungsstufe $E_A = \sim$91 kJ·mol^{-1} und für die zweite Entwässerungsstufe $E_A = \sim$180 kJ·mol^{-1}.

4.5 Untersuchungen an Neodymhydroxid

4.5.1 Simultane Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG)

Neodymhydroxid wurde mittels simultaner DTA- und TG-Messungen (Linseis L 81/II) untersucht (Einwaage: 40 mg; Korund-Tiegel). Bei der thermischen Umwandlung von $Nd(OH)_3$ mit einer Heizrate von 5 K/min ist eine endotherme Umwandlung bei ∼285 °C sowie eine dreistufige Masseabnahme zu beobachten (Abbildung 4.19) [111]. Die DTG-Kurve (1. zeitliche Ableitung der Masseänderung) bestätigt die Umwandlung von $Nd(OH)_3$ in drei Reaktionsschritten durch das Auftreten der drei einzelnen Peaks. Bei der vorübergehenden Produktbildung im Bereich zwischen 370 °C und 400 °C ist die Bildung des Oxidhydroxids NdOOH zu erwarten.

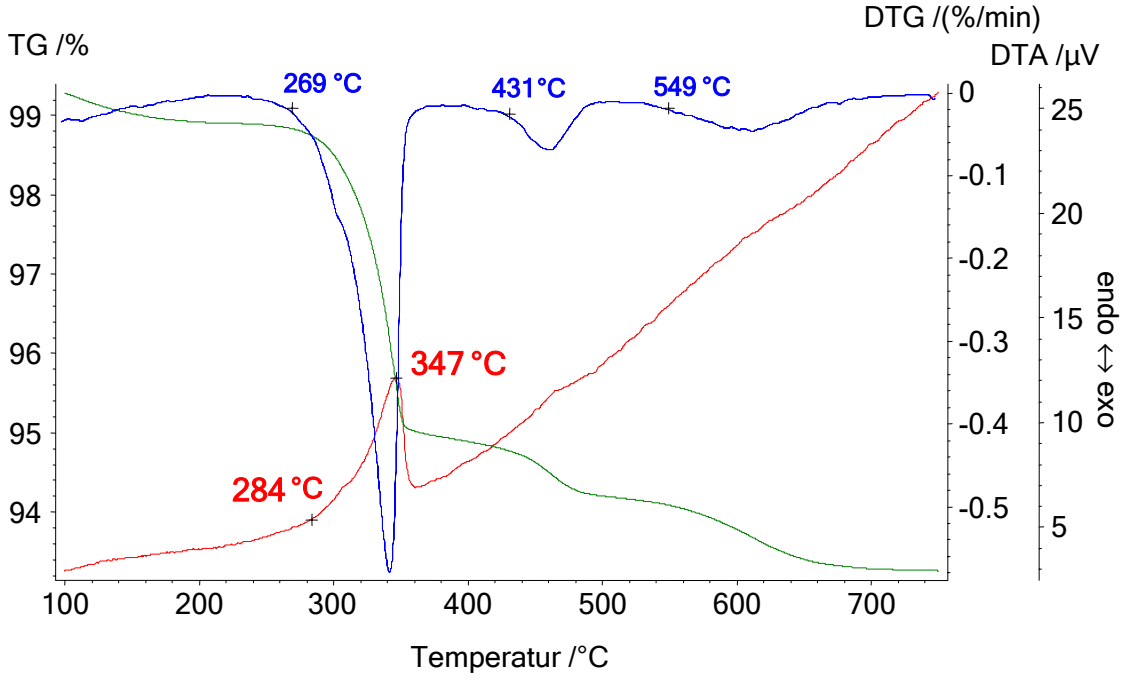


Abbildung 4.19: *DTA/TG von $Nd(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); DTG-Kurve (blau); Heizrate: 5 K/min*

Wird die Heizrate auf 10 K/min erhöht, so werden die drei endothermen Umwandlungen bei ∼295 °C, ∼420 °C und ∼650 °C in der DTA-Kurve deutlicher sichtbar (Abbildung 4.20). Der Verlauf der TG-Kurve zeigt hingegen einen mehr oder weniger kontinuierlichen Übergang der einzelnen Massestufen.

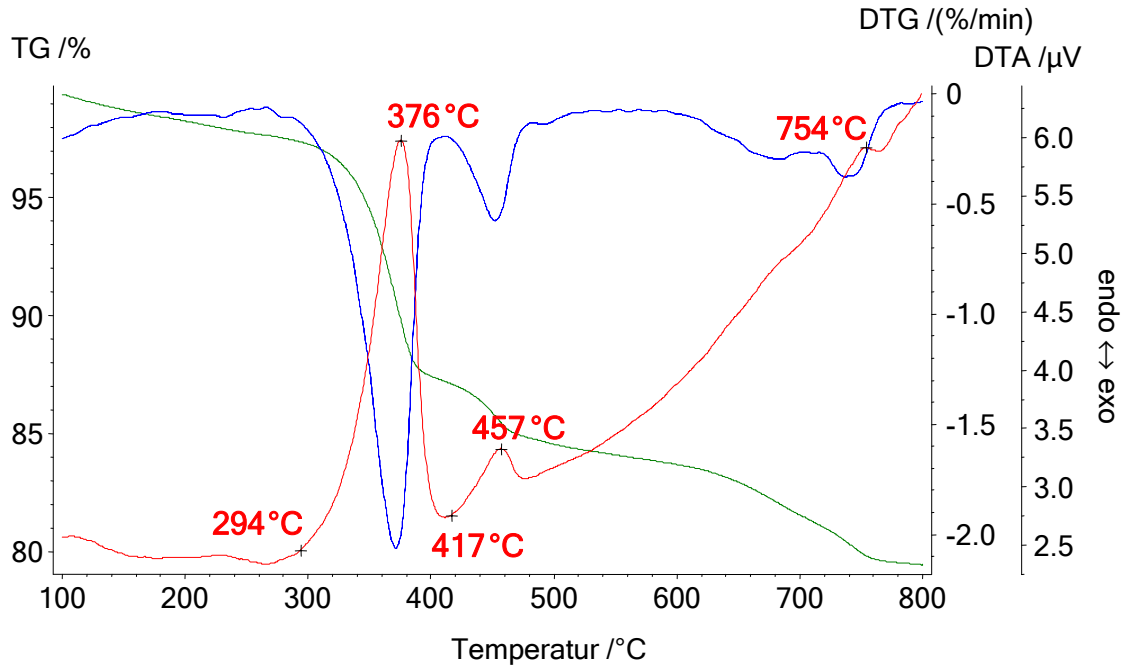


Abbildung 4.20: *DTA/TG von $Nd(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); DTG-Kurve (blau); Heizrate: 10 K/min*

Gekoppelte TG-FTIR-Messungen an Neodymhydroxid belegen, dass bei den ersten beiden Umwandlungen analog zu $La(OH)_3$ ausschließlich Wasser freigesetzt wird. Bei ∼600 °C wurde CO_2 detektiert und kann der dritten Massestufe zugeordnet werden. Trotz Reinigung des Neodymhydroxids (vgl. Kapitel 4.3.2 Seite 53) enthalten einige Proben etwa 0,5 bis 0,9 Masse-% Kohlenstoff, der beim Erhitzen bis 800 °C vollständig entweicht.

4.5.2 Pulver-Röntgenbeugung und Strukturaufklärung

Das Ergebnis der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (Stoe Stadi-P; MoK$_{\alpha_1}$-Strahlung) an carbonatfreiem Neodymhydroxid ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Die thermische Entwässerung des Neodymhydroxids verläuft demnach über zwei Umwandlungen. Bei ∼400 °C wandelt sich Neodymhydroxid in eine Verbindung um, die sich oberhalb ∼500 °C erneut umwandelt.

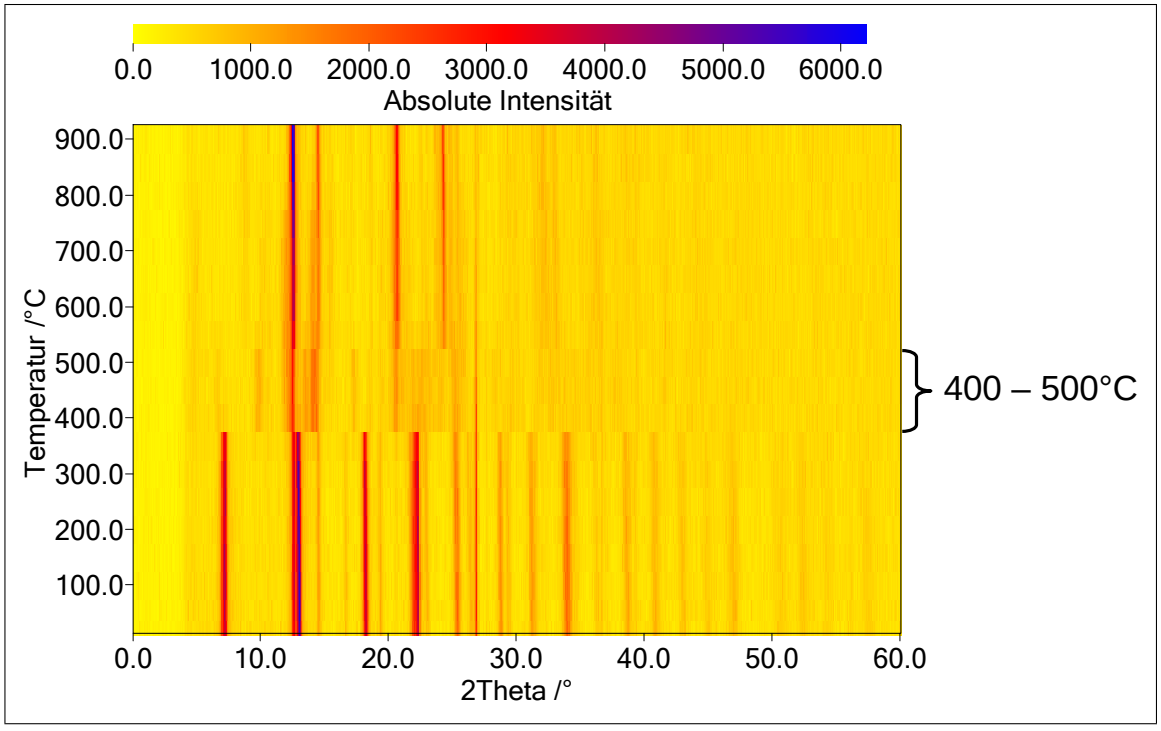


Abbildung 4.21: *Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramm von Nd(OH)$_3$. $\Delta T = 50\ K$*

Die nach der Thermischen Analyse an Nd(OH)$_3$ bis 900 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur erhaltenen Produkte wurden mittels Pulver-Röntgenbeugung (Siemens D5000; CuK$_{\alpha_1}$-Strahlung) untersucht. Neben dem erwarteten dreiwertigen trigonalen Oxid Nd$_2$O$_3$ (PDF 43-1023 [112]) wurde auch ein vierwertiges Oxid nachgewiesen. Das erklärt die Farbänderung vom violetten Nd(OH)$_3$ zu einem blauen Produkt. Vierwertiges Nd^{4+} ist bläulich [37].

Die bei 900 °C aufgetretene Verbindung blieb nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stabil.

Die Verfeinerung der Gitterparameter des vierwertigen Oxids erfolgte aus einer Probe ohne nachweisbaren Nd_2O_3-Anteil. Die Reflexlagen des unbekannten Neodymoxids wurden mit Verbindungen aus der ICSD-Datenbank verglichen. Als Startwerte für die Verfeinerung des unbekannten Neodymoxids wurden die Kristalldaten der isotypen trigonal rhomboedrischen Verbindung SmOF eingesetzt. Das Produkt aus der Entwässerung des Neodymhydroxids konnte so als Neodym(IV)-dioxid NdO_2 charakterisiert werden (Abbildung 4.22): NdO_2 kristallisiert in einer trigonalen Kristallstruktur mit den Gitterparametern a = 395,93(2) pm und c = 1967,4(1) pm in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166).

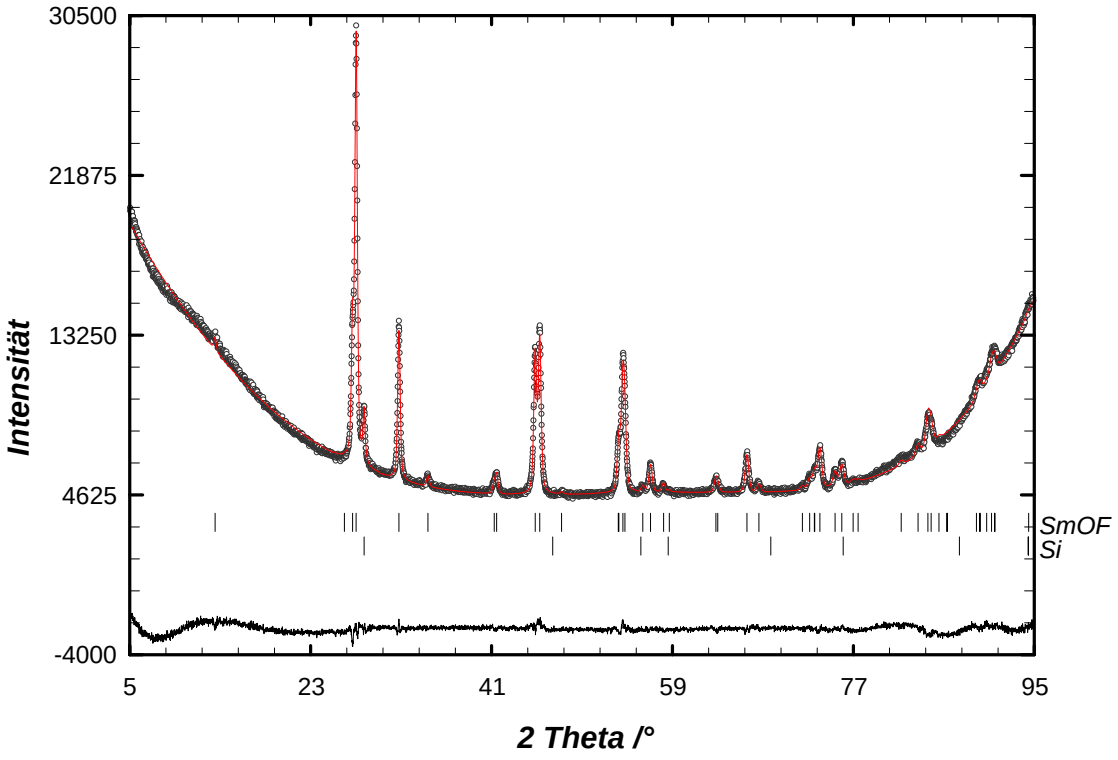


Abbildung 4.22: *Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für NdO_2. Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen des SmOF (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)*

In Tabelle 4.5 sind weitere Daten der Strukturverfeinerung wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um eine bislang nicht beschriebene Modifikation des NdO_2 im trigonal verzerrten CaF_2-Typ [113]. Die aus der Strukturverfeinerung erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

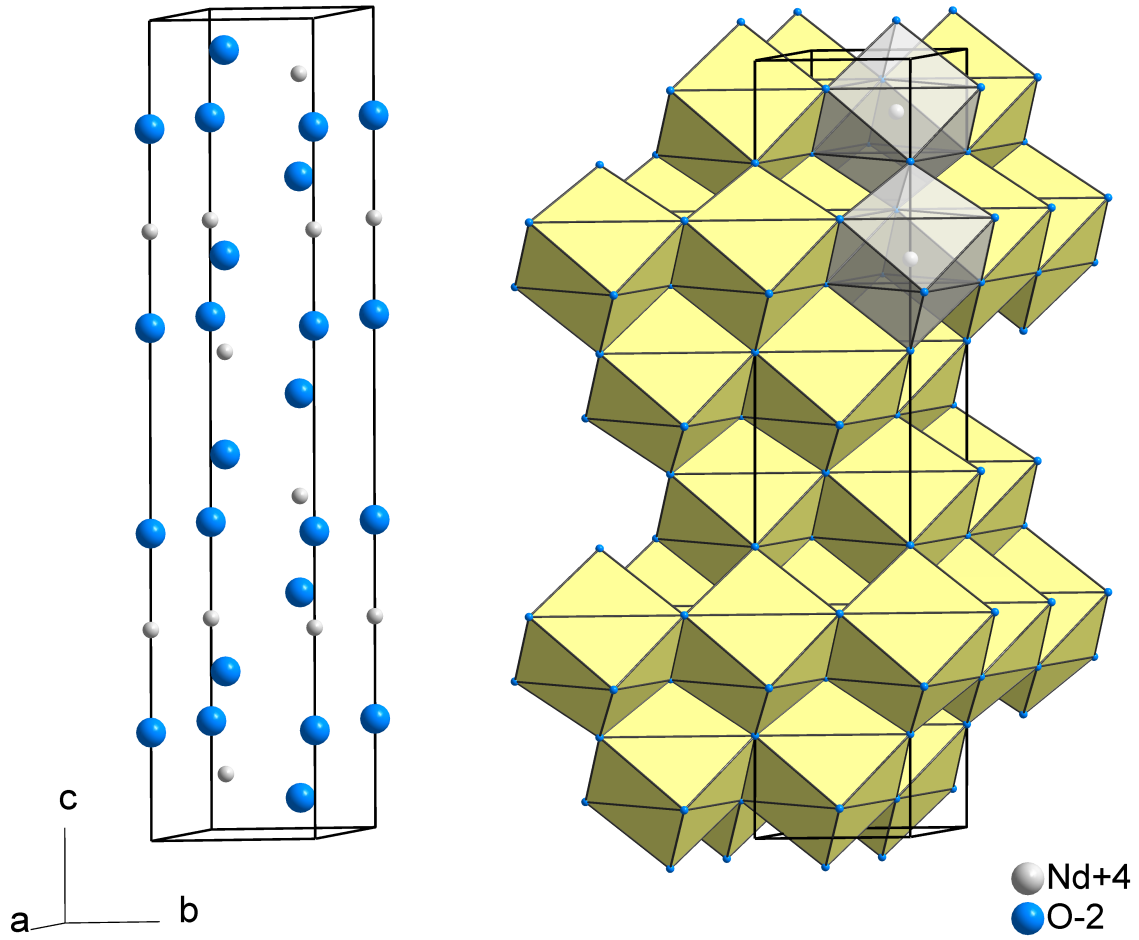
Tabelle 4.5: *Strukturparameter und ausgewählte Daten der Strukturverfeinerung der bislang unbekannten Modifikation des NdO_2*

Formel	NdO_2
Masse	176,238 g·mol^{-1}
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Gitterparameter	$a = 395,93(2)$ pm
	$b = 395,93(2)$ pm
	$c = 1967,4(1)$ pm
Elementarzellvolumen	$V = 267,10(2) \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	$Z = 6$
Berechnete Dichte	$\rho = 6,574$ g·cm^{-3}
Diffraktometer	Siemens D5000
Wellenlänge	$\lambda = 154,06$ pm (CuK_{α_1})
Profilbereich	$5° \leq 2\Theta \leq 95°$
Anzahl der Datenpunkte	4821
Anzahl der Reflexe	49
Atomparameter	3
Profilparameter	17
R_{wp}	0,022
R_{Bragg}	0,120
R_{exp}	0,012
S	1,83

Tabelle 4.6: *Atomparameter der bislang unbekannten Modifikation des NdO_2*

Atom	**Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**Besetzung**	**B_{iso}**
Nd1	c3	0	0	0,2423(1)	0,167	1,06(3)
O1	c3	0	0	0,1234(6)	0,167	0,61(42)
O2	c3	0	0	0,3683(5)	0,167	-2,34(30)

Die Elementarzelle der trigonalen NdO_2-Modifikation ist in Abbildung 4.23a dargestellt. Die auftretenden NdO_8-Polyeder im NdO_2 sind über Kanten miteinander verknüpft (Abbildung 4.23b).



(a) Elementarzelle von NdO_2 (b) Polyederverknüpfung in NdO_2

Abbildung 4.23: *Ausschnitte aus der Kristallstruktur der bislang unbekannten Modifikation des NdO_2; trigonale Kristallstruktur mit verzerrter CaF_2-Struktur*

Um das nach dem ersten Reaktionsschritt gebildete teilentwässerte Produkt (vgl. Abbildung 4.21) näher zu charakterisieren, wurde eine Probe von $Nd(OH)_3$ bis zu einer Temperatur von 350 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur liegt kein Hydroxid mehr vor und eine Reaktion zum Oxid hat noch nicht begonnen. Eine leichte Verbesserung der Kristallinität wurde zwar durch 20-stündiges Tempern erreicht, so dass ein charakteristisches Röntgendiffraktogramm erhalten wurde. Für ein Verfeinerung der Gitterparameter erschien die Probenqualität aber nicht geeignet.

Die Ergebnisse der Pulver-Röntgenbeugung an dem bei 350 °C erhaltenen Produkt lieferten eine gute Übereinstimmung mit den von Shafer und Roy publizierten Reflexlagen für NdOOH (ICDD-Datenbank, PDF 13-167 [114]). Die Reflexe des gemessenen Diffraktogramms stimmen gut mit den zum Vergleich herangezogenen Koordinaten des LaOOH (ICSD-Datenbank [115]) überein (Abbildung 4.24). Die Auswertung ergibt für NdOOH eine monokline Kristallstruktur mit der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11), isotyp zu LaOOH.

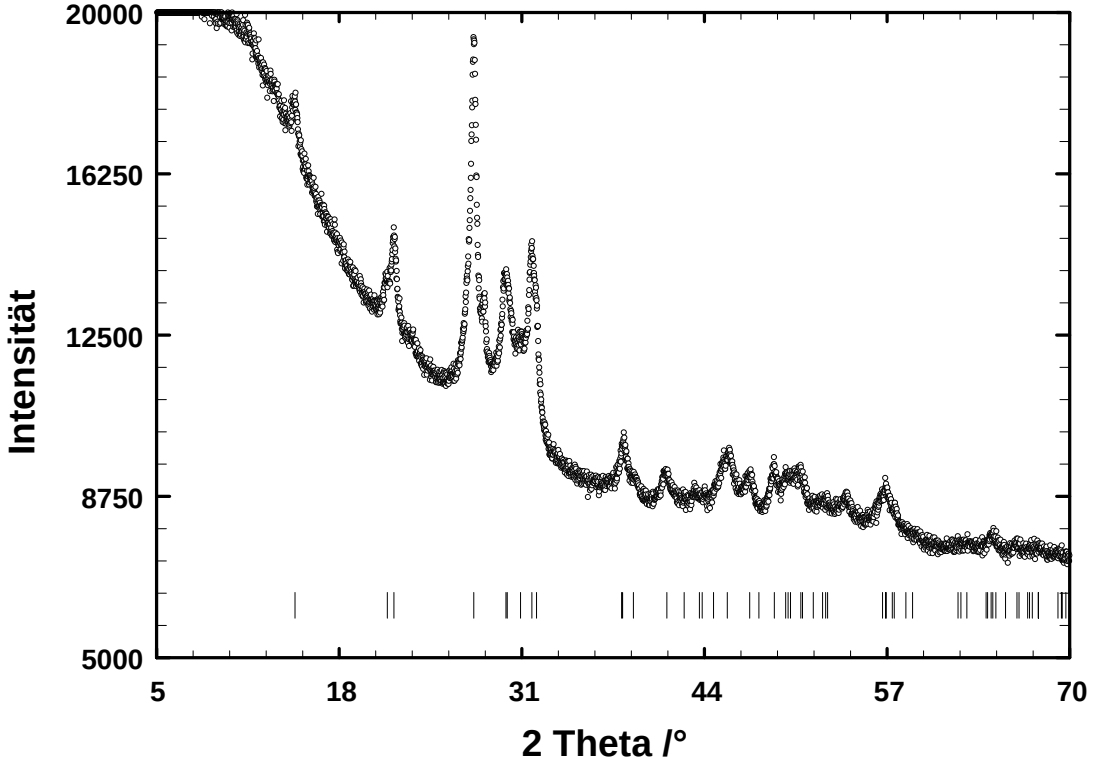


Abbildung 4.24: *Röntgenpulverdiffraktogramm von NdOOH. Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); Reflexlagen des LaOOH (schwarze Balken)*

4.5.3 Elektronenmikroskopie (REM) und Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch N_2-Adsorption (BET)

Mit der thermischen Behandlung des Neodymhydroxids erfolgte neben der Änderung der Kristallstruktur auch eine Veränderung in der Teilchenmorphologie. Neodymhydroxid besteht aus ∼100 nm großen Teilchen, die in bis zu 1 μm großen Agglomeraten zusammengelagert vorliegen. Nach dem ersten Umwandlungsschritt bilden sich im Neodymoxidhydroxid größere Aggregate von ∼1-2 μm. Neodymoxid bildet anders als Lanthanoxid ∼2 μm große Aggregate mit stark zerklüfteter Oberfläche (Abbildung 4.25).
BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergaben für $Nd(OH)_3$ 23,5 $m^2 \cdot g^{-1}$, für NdOOH 18,04 $m^2 \cdot g^{-1}$ und für Neodymoxid 25,9 $m^2 \cdot g^{-1}$.

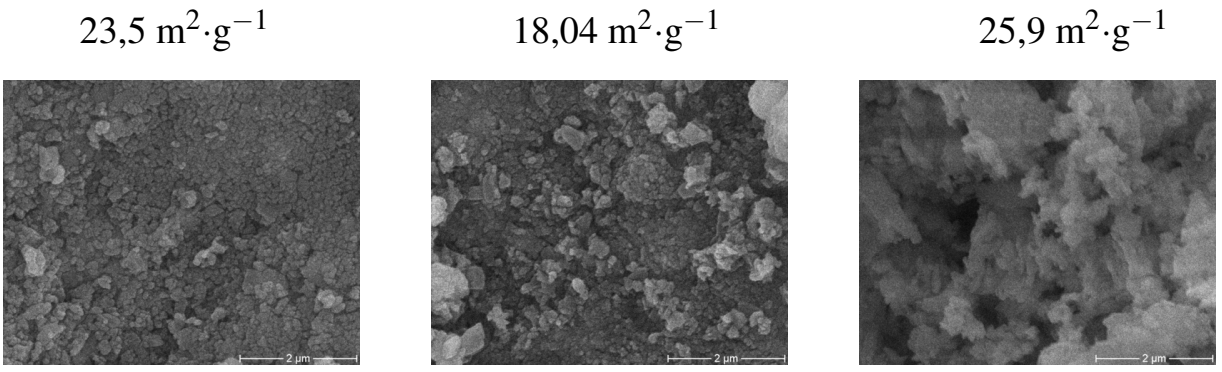


Abbildung 4.25: *Spezifische Oberfläche und REM-Aufnahmen von $Nd(OH)_3$, NdOOH und Nd_2O_3/NdO_2 (von links); 20000-fache Vergrößerung*

Die Verringerung der spezifischen Oberfläche vom Hydroxid zum Oxidhydroxid hängt mit der Aggregation der Teilchen während und nach der Umwandlung zusammen. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche beim Neodymoxid ist unerwartet. Ein Grund für dieses Ergebnis könnte in der komplexen Bildung des vierwertigen Neodymoxids liegen, die anscheinend mit der Ausbildung einer porösen Oberfläche einhergeht.

4.5.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpien der thermischen Entwässerung von $Nd(OH)_3$ herangezogene DSC-Kurve ist in Abbildung 4.26 wiedergegeben. Die DSC-Kurve zeigt, wie auch die DTA-Kurve, im Temperaturbereich bis 600 °C zwei endotherme Ereignisse. Anders als bei der thermischen Umwandlung des $La(OH)_3$ (Abbildung 4.16, Seite 65) fällt die Kurve nach der ersten Umwandlung nicht bis auf die Basislinie zurück. Das ist ein Hinweis dafür, dass bei der thermischen Umwandlung des $Nd(OH)_3$ zwei mehr oder weniger unabhängige Ereignisse ablaufen.

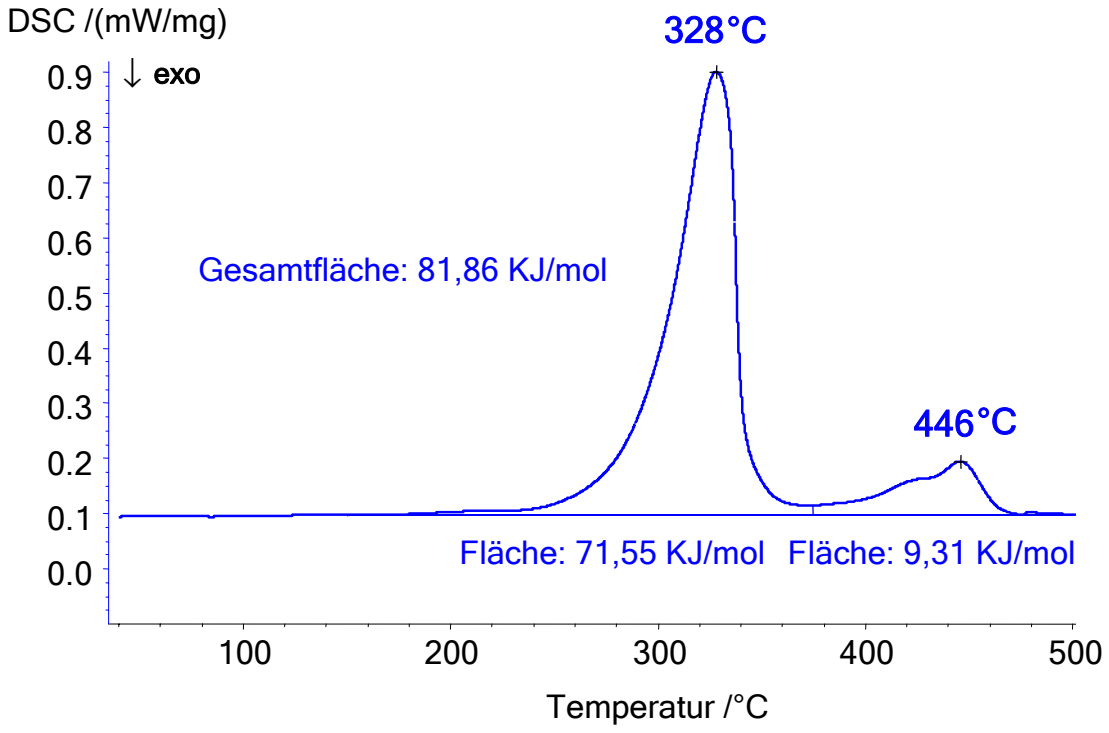


Abbildung 4.26: *DSC-Kurve von $Nd(OH)_3$. Einwaage: 4,40 mg; Heizrate: 5 K/min*

Die Umwandlungs- bzw. Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ beträgt ~82 kJ·mol^{-1} für die vollständige Umwandlung von Neodymhydroxid zu Neodymoxid.
Ein direkter Vergleich mit der Reaktionsenthalpie für die Umwandlung von $La(OH)_3$ zu La_2O_3 (~126 kJ·mol^{-1}) ist nicht ohne weiteres möglich. Ursächlich hierfür ist die teilweise Bildung des Nd_2O_3 neben dem NdO_2.

4.6 Untersuchungen an weiteren Lanthanoidhydroxiden

Die Lanthanoidhydroxide $Ln(OH)_3$ (Ln = Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) wurden mittels simultaner DTA- und TG-Messungen (Linseis L 81/II) untersucht (Einwaage: 40 mg; Korund-Tiegel). Desweiteren wurden Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen (Stoe Stadi-P; MoK_{α_1}-Strahlung) durchgeführt. Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte mittels Pulver-Röntgenbeugung (Siemens D5000; CuK_{α_1}-Strahlung).
In diesem Kapitel werden einzig die Experimente beschrieben, die zu auswertbaren Proben führten. Die geringe Probenkristallinität der übrigen Lanthanoidhydroxide sowie ihrer Entwässerungsprodukte ermöglichte mit den zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden keine weitergehenden Untersuchungen.

4.6.1 Untersuchungen an Praseodymhydroxid

Bei der thermischen Umwandlung des Praseodymhydroxids (Abbildung 4.27) tritt eine endotherme Masseabgabe bei ∼310 °C sowie eine exotherme Masseabgabe bei ∼400 °C auf, wobei letztere nicht auf die Abgabe von Wasser zurückgeführt werden kann. Bei ∼360 °C verringert sich die Masseabnahme stark, ohne einen Bereich konstanter Masse zu erreichen, was eine Oxidhydroxid-Bildung unwahrscheinlich erscheinen lässt [116].
Das nach dem Erhitzen auf 800 °C erhaltene Produkt wurde mittels Pulver-Röntgenbeugung als Mischoxids Pr_6O_{11} charakterisiert. Pr_6O_{11} (PDF 42-1121 [48]) kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225).
Die exotherme Masseabgabe in der DTA-Kurve lässt sich durch die teilweise Oxidation von Pr^{3+} zu Pr^{4+} während der Bildung von Pr_6O_{11} erklären.
Temperversuche im Bereich der konstanten Masse bei ∼350 °C führten immer zum Mischoxid Pr_6O_{11}. Bei niedrigeren Temperaturen wurden röntgenamorphe Produkte erhalten.

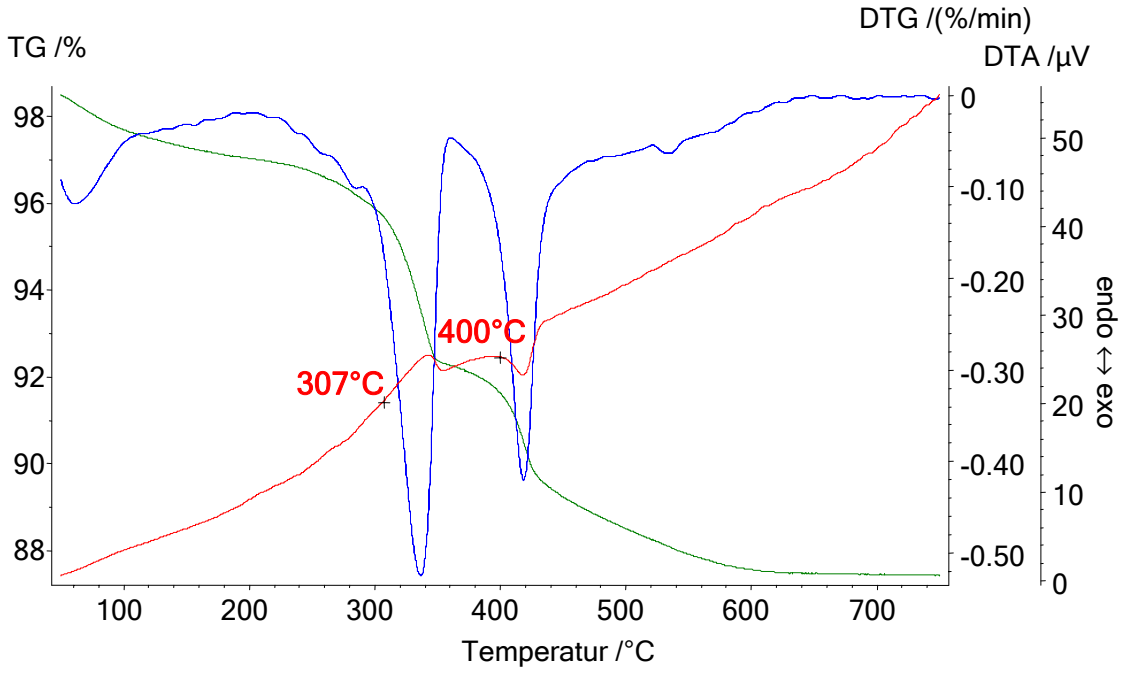


Abbildung 4.27: *DTA/TG von $Pr(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); DTG-Kurve (blau); Heizrate: 5 K/min*

4.6.2 Untersuchungen an Samariumhydroxid

In der DTA-Kurve des Samariumhydroxids sind drei endotherme Umwandlungen bei ∼300 °C, ∼375 °C sowie bei ∼610 °C zu beobachten (Abbildung 4.28). Der erste und letzte Effekt ist jeweils von einem Masseverlust begleitet, während die TG-Kurve über die gesamte Messung kontinuierlich absinkt. Ein Bereich konstanter Masse tritt nicht auf. Damit ist auch die Existenz eines stabilen teilentwässerten Produkts während des thermischen Prozesses nicht zu erwarten. Die thermische Umwandlung des $Sm(OH)_3$ bis 800 °C führte zu Sm_2O_3 (ICSD 41271 [117]) mit einer kubischen Kristallstruktur der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (Nr. 206).
Temperversuche im Temperaturbereich nach der ersten thermischen Umwandlung bei ∼400 °C führten nicht zum Oxidhydroxid, sondern zu amorphen sowie teilweise carbonathaltigen Produkten (Nachweis durch Röntgenbeugung). Die auf Verunreinigungen zurückzuführende Bildung carbonathaltiger Samariumverbindungen erklärt auch die in der DTA-Kurve auftretende Zersetzungsstufe bei ∼610 °C.

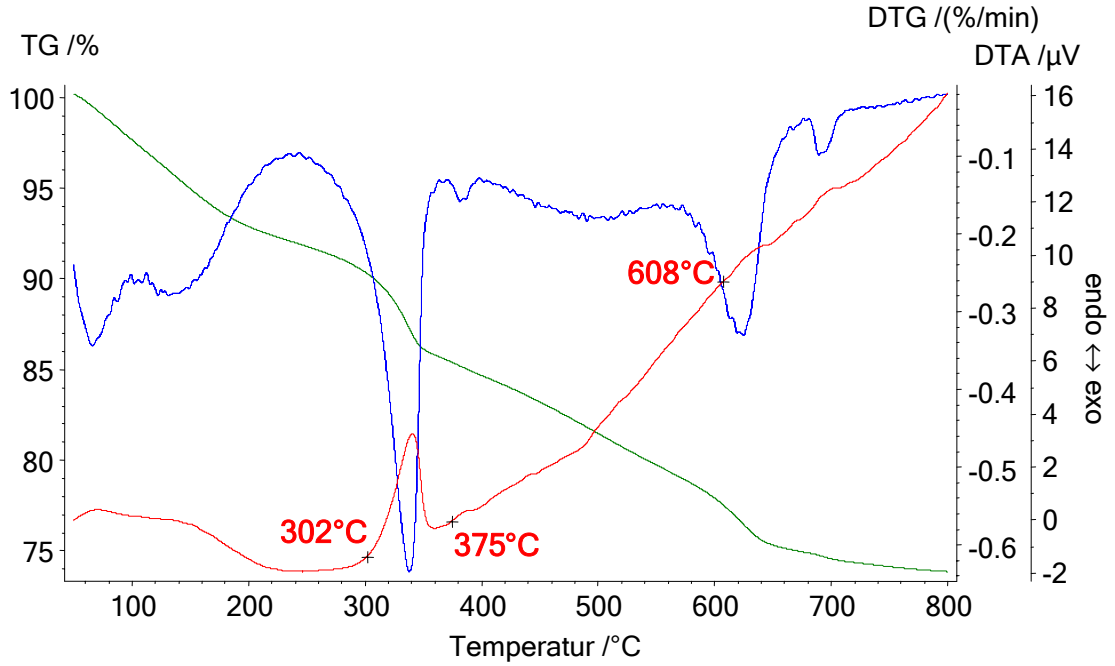


Abbildung 4.28: *DTA/TG von $Sm(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); DTG-Kurve (blau); Heizrate: 5 K/min*

Die DSC-Kurve der thermischen Entwässerung von $Sm(OH)_3$ bis 600 °C ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Die beiden Ereignisse mit den Peakmaxima bei ∼320 °C bzw. ∼370 °C stimmen gut mit denen in der DTA-Kurve überein.

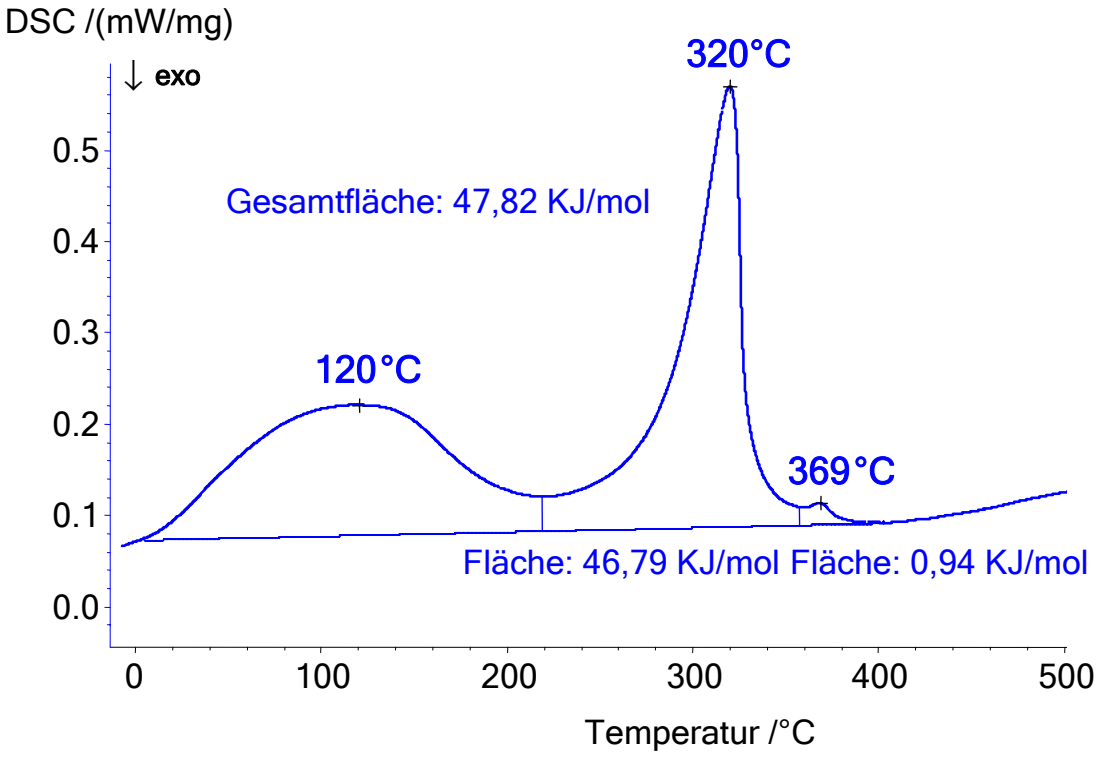


Abbildung 4.29: *DSC-Kurve von $Sm(OH)_3$. Einwaage: 5,42 mg; Heizrate: 5 K/min*

Aus den Peakflächen der zwei endothermen Ereignisse oberhalb 200 °C lässt sich die Umwandlungs- bzw. Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ bestimmen. Das zwischen 0 °C und 200 °C sichtbare Signal resultiert aus der Freisetzung von Oberflächenwasser und findet daher keine Berücksichtigung. Aufgrund der carbonathaltigen Verunreinigungen kann die Reaktionsenthalpie für die vollständige Umwandlung $Sm(OH)_3 \rightarrow Sm_2O_3$ nur näherungsweise mit ∼48 kJ·mol^{-1} angegeben werden.

4.6.3 Untersuchungen an Gadoliniumhydroxid

Die thermische Umwandlung des Gadoliniumhydroxids ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Eine erste endotherme Masseabgabe tritt bei ∼325 °C auf, gefolgt von einer exothermen Masseabgabe bei ∼410 °C. Ein weiterer endothermer Masseverlust ist bei ∼540 °C zu beobachten. In der DTG-Kurve wird deutlich, dass hier mehrere getrennte Ereignisse stattfinden, die leicht ineinander übergehen. Die Masse nimmt über die gesamte Messung kontinuierlich ab. Eine vorübergehende Produktbildung ist nicht zu erkennen.
Beim Produkt der thermischen Umwandlung des $Gd(OH)_3$ bis 800 °C handelt es sich um das Oxid Gd_2O_3 (ICSD 41270 [117]). Gd_2O_3 kristallisiert in einer kubischen Struktur mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (Nr. 206).
Versuche, durch Tempern bei Temperaturen um 350 °C und 400 °C reines Gadoliniumoxidhydroxid zu erhalten, führten lediglich zu amorphen Produkten.

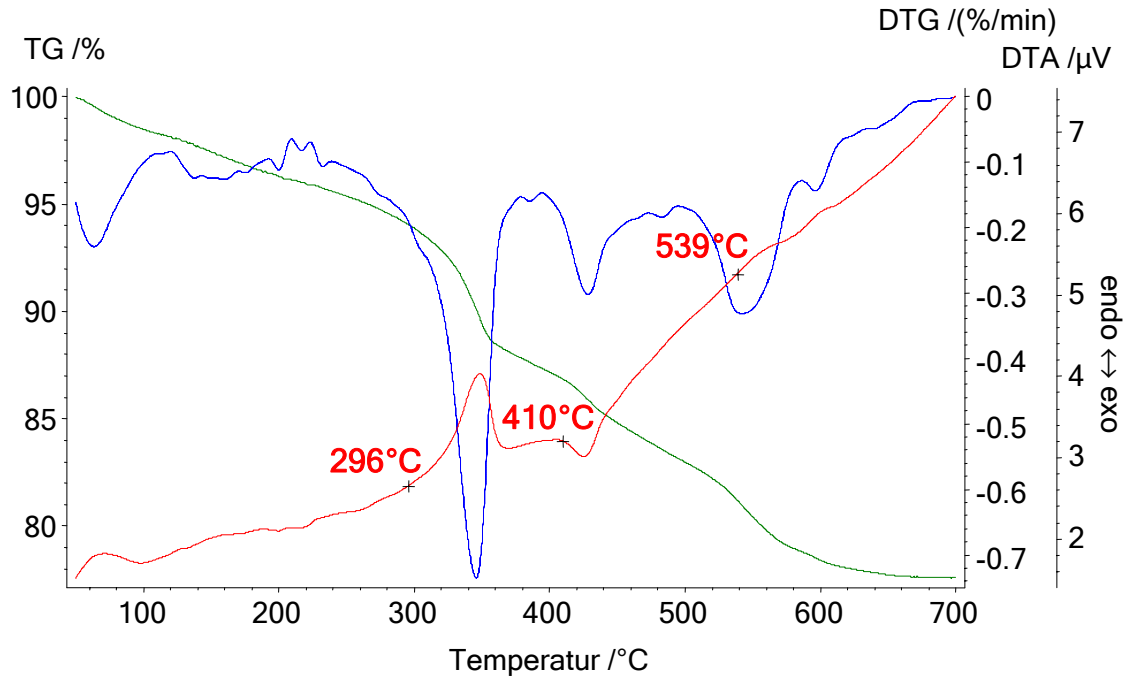


Abbildung 4.30: *DTA/TG von $Gd(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); DTG-Kurve (blau); Heizrate: 5 K/min*

4.7 Katalytische Aktivität der Lanthanoidverbindungen

Untersuchungen der katalytischen Aktivität wurden an Lanthan-, Neodym- und Samariumoxid durchgeführt. Die Darstellung der Oxide erfolgte aus den Hydroxiden durch Erhitzen auf 800 °C. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden die Oxide als Katalysatoren bei der oxidativen Kopplung von Methan (OCM) eingesetzt. Die oxidative Methankopplung verläuft über einen komplexen Mechanismus, der in verschiedenen Arbeiten untersucht wurde [118]. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Durch Wasserstoffabstraktion am Katalysator werden Methylradikale gebildet, die zu Ethan rekombinieren. Ethan wird oxidativ zu Ethen dehydriert. Das Methan, die Methylradikale sowie weitere gebildete Produkte können mit Sauerstoff zu CO bzw. CO_2 umgesetzt werden.

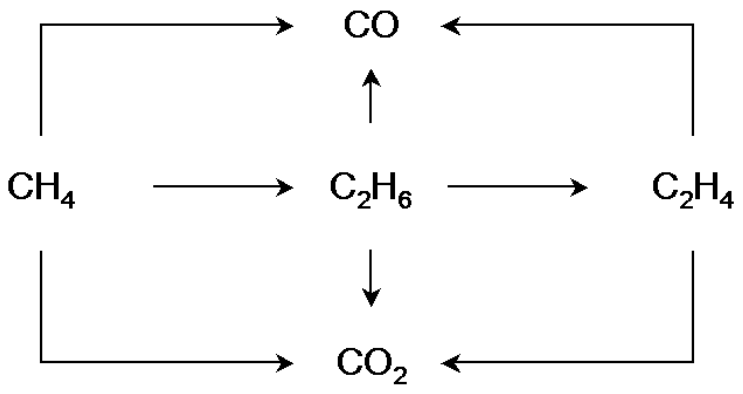
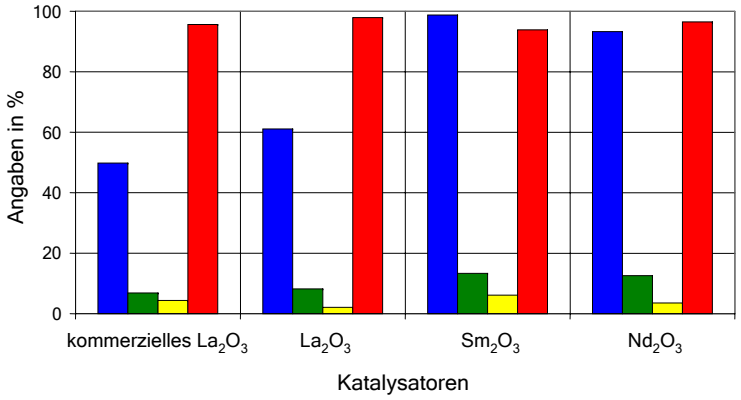
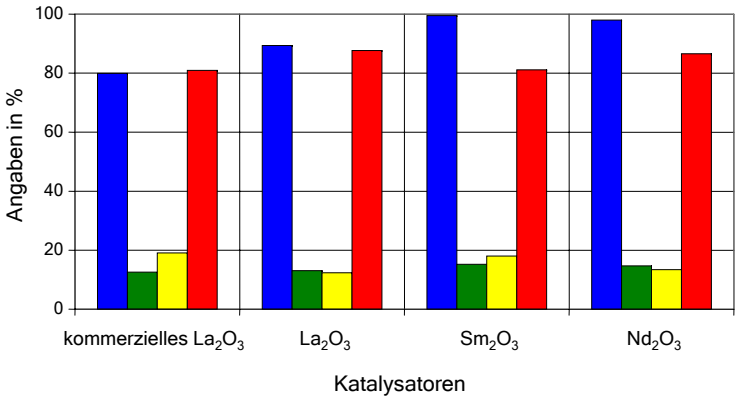


Abbildung 4.31: *Reaktionsverlauf der oxidativen Methankopplung (stark vereinfachte Darstellung) [119]*

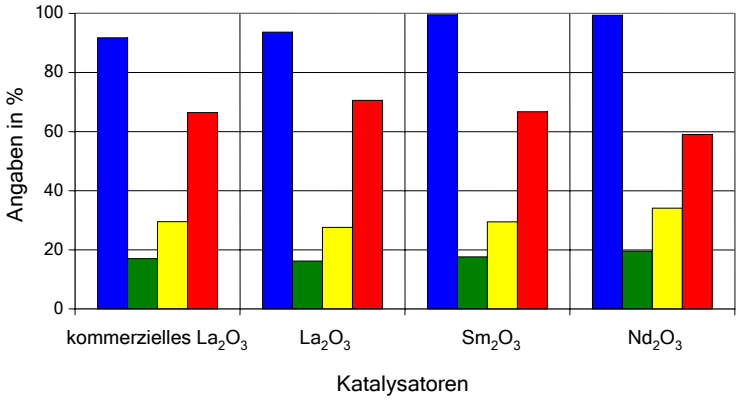
In den Abbildungen 4.32a bis 4.32c ist die katalytische Wirkung der untersuchten Lanthanoidoxide bei der oxidativen Methankopplung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur graphisch dargestellt. Diese Ergebnisse sind mit denen des in der Literatur beschriebenen Standardkatalysators La_2O_3 vergleichbar [120, 121].
Um die ablaufenden Reaktionen genauer zu betrachten, wurden die Verläufe der einzelnen Komponenten als Funktion der Zeit aufgetragen. Hierfür wurde die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} verwendet, die sich aus der Katalysatormenge dividiert durch die Gasflussrate ergibt. Durch die Einführung der Größe τ_{mod} können Messungen, die mit unterschiedlichen Katalysatormengen sowie Gasflussraten durchgeführt wurden, direkt verglichen werden.



(a) 600 °C



(b) 650 °C



(c) 700 °C

Abbildung 4.32: *Oxidative Methankopplung an Lanthanoidoxiden. Übersicht über Umsatz und Selektivität der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Umsatz O_2 (blau); Umsatz CH_4 (grün); Selektivität Ethan/Ethen (gelb); Selektivität CO_x (rot)*

Im Falle der mit La_2O_3 katalysierten Methankopplung (Abbildung 4.33) ist zu erkennen, dass sich mit steigender modifizierter Verweilzeit die Methan- sowie die Sauerstoffkonzentration verringern. Währenddessen nehmen die Konzentration der Ethan/Ethen-Komponente sowie die des CO_2 zu. Bis zu einer modifizierten Verweilzeit von $\tau_{mod} = 160$ kg·s/m^3 ist jedoch das Maximum der Produktbildung nicht erreicht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 700 °C lieferte keine besseren Ergebnisse.

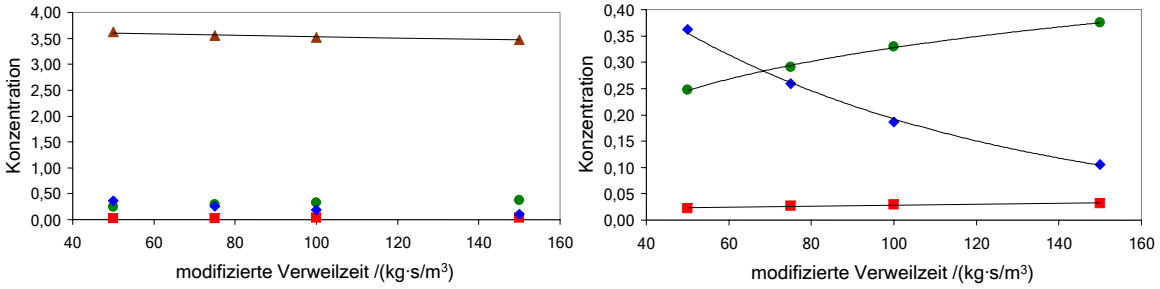


Abbildung 4.33: *Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} (La_2O_3-Katalysator). Methan (braun); Ethan/Ethen (rot); CO_2 (grün); O_2 (blau); Reaktionstemperatur: 650 °C*

Bei einer größeren modifizierten Verweilzeit, d.h. einer kleineren Gasflussrate, wäre eine bessere Selektivität zu Ethan und Ethen denkbar, da mehr Zeit für die Produktbildung zur Verfügung stünde. Allerdings hat die Optimierung durch Verringerung der Flussrate deutliche Grenzen.
Die oxidative Methankopplung mit La_2O_3 als Katalysator ist in der Literatur bereits ausgiebig beschrieben.
Mit Neodymoxid (Nd_2O_3/NdO_2) als Katalysator wurde schon bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C ein erhöhter Sauerstoffumsatz beobachtet. Aus den Konzentrationsverläufen der mit Nd_2O_3/NdO_2 als Katalysator unter gleichen Bedingungen durchgeführten Methankopplung lässt sich mit zunehmender Gasflussrate (abnehmendes τ_{mod}) ein erhöhter Umsatz zu Ethan und Ethen ablesen (Abbildung 4.34).
Da Methan und Sauerstoff zu Beginn der Reaktion zu 100% vorliegen und im Laufe der Reaktion zu Ethan und Ethen sowie CO_2 abgebaut werden, wird bei zunehmendem Gasfluss, also kürzerer Verweilzeit im Reaktor, ein geringerer Umsatz zu Ethan und Ethen erwartet. Das hier beobachtete Verhalten lässt sich nur damit erklären, dass die mit Nd_2O_3/NdO_2 katalysierte Methankopplung bei den gewählten Bedingungen das Maximum der Produktbildung bereits überschritten hat. Das Absinken des Ethan- und Ethengehalts deutet darauf hin, dass längere

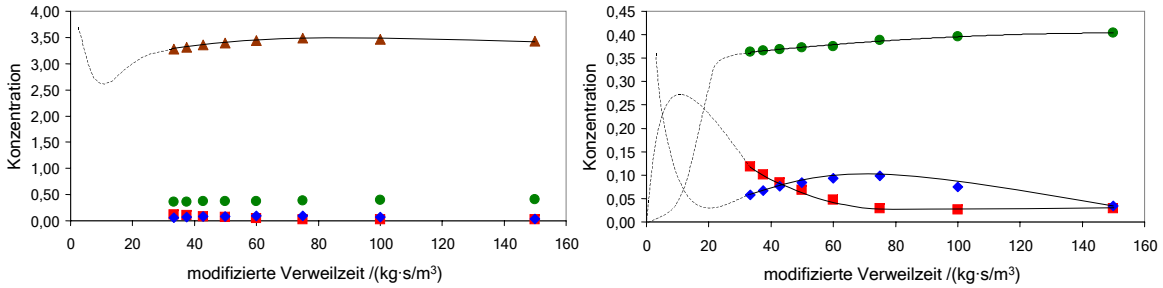


Abbildung 4.34: *Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} (Nd_2O_3-Katalysator). Methan (braun); Ethan/Ethen (rot); CO_2 (grün); O_2 (blau); abgeschätzte Konzentrationsverläufe (gestrichelte Linien); Reaktionstemperatur: 600 °C*

Wärmeeinwirkung nach Bildung von Ethan und Ethen zur thermischen Spaltung und damit zur Rückbildung des Methans führte.

Die bei höheren Temperaturen durchgeführten Versuche mit Neodymoxid führten unter den gewählten Bedingungen zu schlechteren Ergebnissen. Bei 700 °C kommt es bei $\tau_{mod} \sim 40$ kg·s/m^3 bereits zur vollständigen Oxidation.

Die mit Sm_2O_3 als Katalysator durchgeführten Versuche bei 650 °C und 700 °C führten schon bei $\tau_{mod} \sim 30$ kg·s/m^3 zu einer Totaloxidation (Abbildung 4.35). Eine Aussage über die Aktivität ist allerdings nur bei partiellem Umsatz möglich. Beim Vergleich mit den Untersuchungen an Neodymoxid lassen sich auch für Sm_2O_3 aus der Rückbildung des Methans und dem Abbau von Ethan und Ethen mit steigender Verweilzeit ähnliche Schlüsse ziehen.

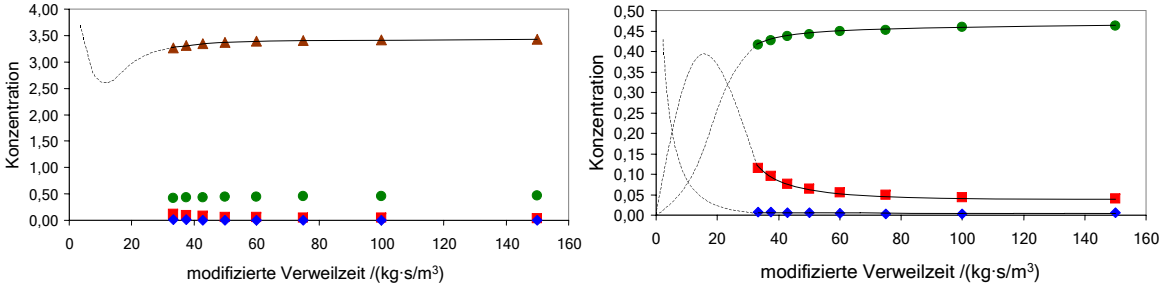


Abbildung 4.35: *Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} (Sm_2O_3-Katalysator). Methan (braun); Ethan/Ethen (rot); CO_2 (grün); O_2 (blau); abgeschätzte Konzentrationsverläufe (gestrichelte Linien); Reaktionstemperatur: 650 °C*

Während eine Optimierung der mit La_2O_3 katalysierten Versuche keine besseren Ergebnisse ermöglicht, haben die Untersuchungen an Nd_2O_3/NdO_2 und Sm_2O_3 bisher zu keinem klaren Ergebnis zur katalytischen Aktivität geführt. Stattdessen ist für Nd_2O_3/NdO_2 und Sm_2O_3 bei relativ niedrigen Verweilzeiten und Temperaturen unterhalb von 600 °C eine deutlich bessere Selektivität zu Ethan und Ethen zu erwarten, als für vergleichbare Katalysatoren.
Im Ausblick der Ergebnisse dieser Arbeit sollte ein geeignetes katalytisches Modellsystem mit optimierten Reaktionsbedingungen entwickelt und erforscht werden, um vergleichende Untersuchungen insbesondere zwischen La_2O_3 und LaOOH zu ermöglichen.

5 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung oxidischer Verbindungen im System Ln_2O_3-H_2O wurde der Entwässerungsmechanismus der Lanthanoidhydroxide $Ln(OH)_3$ untersucht. Die Hydroxide wurden als kommerziell erhältliche Substanzen ($La(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $Sm(OH)_3$) eingesetzt oder aus den entsprechenden Nitratverbindungen hergestellt.

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass bei der thermischen Umwandlung von $La(OH)_3$ die gleiche zweistufige Entwässerung abläuft, wie sie von den entsprechenden Hydroxiden des Eisens und Aluminiums her bekannt ist.

Das nach dem ersten Reaktionsschritt gebildete teilentwässerte Produkt LaOOH wurde bei 400 °C dargestellt, um durch anschließende Strukturuntersuchungen ältere Literaturdaten (Raumgruppe $P2_1/m$) zu bestätigen.

Die Aktivierungsenergie E_A sowie die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ wurden für die beiden Dehydratationsschritte bestimmt. Für die Umwandlung $La(OH)_3 \rightarrow LaOOH$ beträgt $\Delta_R H = \sim$82 kJ·mol^{-1} und $E_A = \sim$91 kJ·mol^{-1} sowie für die Umwandlung $LaOOH \rightarrow La_2O_3$ $\Delta_R H = \sim$44 kJ·mol^{-1} und $E_A = \sim$180 kJ·mol^{-1}.

Ein generelles Problem für die Untersuchung oxidischer Lanthanverbindungen ist ihre große Affinität zur Bildung von carbonathaltigen Verunreinigungen. Um mögliche Fehler bei der Interpretation zu vermeiden, wurde für alle Untersuchungen carbonatfreies Lanthan- sowie Neodymhydroxid dargestellt und zusammen mit den daraus gewonnenen Entwässerungsprodukten unter CO_2-freier Atmosphäre aufbewahrt

Von den weiteren Lanthanoidhydroxiden verhält sich $Nd(OH)_3$ dem $La(OH)_3$ am ähnlichsten. Auch die thermische Umwandlung des $Nd(OH)_3$ verläuft über zwei Stufen. Bei 350 °C wurde Neodymoxidhydroxid NdOOH dargestellt, das sich isotyp zu LaOOH verhält. Eine Verfeinerung der Gitterparameter erschien aufgrund der geringen Probenkristallinität als nicht sinnvoll. Bei vollständiger Entwässerung des Neodymhydroxids konnte eine bisher unbekannte Modifikation des NdO_2 nachgewiesen werden: NdO_2 mit der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ und den Gitterparametern a = 395,95(2) pm, c = 1967,3(1) pm und V = 267,11(3)·10^6 pm^3 kristallisiert

im trigonal verzerrten CaF_2-Typ.

Kristalline Oxidhydroxide von weiteren Lanthanoiden durch Temperung der Hydroxide bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C darzustellen, war nicht erfolgreich. Im Falle des Praseodyms wurde das Mischoxid Pr_6O_{11} erhalten. Dies deutet daraufhin, dass der thermischen Umwandlung der Lanthanoidhydroxide, verglichen mit dem Lanthanhydroxid, ein komplexerer Mechanismus zugrunde liegen muss.

In Abbildung 5.1 sind die Temperaturen der thermischen Umwandlungen der Lanthanoid-

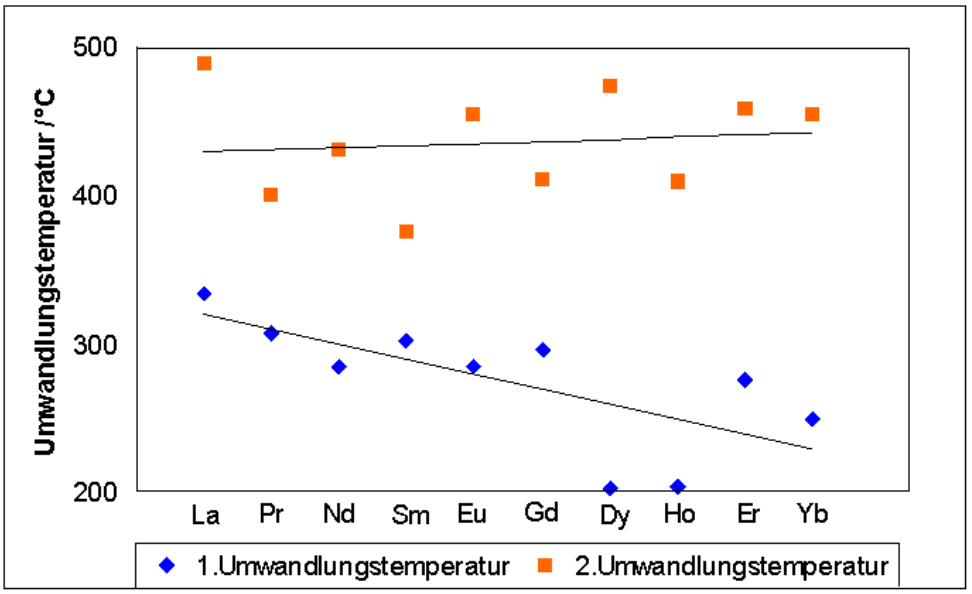


Abbildung 5.1: *Graphische Darstellung der Umwandlungstemperaturen der Lanthanoidhydroxide nach steigender OZ des jeweiligen Lanthanoids. 1. Umwandlung (blau); 2. Umwandlung (orange)*

hydroxide dem jeweiligen Lanthanoide zugeordnet und gegen die aufsteigende Ordnungszahl aufgetragen. Zu erkennen ist eine Temperaturabnahme der ersten Umwandlung verbunden mit einem Temperaturanstieg der zweiten Umwandlung innerhalb der Lanthanoidhydroxide vom Lanthan zum Ytterbium. Das bedeutet, mit zunehmender Ordnungszahl vergrößert sich der Temperaturbereich zwischen den beiden thermischen Umwandlungen. Andererseits nimmt die Bildung von LnOOH bedingt durch das Fehlen massekonstanter Bereiche zwischen den Umwandlungen mit zunehmender Ordnungszahl ab.

Eine vergleichende Interpretation der aus DSC-Messungen bestimmten Reaktionsenthalpien für die Dehydratation von $Nd(OH)_3$ und $Sm(OH)_3$ mit den Reaktionsenthalpien des $La(OH)_3$ erscheint aufgrund der möglichen Carbonatverunreinigungen nicht sinnvoll. Die Reinheit von

$Nd(OH)_3$ und $Sm(OH)_3$ wurde nicht weiter überprüft, da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung oxidischer Lanthanverbindungen lag.
Die über die Dehydratation ihrer Hydroxide dargestellten Oxide des Lanthans, Neodyms und Samariums wurden weiterhin bezüglich ihrer katalytischen Aktivität mit einem zur Verfügung stehenden Modellsystem untersucht. Als zu katalysierende Reaktion wurde die oxidative Methankopplung bei Reaktionen zwischen 600 °C und 700 °C durchgeführt. Die erhaltenen Werte des Umsatzes und der Selektivität in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aller drei Oxide sind mit denen von in der Literatur beschriebenen La_2O_3-Katalysatoren vergleichbar. Bei Betrachtung der Konzentrationsverläufe der einzelnen Reaktionskomponenten als Funktion der Zeit lässt sich beobachten, dass es bei den mit Neodym- und Samariumoxid katalysierten Versuchen zu einer deutlich schneller Produktbildung (Ethan/Ethen) kommt. Über eine mögliche Ausbeute kann mit den durchgeführten Untersuchungen keine Aussage getroffen werden. Eindeutige Ergebnisse zu Umsatz und Selektivität für die Ethan- und Ethenbildung können nur durch experimentelle Annäherung an das Maximum der Produktbildung erfolgen (Optimierung der Reaktionsbedingungen Temperatur, Gasfluss und Katalysatormenge).
Eine weitere für Katalysatoren wichtige Einflussgröße ist die spezifische Oberfläche. Betrachtet man bei den Lanthanverbindungen die Ergebnisse zur Kristallstruktur und zur Morphologie, so ist zu beobachten, dass LaOOH dem La_2O_3 strukturell ähnlicher ist als dem $La(OH)_3$. Desweiteren besitzt LaOOH im Vergleich zu La_2O_3 eine größere Oberfläche und eine Morphologie, die allein durch den Darstellungsprozess eine poröse Oberflächenstruktur aufweist. Möglicherweise ist daher LaOOH ein optimalerer „Lanthanoxid"-Katalysator. Dafür muss allerdings eine Reaktionstemperatur unterhalb von 450 °C gewährleistet sein, um eine Umwandlung zum Oxid zu verhindern. Das in dieser Arbeit zur Verfügung stehende katalytische Modellsystem arbeitet jedoch erst bei Temperaturen oberhalb 600 °C, so dass die Aktivität von LaOOH nicht überprüft werden konnte.
Im Ausblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit sollten sich vergleichende katalytische Untersuchungen zu LaOOH und La_2O_3 an einem geeigneten Reaktionssystem anschließen. Die Variation der Teilchengröße stellt einen weiteren Schritt zur Optimierung der katalytischen Eigenschaften dar. Ziel hierfür ist es zukünftig, kleine Teilchen mit einer spezifischen Oberfläche von $>$100 m^2/g BET herzustellen und deren katalytische Eigenschaften ebenfalls an dem noch zu erforschenden, geeigneten Reaktionssystem zu testen.

Teil II

Darstellung und Charakterisierung von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid und Vanadiumdioxid

6 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

6.1 Darstellung von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid

Die Darstellung von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid erfolgte durch Ammonolyse an kommerziellem ZnO-Pulver der Fa. Merck (ZnO$>99\%$). Das in einem Korundschiffchen befindliche Pulver wurde während der Reaktionszeit von Ammoniak überströmt. Dabei wurden verschiedene Bedingungen gewählt (Tabelle 6.1). Bei Temperaturen über 700 °C bzw. Reaktionszeiten von mehr als 24 Stunden kam es zur Bildung von Zinknitrid Zn_3N_2 sowie elementarem Zink. Die nitridierten Proben sind hell- bis dunkelbraun im Gegensatz zu farblosem Zinkoxid. Das ist nicht untypisch für Stickstoff-dotierte Proben. Sind sie erfolgreich mit Stickstoff dotiert, verfärben sie sich bräunlich und verändern sich hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften [122]. Die N/O-Analyse durch Heißgasextraktion ergab für die Proben 2 bis 4 Stickstoffgehalte von ∼0,1-0,4 Masse-%. Probe 3 enthielt deutlich mehr Stickstoff als Probe 2, obwohl diese acht Stunden länger im Ofen verblieb. Trotz 12-mal höherem Stickstoffstrom enthielt Probe 4 nur geringfügig mehr Stickstoff als Probe 3. Probe 2, mit dem geringsten Stickstoffgehalt, ist die hellste Probe.

Tabelle 6.1: *Reaktionsbedingungen der Darstellung von Zn(O,N) aus kommerziellem ZnO*

Bezeichnung	Flussrate [l/h]	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Produktfarbe	N-Gehalt [Masse-%]
Probe 1	10	650/700	12/10	-	-
Probe 2	5	550	20	hellbraun	0,10
Probe 3	5	550	12	mittelbraun	0,38
Probe 4	60	550	12	hellbraun	0,44

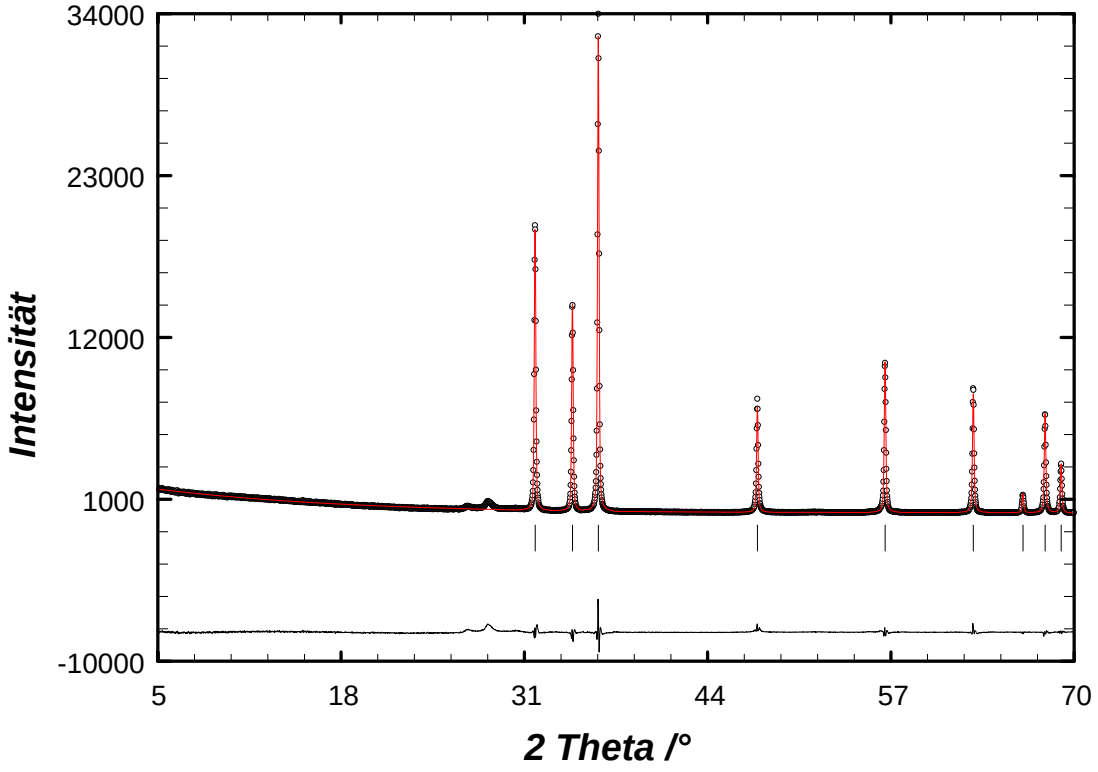


Abbildung 6.1: *Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von N-dotiertem ZnO. Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)*

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Produkte als Wurtzit-Typen charakterisiert (Abbildung 6.1).

Der höchste Gehalt an Stickstoff in ZnO wurde bei 550 °C mit einer Durchflussrate von 60 l/h NH_3 über 12 Stunden erreicht. Stickstoff-dotiertes Zinkoxid wird mit der allgemeinen Formel Zn(O,N) bezeichnet.

In Tabelle 6.2 sind die Gitterparameter von kommerziellem Zinkoxid denen eines Stickstoff-dotierten Zinkoxid-Pulvers (Probe 4) gegenübergestellt. Die Rietveld-Verfeinerung ergibt für das Stickstoff-dotierte Zinkoxid kleinere Gitterparameter als für kommerzielles Zinkoxid. Nach der auf Seite 15 beschriebenen Gleichung (2.1) wird durch den Austausch von drei Sauerstoffionen mit zwei Stickstoffionen eine Anionenleerstelle erzeugt. Leerstellen im Kristallgitter führen zu einer Gitterverkleinerung.

In Abbildung 6.2 ist der Zusammenhang von Elementarzellvolumen und Stickstoff-Gehalt in

Tabelle 6.2: *Strukturparameter und ausgewählte Daten der Strukturverfeinerung von kommerziellem und Stickstoff-dotiertem Zinkoxid (Probe 4)*

Formel	ZnO	Zn(O,N)
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/mc$ (Nr. 186)	
Gitterparameter		
a / pm	325,03(1)	324,99(1)
b / pm	325,03(1)	324,99(1)
c / pm	520,86(2)	520,71(2)
Zellvolumen / $\cdot 10^6$ pm^3	47,654(2)	47,629(2)
Formeleinheiten Z	2	2
R_{wp}	0,166	0,073
R_{Bragg}	0,033	0,019
R_{exp}	0,033	0,029
S	5,08	2,49

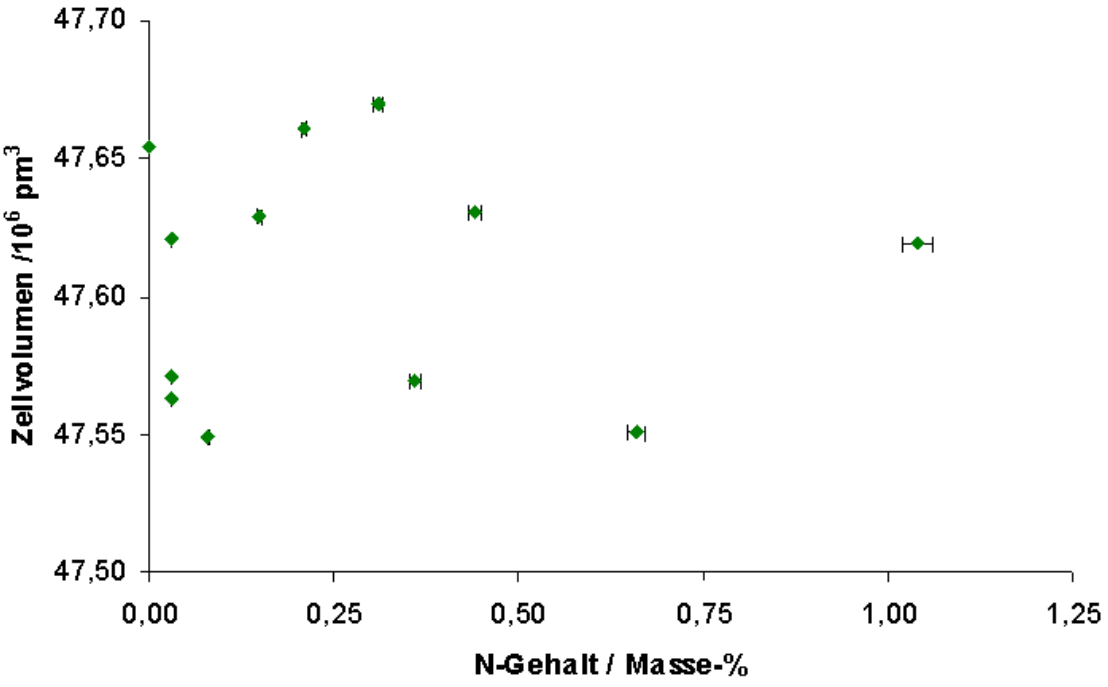


Abbildung 6.2: *Zellvolumen von Zn(O,N) in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt*

ZnO graphisch dargestellt. Die Erhöhung des Stickstoff-Gehalts spiegelt sich nicht in einer kontinuierlichen Änderung des Elementarzellvolumens wieder. Vielmehr liegen die Volumina der Stickstoff-dotierten Proben statistisch verteilt um den Wert des Zellvolumens von undotiertem ZnO. Die Reaktionsgleichung der N-Dotierung von ZnO ist im Folgenden beschrieben:

$$Zn_{Zn}^{x} + 2O_{O}^{x} + N_2 = Zn_i^{\bullet\bullet} + 2N_O^{'} + O_2 \tag{6.1}$$

A_i = Teilchen A auf einem Zwischengitterplatz

Ein O^{2-}-Ion wird jeweils durch ein N^{3-}-Ion ersetzt. Zudem kommt es zur Wanderung eines Zn^{2+}-Ions auf einen Zwischengitterplatz. Die Besetzung eines Zwischengitterplatzes lässt eine Vergrößerung des Kristallgitters erwarten. Im hier vorliegenden Fall haben aber die geringe Menge an eingebautem Stickstoff ($\sim$0,4 Masse-%) und die damit verbundene Besetzung von Zwischengitterplätzen keinen signifikanten Einfluss auf das Zellvolumen von Zn(O,N).

6.2 Darstellung von Stickstoff-dotiertem Vanadiumdioxid

Stickstoff-dotiertes Vanadiumdioxid wurde durch Reduktion von Ammoniumvanadat NH_4VO_3 (Fa. Alfa Aesar, 99%) in NH_3/H_2O-Atmosphäre erhalten (Ammonolyse). Ein mit Ammoniumvanadat gefülltes Korundschiffchen wurde dafür in einen Rohrofen eingebracht. Die NH_3/H_2O-Atmosphäre wurde erzeugt, indem NH_3-Gas durch eine mit gesättigter Ammoniaklösung gefüllte Waschflasche strömte. Durch die verminderte Reduktionswirkung des feuchten NH_3-Gases sollte eine zu starke Reduktion bis zum Divanadiumtrioxid V_2O_3 verhindert werden. Dennoch wurde auch unter dieser Atmosphäre bei zu extremen Bedingungen V_2O_3 gebildet.
In Abbildung 6.3 sind die Reaktionsbedingungen und die daraus resultierenden Produkte grafisch dargestellt. Es wird deutlich, wie klein das Temperaturfenster ist, in dem Vanadiumdioxid vorliegt. Auch das Zustandsdiagramm des Systems Vanadium-Sauerstoff zeigt diesen Sachverhalt (vgl. Seite 18).

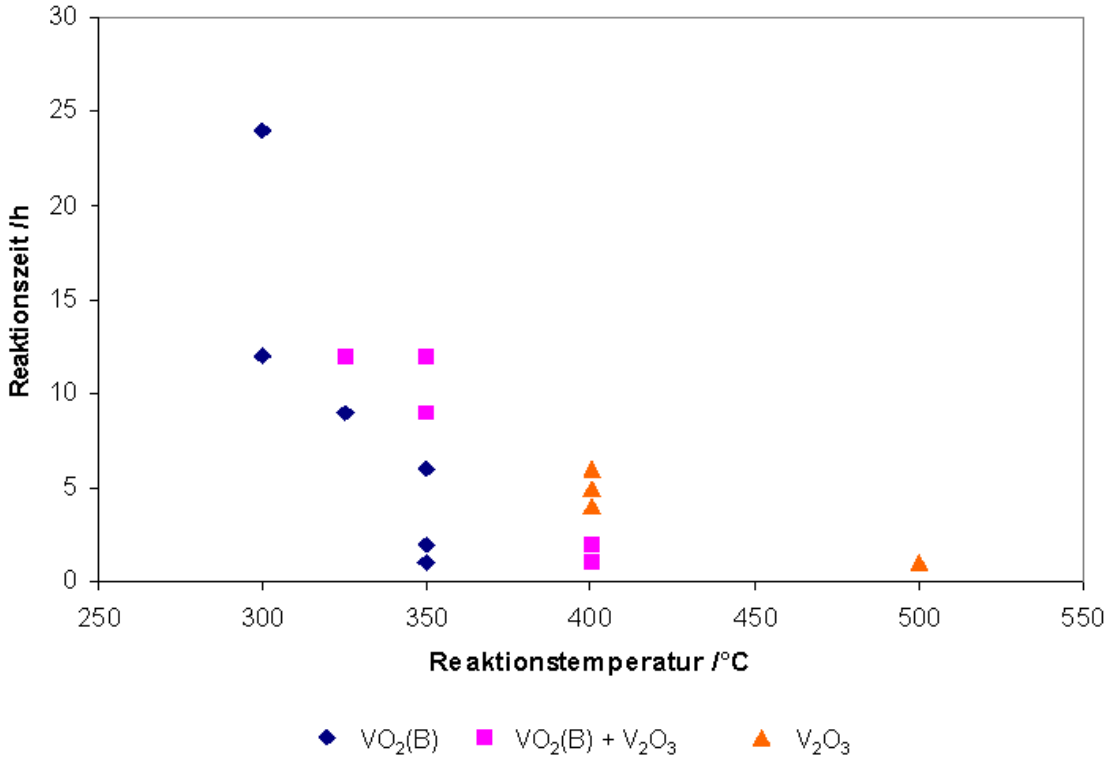


Abbildung 6.3: *Abhängigkeit der Produkte von den Reaktionsbedingungen bei der Synthese von $V(O,N)_2$(B). NH_3-Strom 10 l/h*

Die optimalen Reaktionsbedingungen zur Darstellung von N-dotiertem Vanadiumdioxid liegen bei Temperaturen zwischen 300 °C bis 350 °C und Reaktionszeiten von 9 bis 12 Stunden. Die längeren Reaktionszeiten gewährleisten eine höhere Kristallinität der Produkte. Der Stickstoff-Gehalt der erhaltenen Produkte wurde mittels Heißgasextraktion bestimmt. Die Proben enthielten zwischen ∼0,4 und ∼1,9 Masse-% Stickstoff.
Das Stickstoff-dotierte monokline Vanadiumdioxid wird mit der allgemeinen Formel $V(O,N)_2(B)$ bezeichnet.
In Tabelle 6.3 sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Darstellung von $V(O,N)_2(B)$ zusammengefasst. Eine Abhängigkeit des Gehalts an Stickstoff von den Reaktionsbedingungen lässt sich nicht erkennen.

Tabelle 6.3: *Bedingungen der Darstellung von $V(O,N)_2(B)$ aus kommerziellem NH_4VO_3*

Bezeichnung	**Flussrate [l/h]**	**Temperatur [°C]**	**Dauer [h]**	**N-Gehalt [Masse-%]**
Probe 1	10	400	1	0,88
Probe 2	10	350	1	1,91
Probe 3	10	350	9	0,45
Probe 4	10	325	9	1,00
Probe 5	10	325	12	0,55
Probe 6	10	325	15	0,67
Probe 7	10	325	12	0,36
Probe 8	10	325	9	1,48
Probe 9	10	325	9	0,57
Probe 10	10	325	9	0,87
Probe 11	10	325	9	0,79
Probe 12	10	325	9	0,86
Probe 13	10	325	9	0,72

Die Produkte dieser Reaktionen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie als monoklines VO_2(B) [77] identifiziert (Abbildung 6.4). Die Rietveld-Verfeinerung der Stickstoff-dotierten Proben mit monokliner VO_2(B)-Struktur ist aufgrund des hohen Untergrunds und der breiten Reflexe schwierig. Ein weiterer Grund sind amorphe Bestandteile.

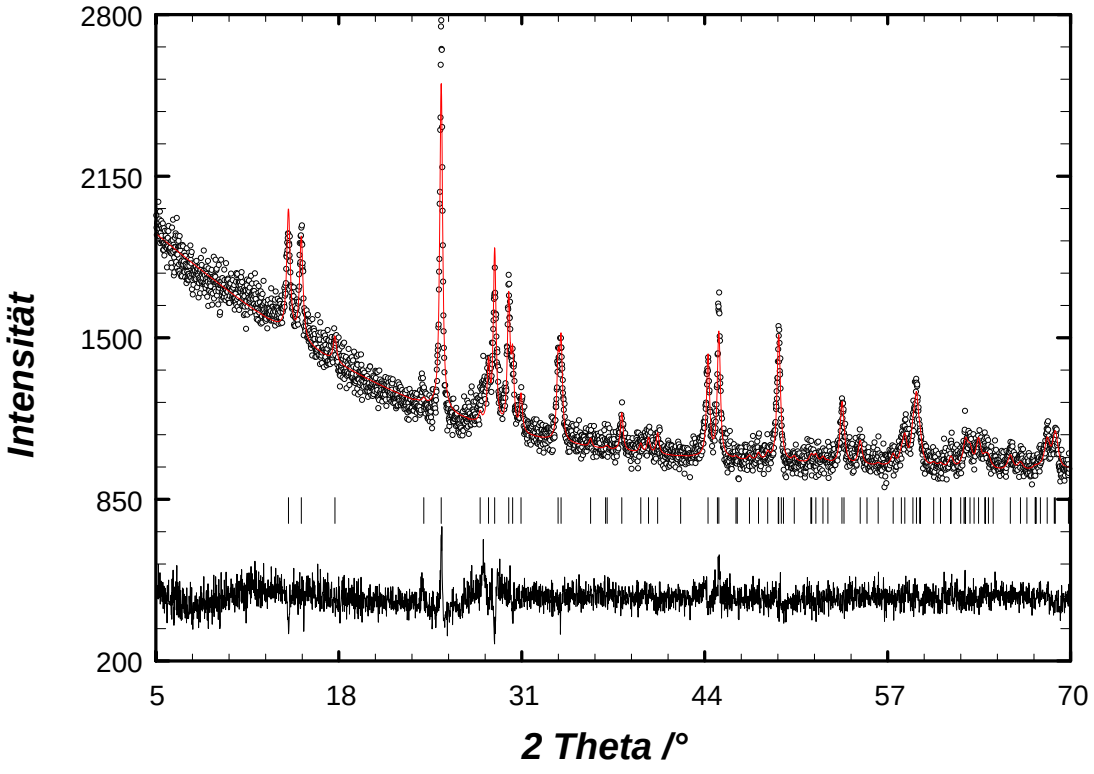


Abbildung 6.4: *Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von N-dotiertem VO_2(B) (Probe 13). Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)*

In Tabelle 6.4 sind die Strukturparameter einiger Stickstoff-dotierter Proben denen des von Oka et al. hydrothermal dargestellten VO_2(B) gegenübergestellt. Die Strukturparameter der aus Ammoniumvanadat unter Ammoniakatmosphäre dargestellten Proben zeigen deutliche Ähnlichkeit zum VO_2(B) von Oka et al. Ein direkter Vergleich erscheint aber aufgrund der abweichenden Darstellungsmethoden ungünstig.

Tabelle 6.4: *Strukturparameter und ausgewählte Daten der Strukturverfeinerung von reinem und Stickstoff-dotiertem Vanadiumdioxid VO_2(B)*

Formel	VO_2(B) [78]	$V(O,N)_2$(B)		
Probennummer	-	9	12	13
N-Gehalt / Masse-%	-	0,57	0,86	0,72
Kristallsystem		monoklin		
Raumgruppe		$C2/m$ (Nr. 12)		
Gitterparameter				
a / pm	1209,3(1)	1207,6(2)	1207,7(1)	1207,8(2)
b / pm	370,21(2)	369,48(6)	369,87(4)	369,66(5)
c / pm	643,30(5)	642,0(1)	641,71(7)	641,9(1)
β /°	106,97(1)	107,03(2)	107,06(1)	107,05(1)
Zellvolumen / $\cdot 10^6$ pm^3	274,55(6)	273,87(8)	274,03(5)	274,01(6)
Formeleinheiten Z	8	8	8	8
R_{wp}	-	0,048	0,043	0,034
R_{Bragg}	-	0,148	0,112	0,136
R_{exp}	-	0,041	0,033	0,029
S	-	1,17	1,29	1,15

Der Einbau von Stickstoff in das Kristallgitter des VO_2(B) könnte mit dem Austausch dreier Sauerstoffionen (O^{2-}) durch zwei Stickstoffionen (N^{3-}) nach Gleichung (2.1) erklärt werden (vgl. Seite 15). Die auf diese Weise erzeugten Leerstellen hätten eine Verkleinerung des Kristallgitters zur Folge. Mit steigendem Stickstoffgehalt ist aber eine Vergrößerung des Zellvolumens im Gitter des $V(O,N)_2$(B) zu beobachten (Abbildung 6.5).
Im Folgenden sind zwei Möglichkeiten der N-Dotierung von VO_2(B) formuliert, die eine Gittervergrößerung bewirken könnten:

$$V_V^x + O_O^x + \frac{1}{2}N_2 = V_V^\bullet + N_O^{'} + \frac{1}{2}O_2 \tag{6.2}$$

$$V_V^x + 4O_O^x + 2N_2 = V_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4N_O^{'} + 2O_2 \tag{6.3}$$

A_i = Teilchen A auf einem Zwischengitterplatz

$V_V^\bullet$ = Vanadiumion V^{5+}

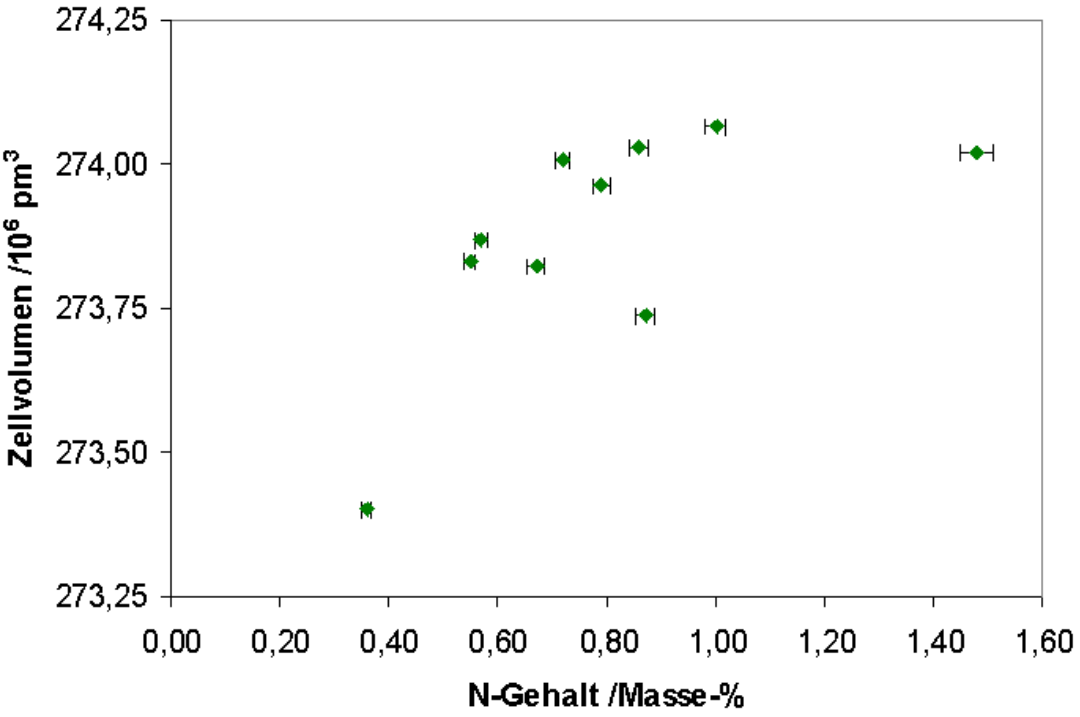


Abbildung 6.5: *Zellvolumen von $V(O,N)_2(B)$ in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt*

In beiden Fällen wird je ein Sauerstoffion durch ein Stickstoffion ersetzt. In Gleichung (6.2) wird die Ladungsneutralität durch die Umwandlung eines vierwertigen Vanadiumions in ein fünfwertiges Vanadiumion gewährleistet. In Gleichung (6.3) wird ein Zwischengitterplatz durch V^{4+} besetzt. Der Austausch eines kleineren O^{2-} ($r = 1,26\,\AA$ bei KZ6) durch ein größeres N^{3-} ($r = 1,32\,\AA$) sollte bei einer ausreichenden Menge an eingebautem Stickstoff (bis ~1,9 Masse-%) die mit zunehmendem Stickstoffgehalt beobachtete Volumenvergrößerung erklären können. Die in Gleichung (6.3) beschriebene Anordnung eines V^{4+}-Ions auf einem Zwischengitterplatz scheint eine noch bessere Erklärung für das Verhalten des Zellvolumens in Stickstoff-dotiertem VO_2(B) zu sein. Allerdings ist anzunehmen, dass sich ein so hoch geladenes Teilchen wie das V^{4+}-Ion auf einem Zwischengitterplatz eher instabil verhält. Damit sind die in ersterer Gleichung beschriebenen Vorgänge der Bildung eines V^{5+}-Ions bei der Stickstoffdotierung von VO_2(B) die wahrscheinlicheren.

Um die technisch relevante Rutilphase von VO_2 zu erhalten, wurde die monokline Phase $V(O,N)_2$(B) in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Bei ~460 °C erfolgte die Umwandlung in die Rutilphase. Auf dieses Verhalten wird ab Kapitel 6.4.1 bei Untersuchungen mittels Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie sowie Pulverröntgenbeugung näher eingegangen.

6.3 Untersuchungen an Stickstoff-dotiertem Zinkoxid

6.3.1 Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR)

Die mit Stickstoff dotierten ZnO-Pulver wurden mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Das EPR-Spektrum von Probe 1 [21] ist in Abbildung 6.6 abgebildet.

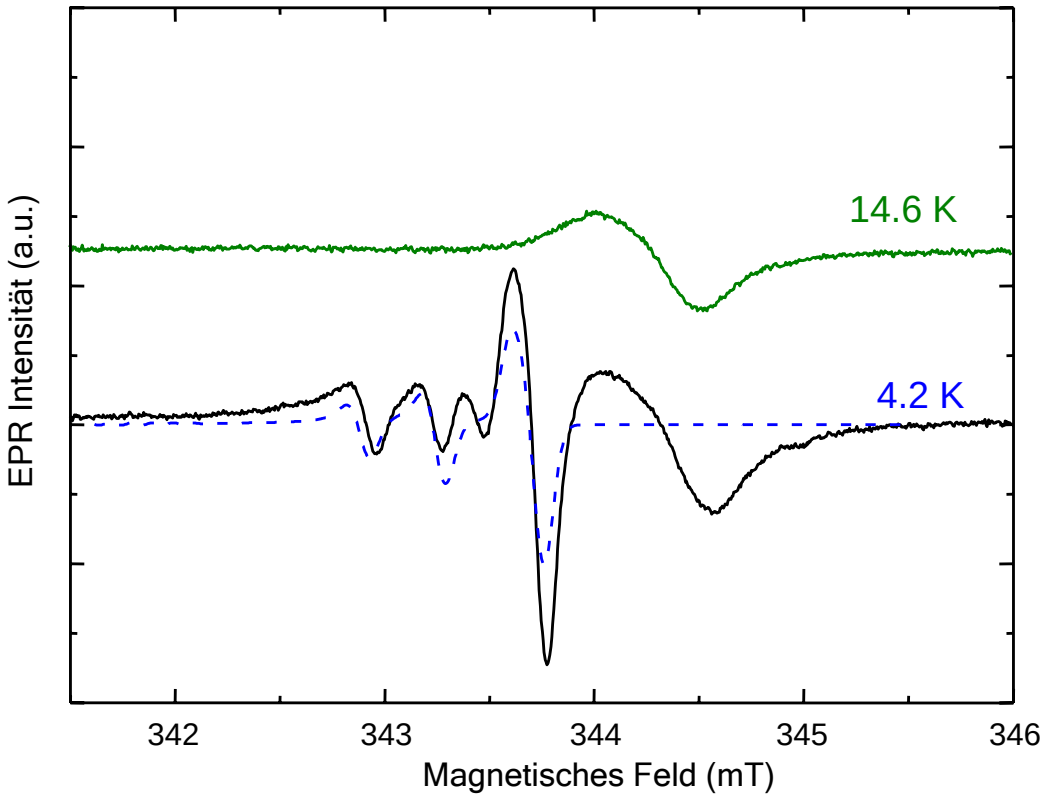


Abbildung 6.6: *EPR-Spektrum von ZnO-Pulver bei 9,5 GHz, getempert 12h bei 650 °C und 10h bei 700 °C. Messungen bei 4,2K (schwarz) und 14,6K (grün); simuliertes Spektrum (blau gestrichelt)*

Garces et al. fanden in ZnO-Einkristallen N-Akzeptoren auf Sauerstoffplätzen [23]. Das bei 4,2 K gemessenen Spektrum von Stickstoff-dotiertem Zinkoxid (schwarze Linie) stimmt sehr gute mit den berechneten Wechselwirkungen für ein N auf einem Sauerstoffplatz (gestrichelte Linie) überein. Bei höherem magnetischem Feld werden die Resonanzschwingungen der N-Akzeptoren von denen der flachen H-Donatoren überlagert ($g \sim 1,95$). Bei höherer Temperatur

von 14,6 K (grüne Linie) treten nur noch die Resonanzschwingungen der flachen Donatoren auf. Das deutet auf eine schnelle Spin-Gitter-Relaxation der N-Zentren hin, die typisch ist für Akzeptoren.

In dem EPR-Spektrum von Probe 2 sind zwei Gruppen von Resonanzschwingungen zu beobachten (Abbildung 6.7 (a)) [123]. Bei niedrigem magnetischem Feld bis 339 mT tritt ein Signal mit g-Werten zwischen g = 2,02 und g = 2,006 auf. Es ist nach Aliev et al. als Z-Zentrum bezeichnet [30]. Bei höherem Feld werden zwei sich überlagernde Signale mit $g \sim 1,95$ beobachtet. Die Berechnung der Z-Zentren für ZnO-Pulver mit $g_{\parallel} = 2,02$ und $g_{\perp} = 2,006$ ergibt eine deutliche Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal (Abbildung 6.7(b)). Ungewöhnlich ist die Tatsache, dass hier $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ist. Auf dieser Grundlage stellten Aliev et al. ein Defektmodel auf, in dem ein Zn auf einem Zwischengitterplatz paarweise mit einem N auf einem Sauerstoffplatz auftritt (Zn_i-N_O). Garces et al. beobachteten g-Werte mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ bei N_2^--Akzeptoren auf Sauerstoffplätzen [23]. Von den beiden Resonanzschwingungen mit $g \sim 1,95$ ist die schmale

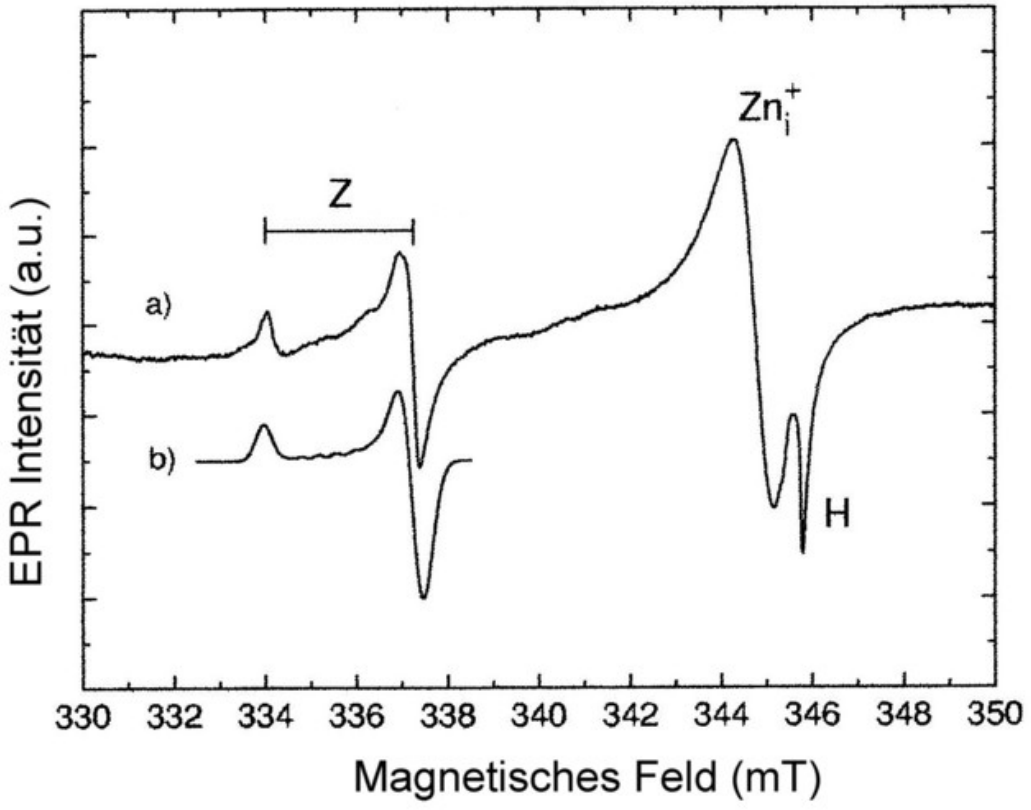


Abbildung 6.7: *EPR-Spektrum von ZnO-Pulver, getempert 20h bei 550 °C. gemessenes Spektrum (a); berechnetes Spektrum (b); 4K; 9 GHz*

bei höherem magnetischen Feld identisch mit denen flacher Wasserstoff-Donatoren. Die breitere Schwingung bei niedrigerem Feld scheint ebenfalls durch flache Donatoren verursacht zu werden. Eine gleichartige Resonanz beobachten Vlasenko und Watkins bei Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen [124].

Die Messergebnisse machen Unterschiede zwischen den Proben in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur deutlich. Bei Probe 1, die bei 650 °C und 700 °C getempert wurde, lassen sich mittels EPR-Spektroskopie N-Akzeptorniveaus (N_O) nachweisen. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Beobachtung an Einkristallen von Garces et al. [23], die feststellten, dass zur Bildung paramagnetischer N_0-Zentren unter N_2-Atmosphäre Temperaturen von mehr als 550 °C benötigt werden. Desweiteren stellten sie fest, dass sich die Konzentration flacher Donatoren unterhalb 550 °C verringert. In den hier untersuchten Proben 2 bis 4, die bei 550 °C unter NH_3-Atmosphäre getempert wurden, besetzen die Zn-Atome Zwischengitterplätze. Desweiteren erhöht Ammoniak (im Gegensatz zu Stickstoff) die totale Wasserstoffkonzentration, wodurch neue Wasserstoff-Donatoren entstehen. Die Verwendung von Ammoniak scheint grundlegend für die Besetzung durch Zink auf Zwischengitterplätzen zu sein.

6.3.2 Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Hinweise auf die optische Aktivität der N-Akzeptoren in ZnO liefert die Photolumineszenzspektroskopie. Durch Photonenbeschuss werden im Leitungs- und Valenzband des ZnO angeregte Elektronen und Löcher, sogenannte Elektron-Elektronloch-Paare erzeugt. Ein Teil davon rekombiniert nach einer gewissen Lebensdauer (I_2). Andere werden von vorhandenen Donatoren und den N-Akzeptoren eingefangen und bilden einen neutralen Ladungszustand. Aus diesem Zustand erfolgt die Donator-Akzeptor-Rekombination (D^0, A^0).
In Abbildung 6.8 ist das PL-Spektrum von Probe 1 zu sehen. Es ist dem PL-Spektrum einer p-leitenden epitaktischen ZnO-Schicht von Rommeluère et al. [27] sehr ähnlich. Sie ordnen den Peak A bei 3,306 eV einer Donator-Akzeptor-Rekombination zwischen den flachen Donatoren und den N-Akzeptoren zu. Bei diesem elektronischen Übergang werden Phononen frei, die mit dem Gitter koppeln. Diese sogenannte Phononenreplik dieses Übergangs liegt bei 3,232 eV (A-LO). Sie deckt sich mit den Werten für die Rekombinationsenergie des Elektron-Akzeptor-Übergangs (e, A^0) von Garces et al. [23]. Der dazugehörige Donator-Akzeptor-Übergang (D^0, A^0) ist bei 3,216 eV. Eine neue Linie bei 3,195 eV läßt sich nicht zuordnen.

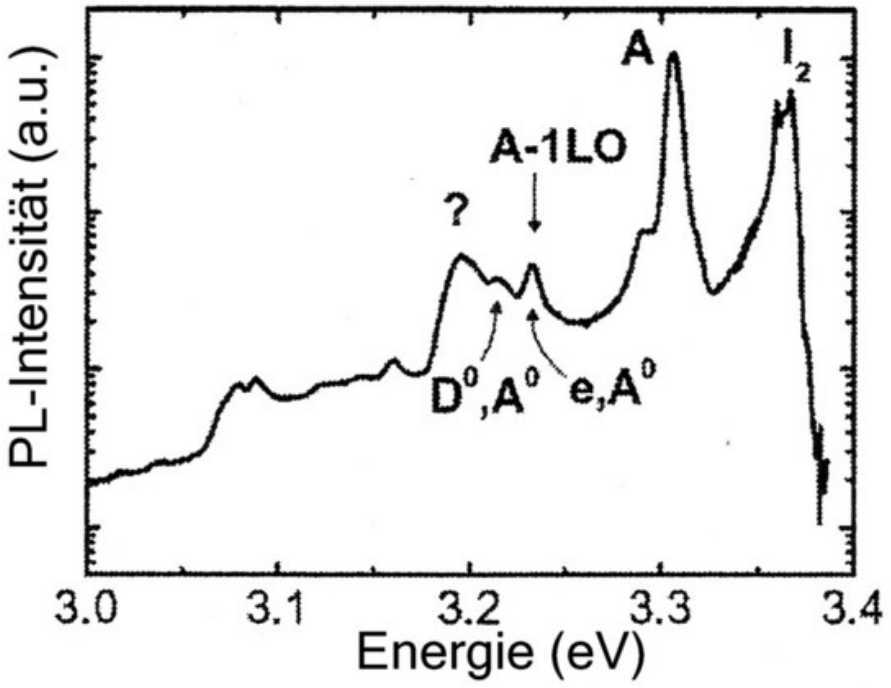


Abbildung 6.8: *PL-Spektrum von N-dotiertem ZnO-Pulver (Probe 1). 4,2K*

Die Bindungsenergie E_A des Akzeptors kann aus folgendem Zusammenhang abgeschätzt werden:

$$E_A = E_{gap} - E_D - E_{DA} + E_{coul} \tag{6.4}$$

(E_A = Akzeptor-Bindungsenergie, E_{gap} = Energie der Bandlücke, E_D = Donator-Bindungsenergie, E_{DA} = Donor-Akzeptor-Rekombinationsenergie, E_{coul} = Coulomb-Energie)

Die Bandlückenenergie E_{gap} von ZnO beträgt 3,4 eV. Der Energiewert des Peaks A von 3,306 eV steht für die Donator-Akzeptor-Rekombinationsenergie E_{DA}. Die Donator-Bindungsenergie E_D flacher Donatoren liegt bei $\sim$ 50 meV. Vernachläßigt man die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Donatoren und Akzeptoren erhält man für die N-Akzeptoren eine Akzeptor-Bindungsenergie $E_A \sim 100$ meV. Der Rekombinations-Zyklus im ZnO ist in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt.

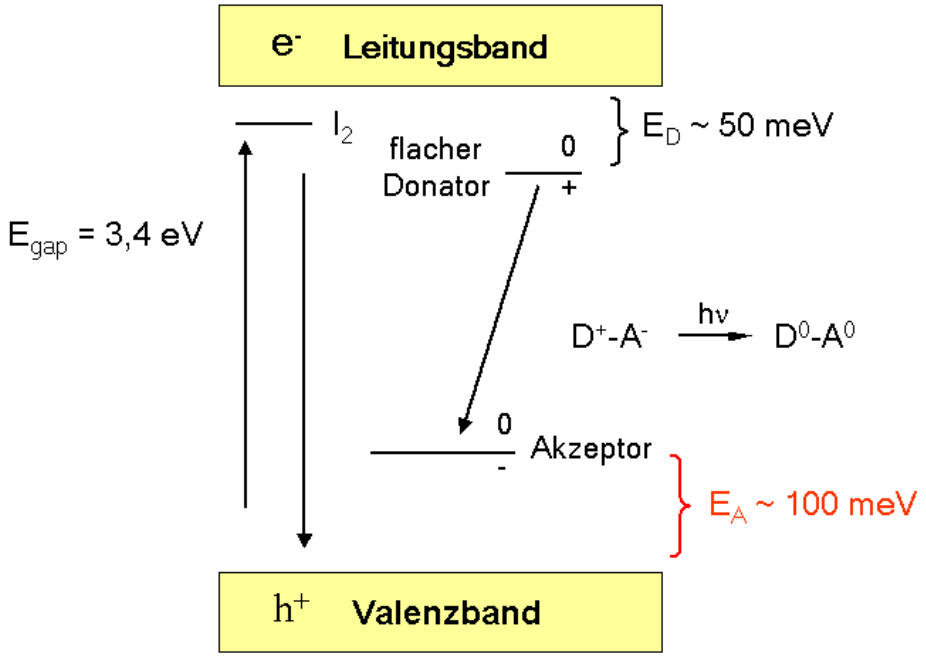


Abbildung 6.9: *Rekombinations-Zyklus in ZnO (schematisch)*

In Abbildung 6.10 ist das PL-Spektrum von Probe 2 (a) neben undotiertem ZnO (b) dargestellt. Im Bereich unterhalb von 2,9 eV zeigt sich nach der Dotierung mit Stickstoff über 300 meV ein breites Emissionsband mit einem Maximum bei 2,45 eV. Das sind typische Eigenschaften von Sauerstofffehlstellen (V_O) [125]. Folglich wird durch die Behandlung mit NH_3 die Sauerstoffkonzentration reduziert.

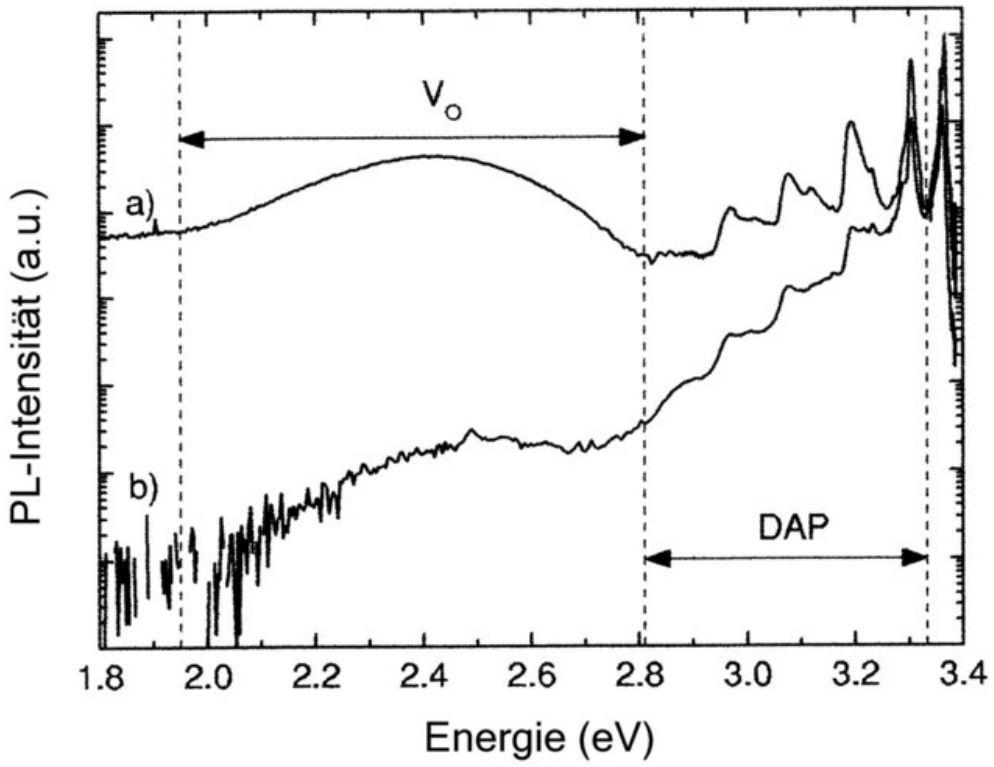


Abbildung 6.10: *PL-Spektrum von N-dotiertem ZnO-Pulver (Probe 2) (a) und undotiertem ZnO-Pulver (b). 4,2K*

Im Bereich zwischen 2,9 und 3,35 eV, dem Bereich der Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination (DAP), sind mehrere Rekombinationen (A, B, C und E) sowie die jeweilige Phononenreplik (LO) zu beobachten (Abbildung 6.11). Dieses Spektrum ist gleichartig zu dem der Probe 1 und dem von Rommeluère et al. [27]. Allerdings sind die verschiedenen Rekombinationen in dieser Probe noch besser aufgelöst. Rommeluère et al. ordnen die A-Bande der Anwesenheit von N-Akzeptoren zu. Auffallend ist, dass die Banden A, B, C und E alle den gleichen Abstand von etwa 110 meV zueinander haben. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass sie einen gemeinsamen Ursprung haben. Außerdem sind 110 meV annähernd die diskutierte Aktivierungsenergie für N-Akzeptoren [27].

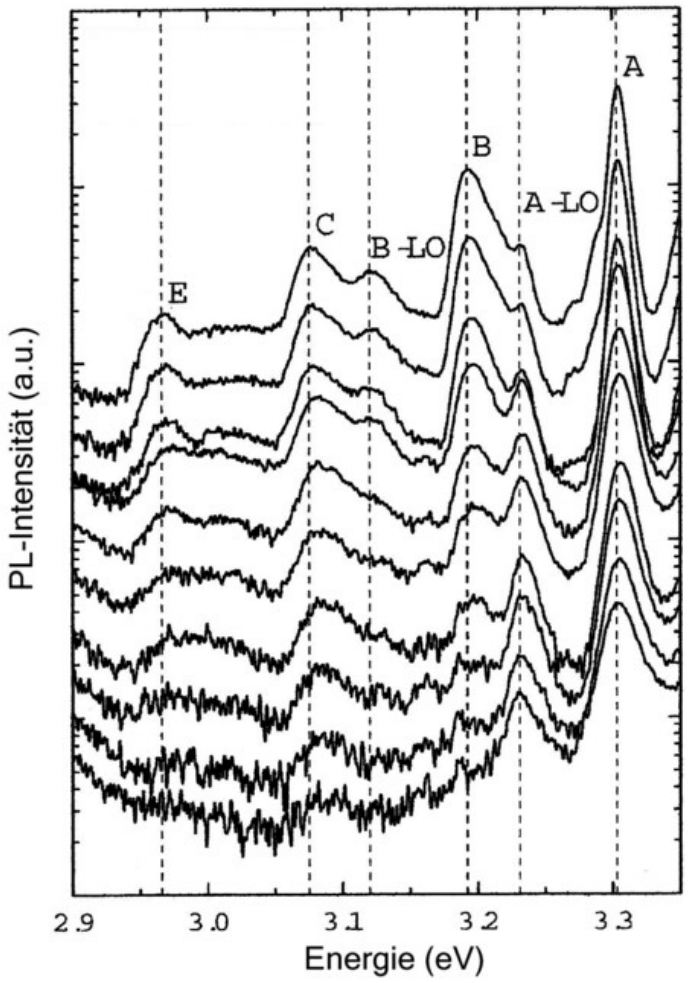


Abbildung 6.11: *Temperaturabhängige PL-Spektren von N-dotiertem ZnO-Pulver (Probe 2). Die Messtemperatur variierte von oben nach unten von 10 bis 100 K. 10 K-Schritte*

Die Spektren in Abbildung 6.11 zeigen ein unterschiedliches Verhalten in der Intensität der A-Bande zu ihrer LO-Replik im Vergleich zur Intensität der B-Bande. Bei Temperaturen oberhalb von 70 K lässt sich nur noch die A-Bande ermitteln, die B-Bande ist nicht mehr zu erkennen. Bande C ist bei dieser Temperatur noch sichtbar, währen die E-Bande gleichermaßen nicht mehr zu identifizieren ist. Das führt zu dem Schluss, dass die Banden A und B nicht dem gleichen Ursprung angehören.

Das belegt auch der Vergleich der unterschiedlich behandelten Proben. Während Bande A bei allen N-dotierten Proben die gleiche Intensität besitzt (Abbildung 6.12(c)), ist die B-Bande bei 3,194 eV stark abhängig von den Reaktionsbedingungen. Sie folgt in ihrem Verlauf den Intensitäten der Z-Bereiche aus den EPR-Messungen der verschiedenen Proben (Abbildung 6.12(a)). Die Z-Zentren werden daher den Defekten zugeordnet, die die B-Bande verursachen.

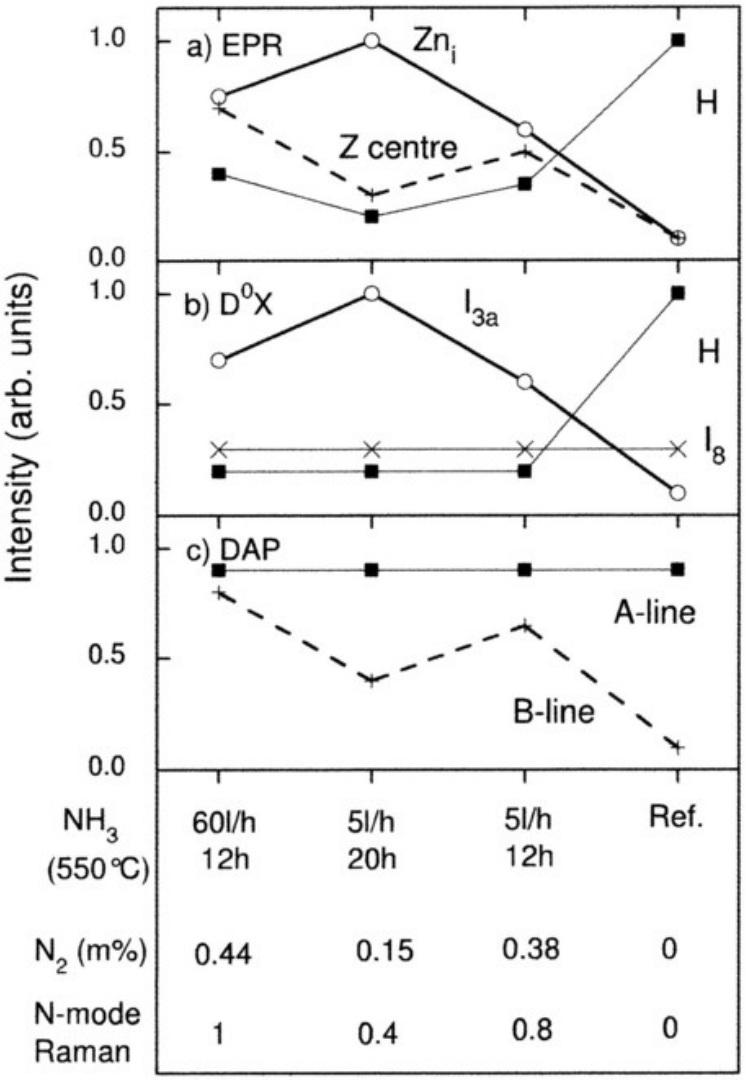


Abbildung 6.12: *Vergleich der EPR- (a) und PL-Signalintensitäten (b und c) der N-dotierten ZnO-Pulver mit unterschiedlichen N-Gehalten*

6.3.3 Raman-Spektroskopie

Alle untersuchten Proben zeigen keine Polarisationsabhängigkeit. Da die Pulverproben aus unterschiedlich angeordneten Kristalliten bestehen und es somit keine definierte Streukonfiguration gibt, erhält man trotz Messung mit verschiedenen Polarisationen die gleichen Ergebnisse. In Abbildung 6.13 sind die Raman-Spektren von undotiertem ZnO (a) und den Proben 2 bis 4 (b-d) dargestellt. Der dominierende Peak im Spektrum des undotierten ZnO (Abbildung 6.13(a)) liegt bei einer Frequenz von 436 bis 438 cm^{-1} (E_2(high)). Die breite Bande bei ca. 400 cm^{-1} setzt sich aus den Schwingungen der beiden transversen optischen Phononen (TO) zusammen. Die LO-Phononen sind nur schwach zu sehen. Die mit (*) gekennzeichneten Peaks sind Strukturen 2.Ordnung. Der Peak bei ca. 330 cm^{-1} ist auch in den dotierten Proben zu sehen, während die TO-Schwingungen dort nicht erkennbar sind. Die Spektren der dotierten

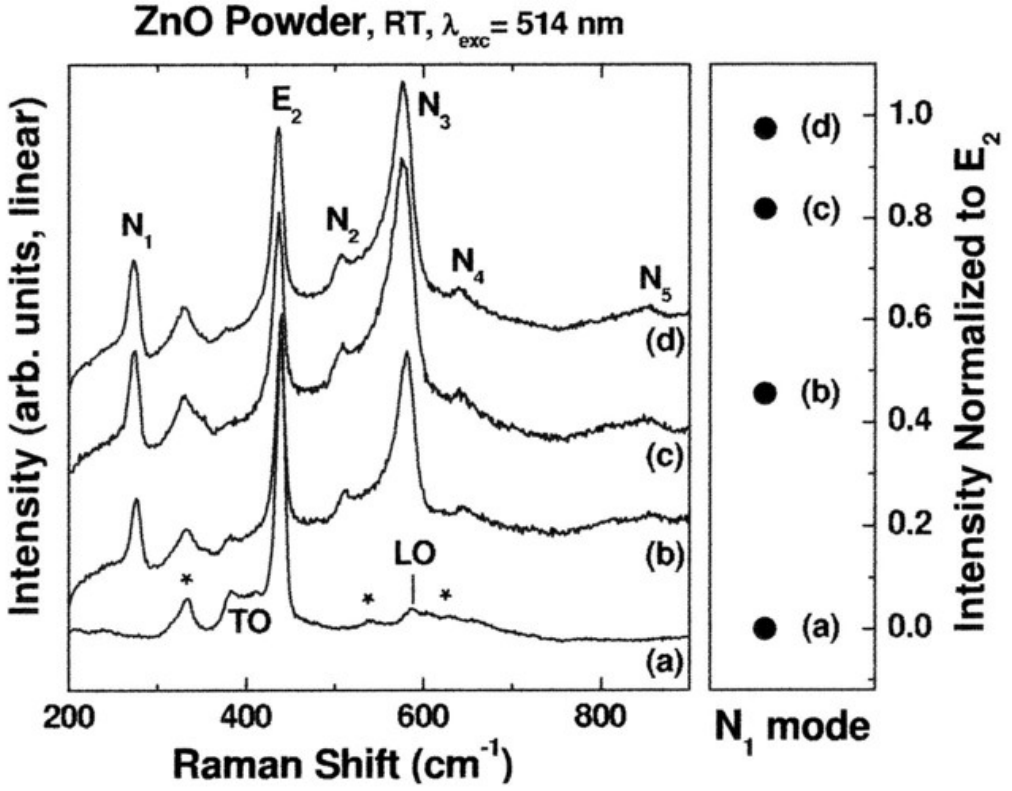


Abbildung 6.13: *links: Raman-Spektren von undotierten (a) sowie N-dotierten ZnO-Pulvern mit unterschiedlichen N-Gehalten (b - Probe 2, c - Probe 3, d - Probe 4); rechts: Intensität des N_1-Peaks der verschiedenen Proben*

Proben zeigen jeweils fünf Peaks, die mit N_1-N_5 bezeichnet sind. Sie liegen bei etwa 275, 510, 582, 643 und 856 cm^{-1} und charakterisieren die Aufnahme von Stickstoff in ZnO, wie auch Reuss et al. [126] und Xing et al. [127] beschreiben. Vergleicht man z.B. die Intensität des N_1-Peaks bei 275 cm^{-1} (Abbildung 6.13(rechts)) mit dem Stickstoffgehalt der dotierten Proben, so beoachtet man einen Zusammenhang zwischen höherem Stickstoff-Gehalt und größerem Peak. Bei den Proben 3 und 4 (Abbildung 6.13c und 6.13d) mit höheren Stickstoffgehalten treten deutlich intensivere N_1-Peaks auf. Die Intensitäten der Peaks N_2-N_5 folgen gleichermaßen den Stickstoffgehalten der Proben.
Die Intensitäten der Raman-Schwingungen stehen in direktem Zusammenhang zu den Stickstoffgehalten der dotierten ZnO-Pulver. Auch die Intensitäten der Z-Zentren aus den EPR-Messungen weisen eine ähnliche Abhängigkeit zum Stickstoff-Einbau auf (siehe Abbildung 6.12).
Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass ein Stickstoffatom Teil der atomaren Struktur der Z-Zentren ist. Diese komplexen Strukturen, in denen ein Zinkatom auf einem Zwischengitterplatz und ein Stickstoffatom auf einem Sauerstoffplatz sitzt (Zn_i-N_O), scheinen eine bedeutende Rolle im Mechanismus von Stickstoff-dotiertem ZnO zu spielen.

6.4 Untersuchungen an Stickstoff-dotiertem Vanadiumdioxid

6.4.1 Verhalten der Stickstoff-dotierten Vanadiumdioxide in sauerstofffreier Atmosphäre

Das Stickstoff-dotierte Vanadiumdioxid $V(O,N)_2(B)$ wurde mittels Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) in Stickstoffatmosphäre untersucht.
In der DTA-Kurve einer $V(O,N)_2(B)$-Probe in sauerstofffreier Atmosphäre ist ein exothermer Effekt bei ∼470 °C zu erkennen (Abbildung 6.14). Dieser Effekt tritt bei den untersuchten Proben zwischen 460 °C und 485 °C auf. Ein exothermer Masseverlust deutet auf eine Zersetzung des $V(O,N)_2(B)$ hin.
Eine Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von den Stickstoffgehalten der $V(O,N)_2(B)$-Proben lässt sich nicht feststellen.

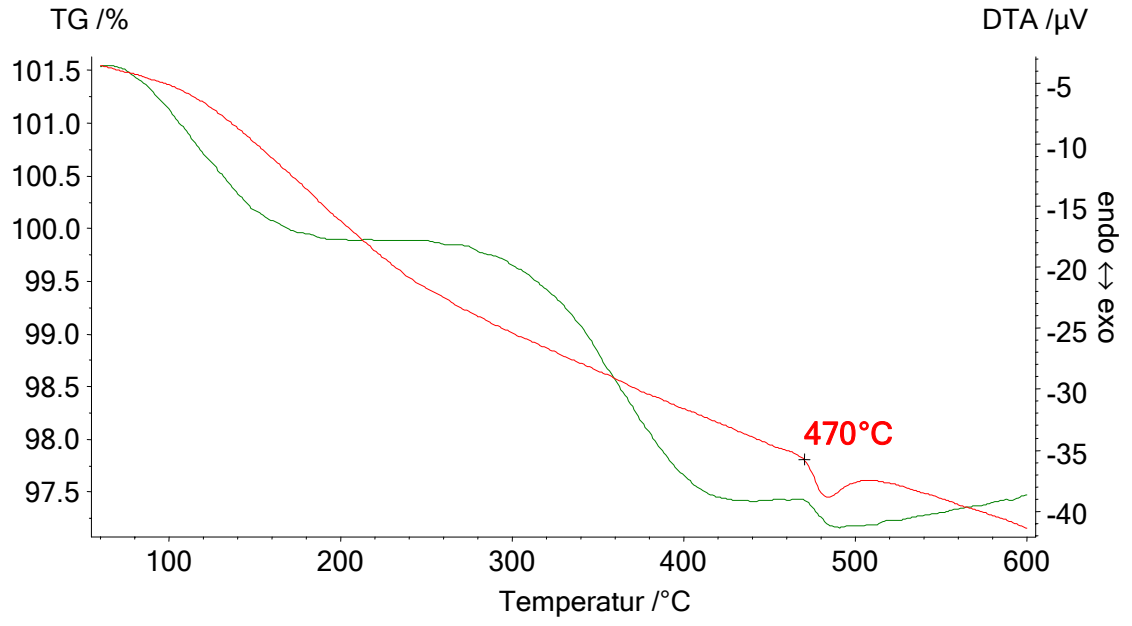


Abbildung 6.14: *DTA- und TG-Kurve von $V(O,N)_2(B)$ bis 600 °C. DTA (rot); TG (grün); Heizrate: 10 K/min*

Mittels Simultaner Thermischer Analyse mit gekoppelter Massenspektrometrie (STA-MS) wurden die beim Erhitzen von $V(O,N)_2(B)$ freigesetzten Stoffe direkt charakterisiert [128]. In Abbildung 6.15 ist zu beobachten, dass bei ∼250 °C neben Wasser Ammoniak freigesetzt wurde, was auf röntgenamorphe Ammoniumverbindungen hinweist. Bei ∼460 °C wurden Stickoxide detektiert, die aus dem in die Struktur eingebauten Stickstoff resultieren. In der DTA-Kurve tritt wiederum eine exothermer Umwandlung bei ∼460 °C auf.

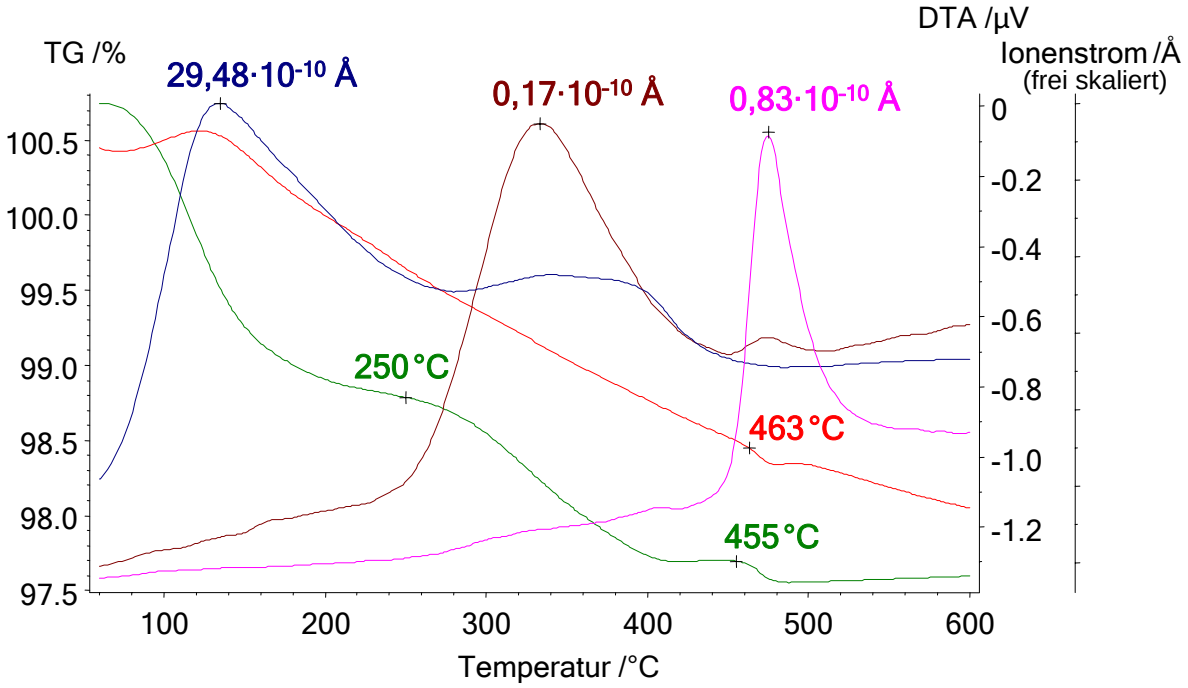


Abbildung 6.15: *STA-MS von $V(O,N)_2(B)$. DTA (rot); TG (grün); H_2O MS18 (blau); NH_3 MS15 (braun); NO, NO_2 MS30 (pink); Heizrate: 10 K/min*

Das Ergebnis der Hochtemperatur-Pulverröntgenbeugung (Stoe Stadi-P; MoK_{α_1}-Strahlung) an $V(O,N)_2(B)$ unter Argonatmosphäre ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Bei ∼460 °C wird die Rutilphase gebildet. Der Ausbau von Stickstoff, der bei dieser Temperatur festgestellt wurde, hängt demnach direkt mit der Phasenumwandlung von der monoklinen $V(O,N)_2(B)$-Phase in die Rutilphase zusammen. Das beobachtete exotherme Ereignis ergibt sich daher aus der Phasenumwandlung von $V(O,N)_2(B)$ zur Rutilphase (endotherm) und aus der Freisetzung von Stickstoff (exotherm).

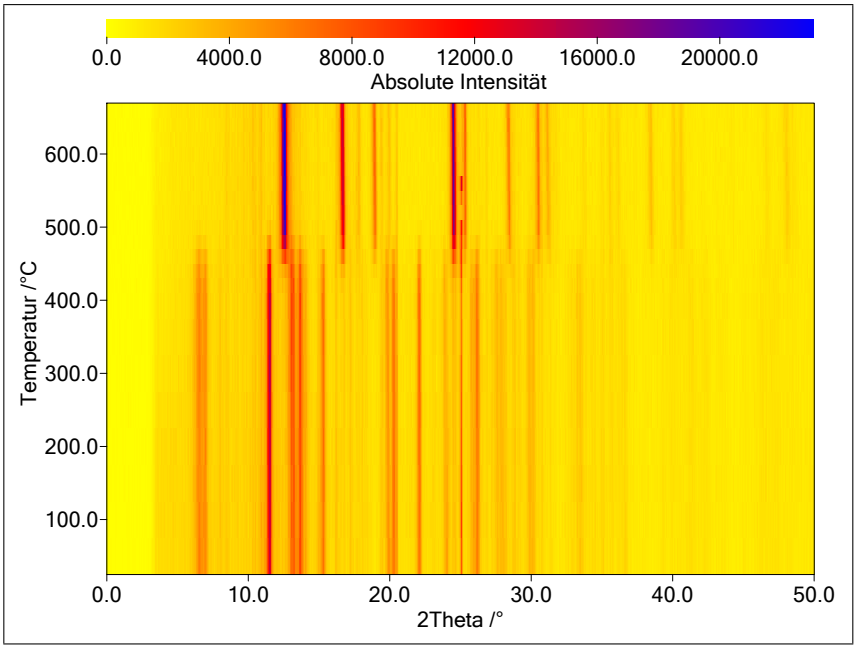


Abbildung 6.16: *HT-XRD von V(O,N)$_2$(B). $\Delta T = 20$ K*

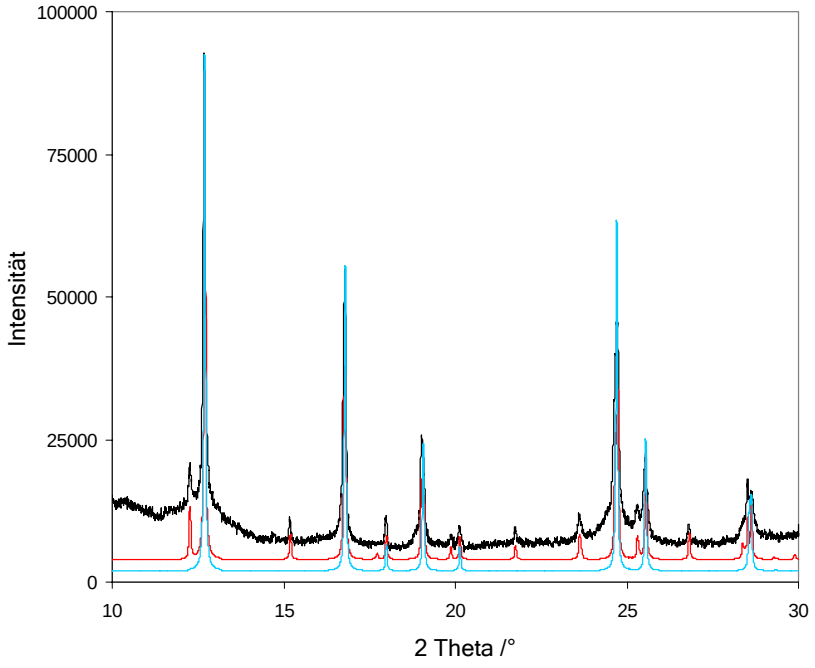


Abbildung 6.17: *Pulver-Röntgenbeugungsdiffraktogramm (Synchrotronstrahlung) von V(O,N)$_2$(M1) (Probe 3). Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarz); monokline Rutilstruktur (rot); tetragonale Rutilstruktur (blau)*

Aufgrund der nur geringen Unterschiede in den Strukturparametern der monoklinen und der tetragonalen Rutilstruktur des VO_2 ist eine genaue Charakterisierung mittels Labor-Pulverröntgenbeugung schwierig. Untersuchungen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung (HASYLAB; NiK_{α_1}-Strahlung) führen zu einer exakten Charakterisierung der nach dem Abkühlen vorliegenden Rutilphase (Abbildung 6.17).
Das Ergebnis zeigt, dass es sich hierbei um die monokline Tieftemperaturphase $V(O,N)_2$(M1) handelt. Eine Verfeinerung erfolgte mit der Rietveld-Methode (Abbildung 6.18). $V(O,N)_2$(M1) kristallisiert in einer monoklinen Kristallstruktur mit den Gitterparametern a = 575,50(4) pm, b = 452,77(6) pm, c = 538,36(6) pm und β = 122,577(6)° in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In Tabelle 6.5 sind weitere Angaben der Strukturverfeinerung wiedergegeben.

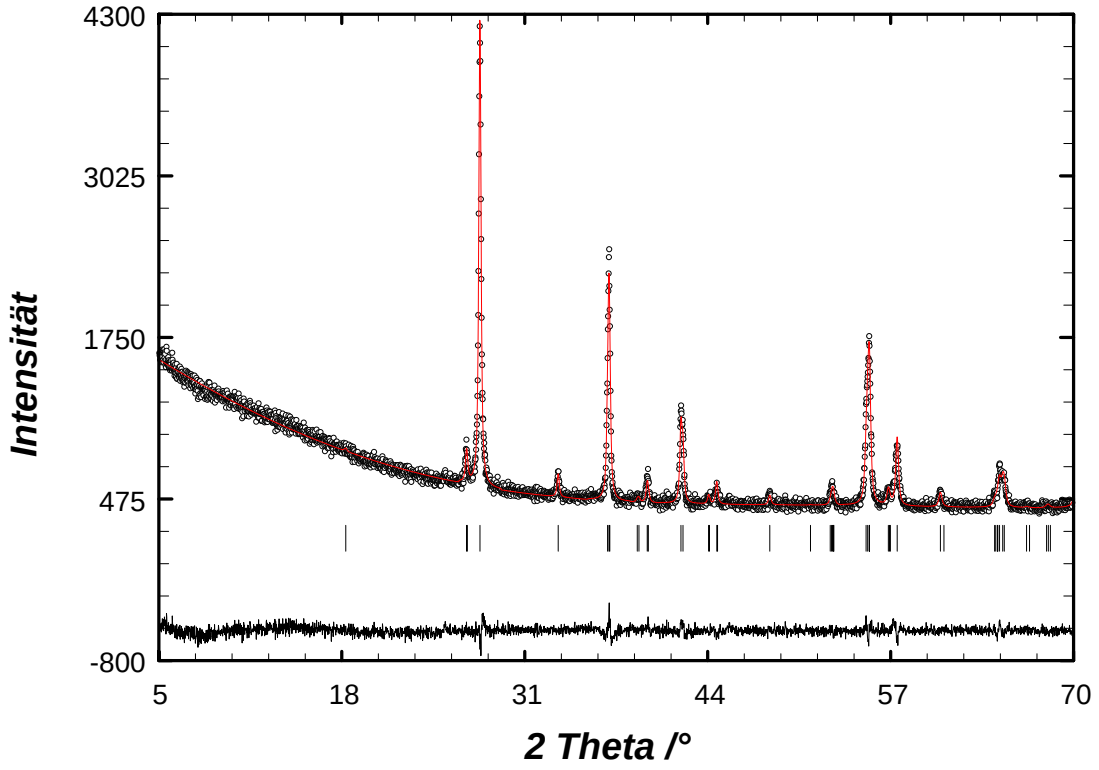


Abbildung 6.18: *Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $V(O,N)_2$(M1). Experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)*

Tabelle 6.5: *Strukturparameter und ausgewählte Daten der Strukturverfeinerung von V(O,N)$_2$(M1)*

Formel	$V(O,N)_2(M1)$
Masse	82,938 g·mol^{-1}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 575,50(4)$ pm
	$b = 452,77(6)$ pm
	$c = 538,36(6)$ pm
	$\beta = 122,577(6)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 118,21(2) \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 4,660$ g·cm^{-3}
R_{wp}	0,049
R_{Bragg}	0,029
R_{exp}	0,043
S	1,17

Der Stickstoffanteil in der entstandenen Tieftemperaturphase V(O,N)$_2$(M1) ist mit ∼0,1 Masse-% sehr gering. Daher sind die Gitterparameter nahezu identisch zum undotierten VO_2(M1) von Rogers [76].

Da in sauerstofffreier Atmosphäre der Stickstoffverlust nicht durch Sauerstoffeinbau nach der Defektgleichung (2.1) (Seite 15) ausgeglichen werden kann, muss sich bei der Umwandlung von V(O,N)$_2$(B) zu V(O,N)$_2$(M1) eine sauerstoffärmere VO_2-Phase bilden. Damit würde sich die beobachtete Masseabnahme in der TG-Kurve erklären (vgl. Abbildung 6.15). Nach Oppermann et al. existieren für VO_2(M1) und VO_2(R) solche sauerstoffarmen Phasen [129]. Deren Übergangstemperaturen liegen unter 68 °C, was auch bei den hier untersuchten Proben der Fall ist.

Beim Phasenübergang der dargestellten Tief- in die Hochtemperaturphase, mit dem ein Halbleiter-Metall-Übergang einhergeht, ist eine endotherme Umwandlung in der DTA-Kurve zu beobachten (Abbildung 6.19). Bei ∼64 °C geht das monokline $V(O,N)_2$(M1) in das tetragonale $V(O,N)_2$(R) über. In der Abkühlkurve ist die exotherme Rückbildung der Tieftemperaturphase leicht verzögert bei ∼63 °C sichtbar.

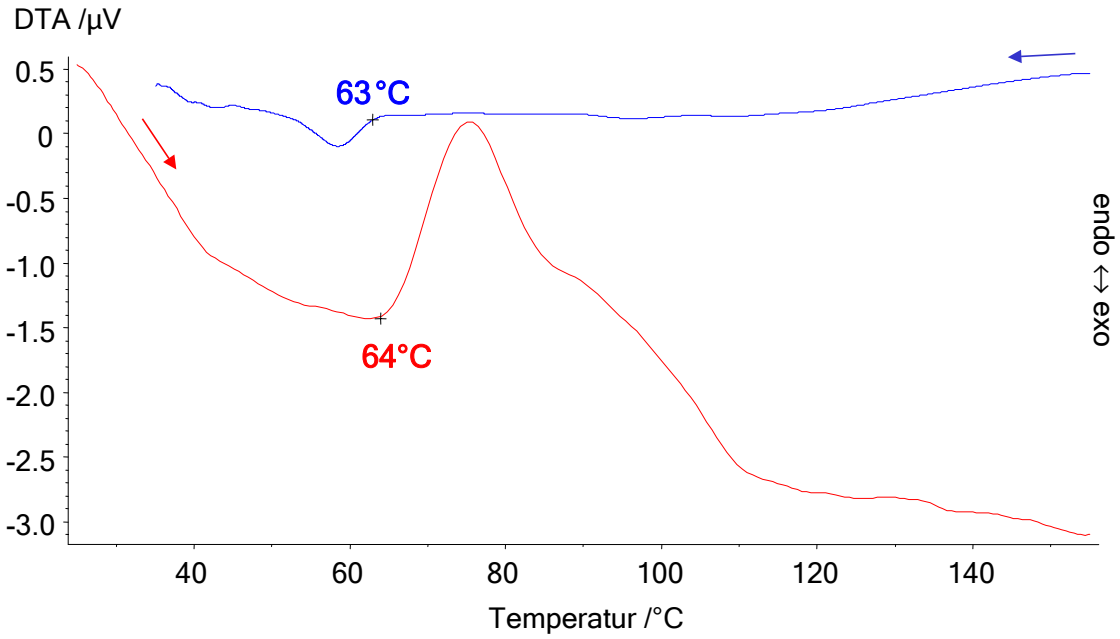


Abbildung 6.19: *DTA-Kurve von $V(O,N)_2$(M1) an Luft (Probe 6). Aufheizkurve (rot); Abkühlkurve (blau); Heizrate: 10 K/min*

Eine Verringerung der Gitterparameter als Beleg für das Sauerstoffdefizit der $V(O,N)_2$(M1)-Proben konnte nicht belegt werden.

Aus den zusammengetragenen Ergebnissen lässt sich der Reaktionsverlauf in sauerstofffreier Atmosphäre wie folgt beschreiben: Beim Erhitzen von $V(O,N)_2$(B) wird bei ∼460 °C die tetragonale Rutilphase $V(O,N)_2$(R) gebildet. Diese geht bei ∼64 °C in die monokline Tieftemperaturphase $V(O,N)_2$(M1) über.

6.4.2 Verhalten der Stickstoff-dotierten Vanadiumdioxide an Luft

Die Stickstoff-dotierten Vanadiumdioxide $V(O,N)_2$(B) und $V(O,N)_2$(M1) wurden mittels Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) unter Sauerstoffeinfluss untersucht. $V(O,N)_2$(B) wurde bei ~340 °C zu V_2O_5 oxidiert, bevor sich die Rutilphase bilden konnte. In Abbildung 6.20 wird die Oxidationsreaktion in einem exothermen Masseanstieg deutlich. Bei ~660 °C schmilzt das Oxid und zeigt beim Abkühlen die typische Hysterese in einer verzögerten Kristallisation.

Ein höherer N-Gehalt in $V(O,N)_2$(B) führt zu einer erhöhten Oxidationstemperatur, wie die Grafik in Abbildung 6.21 veranschaulicht.

$V(O,N)_2$(M1) zeigt ein ähnliches Verhalten an Luft wie $V(O,N)_2$(B). Nach Bildung der Hochtemperaturphase $V(O,N)_2$(R) kommt es bei ~420 °C zur Oxidation und Bildung von V_2O_5 (Abbildung 6.22).

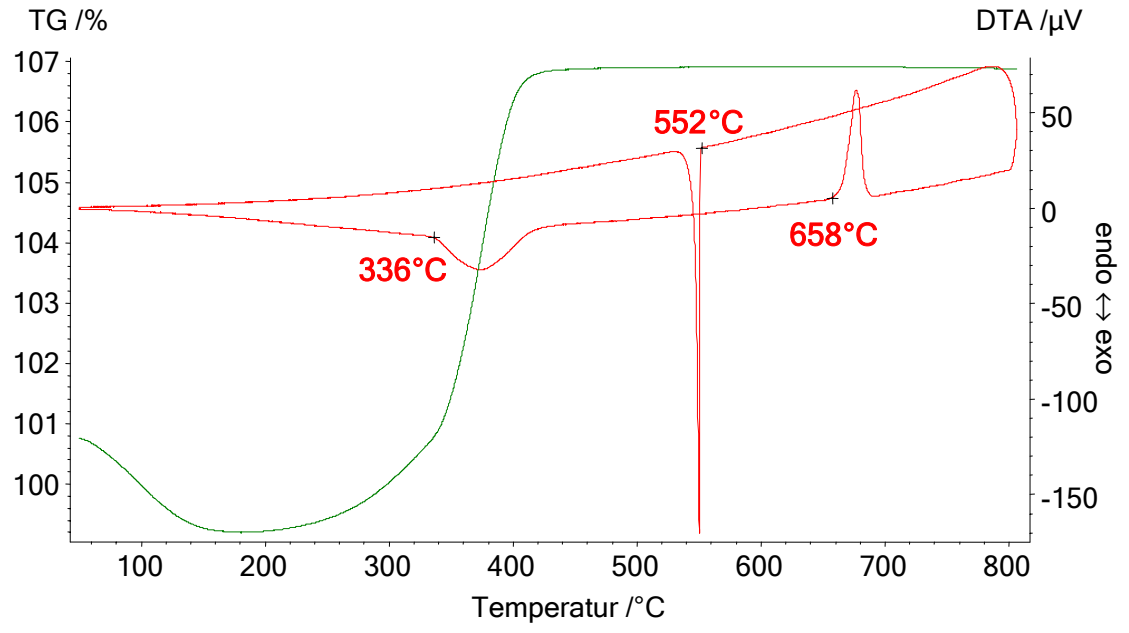


Abbildung 6.20: *DTA- und TG-Kurve von $V(O,N)_2$(B) an Luft (Probe 9). DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); Heizrate: 10 K/min*

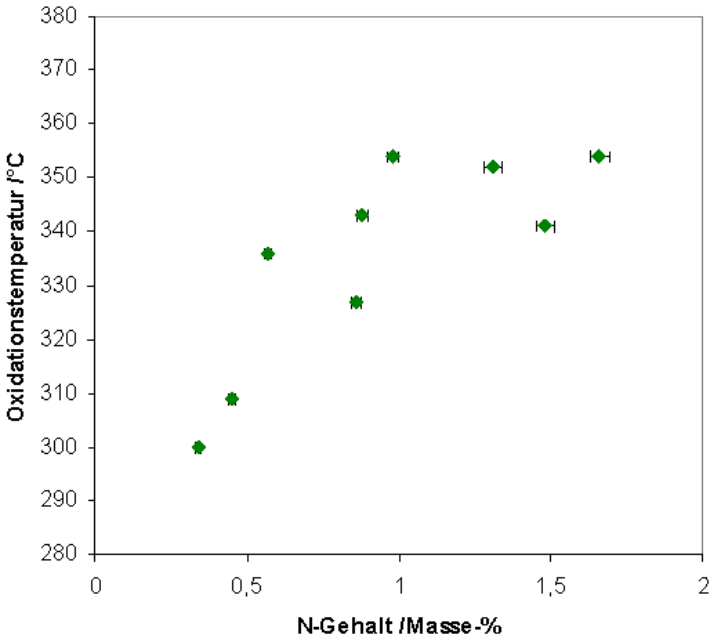


Abbildung 6.21: *Oxidationstemperatur von $V(O,N)_2(B)$ in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt*

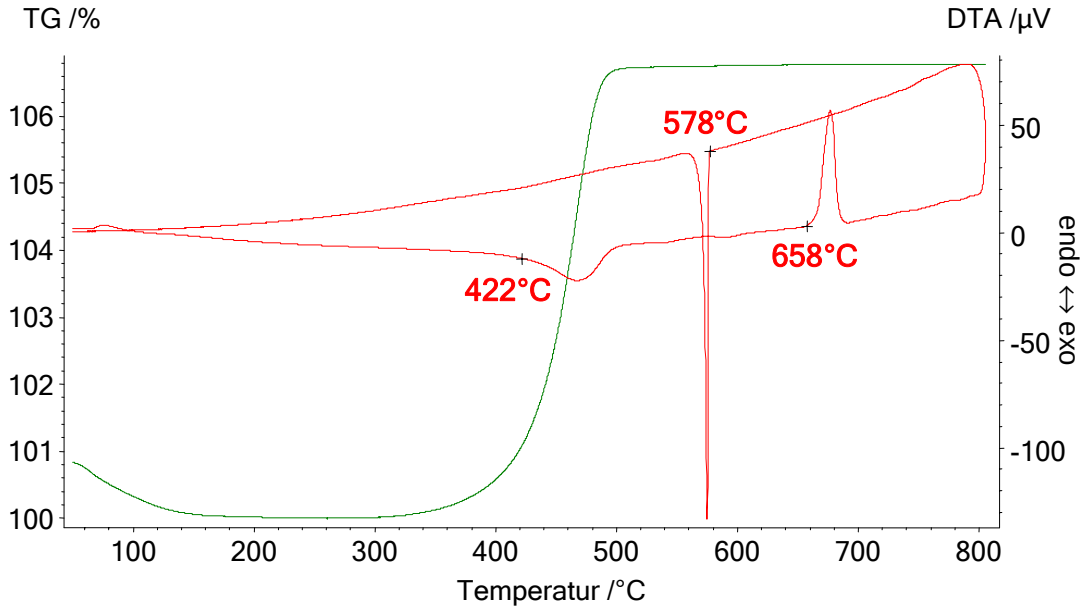


Abbildung 6.22: *DTA- und TG-Kurve von $V(O,N)_2(M1)$ an Luft (Probe 9). DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); Heizrate: 10 K/min*

Ausgehend von kommerziellem VO_2(M1) erfolgt eine Oxidation erst bei ∼605 °C (Abbildung 6.23). Desweiteren ist in den DTA-Kurven von $V(O,N)_2$(M1) sowie von kommerziellem VO_2(M1) bei ∼80 °C jeweils ein endothermes Ereignis zu beobachten. Wie auch der parallel dazu auftretende Masseverlust ist dieser Effekt charakteristisch für die Abgabe von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser. Auch in der TG-Kurve von $V(O,N)_2$(B) tritt bei ∼80 °C ein Masseverlust, bedingt durch die Freisetzung von Oberflächenwasser auf. Allerdings ist der Effekt in der DTA-Kurve nicht deutlich sichtbar.

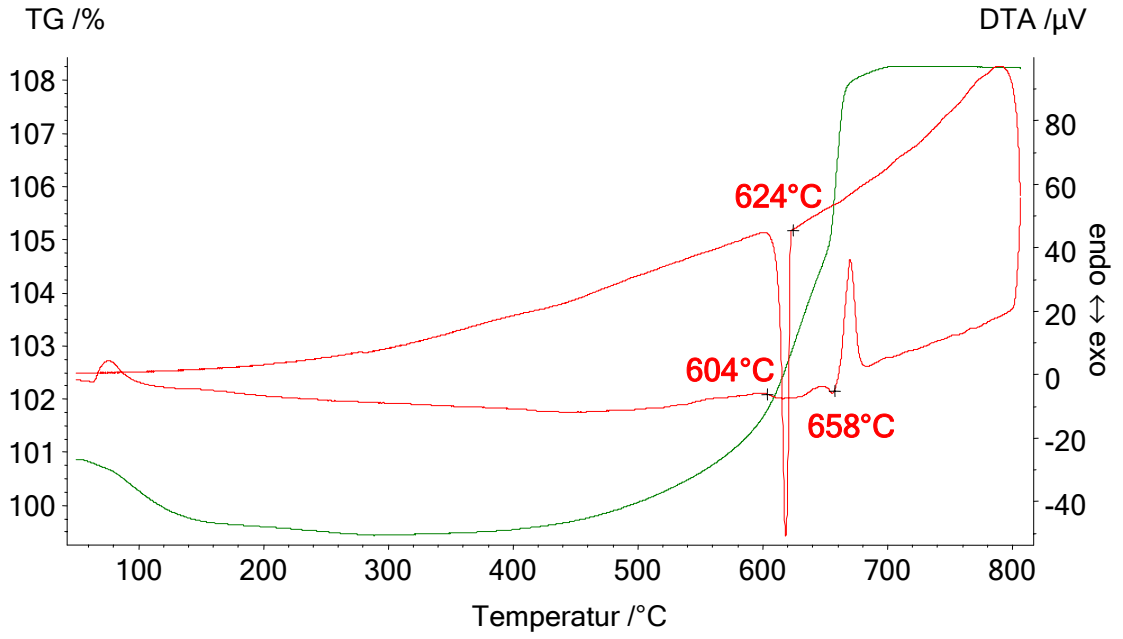


Abbildung 6.23: *DTA- und TG-Kurve von kommerziellem VO_2(M1) an Luft. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); Heizrate: 10 K/min*

Die voneinander abweichenden Oxidationstemperaturen der Vanadiumdioxidphasen $V(O,N)_2$(B), $V(O,N)_2$(M1) und VO_2(M1) lassen sich anhand ihrer Stabilität erklären. $V(O,N)_2$(B) als metastabile Verbindung wird schon bei tieferen Temperaturen oxidiert als die Rutilphasen. Die Darstellung von $V(O,N)_2$(M1) aus $V(O,N)_2$(B) unter Schutzgas und das daraus resultierende Sauerstoffdefizit (s.o.) kann eine Erklärung für das reaktivere Verhalten unter oxidierenden Bedingungen im Vergleich zu kommerziellem VO_2(M1) sein.

Abbildung 6.24 gibt einen Überblick über die hier untersuchten Reaktionen der N-dotierten sowie undotierten Vanadiumdioxidmodifikationen an Luft und in Stickstoffatmosphäre.

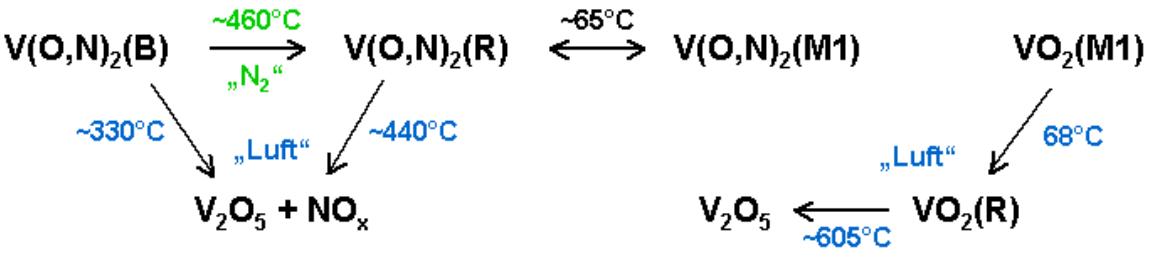
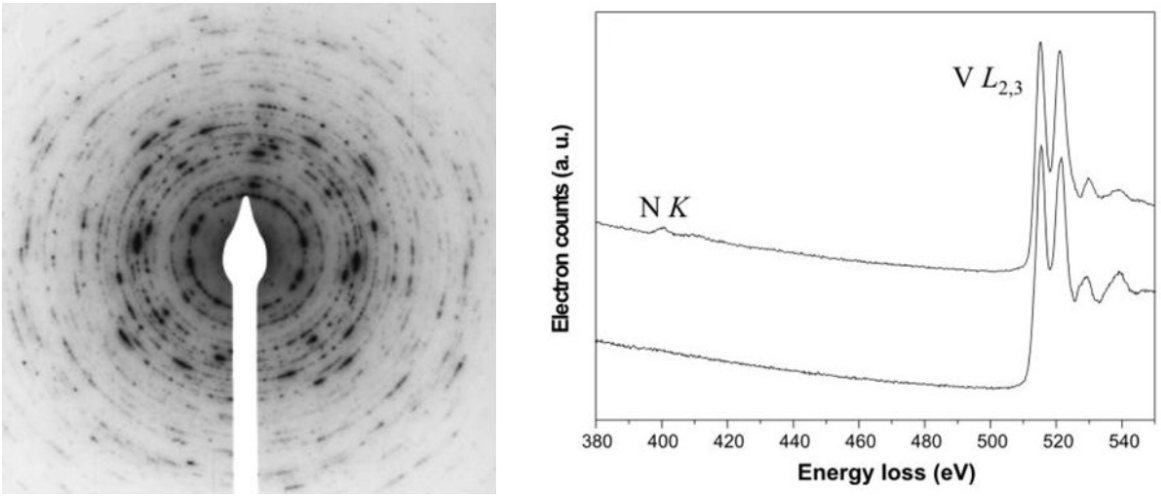


Abbildung 6.24: *Überblick über die Reaktionen von N-dotiertem und undotiertem VO_2. Schematische Darstellung [130]*

6.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie mit integrierter Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Die Strukturen von $V(O,N)_2$(B) und $V(O,N)_2$(M1) sowie deren Stickstoffgehalte wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht.

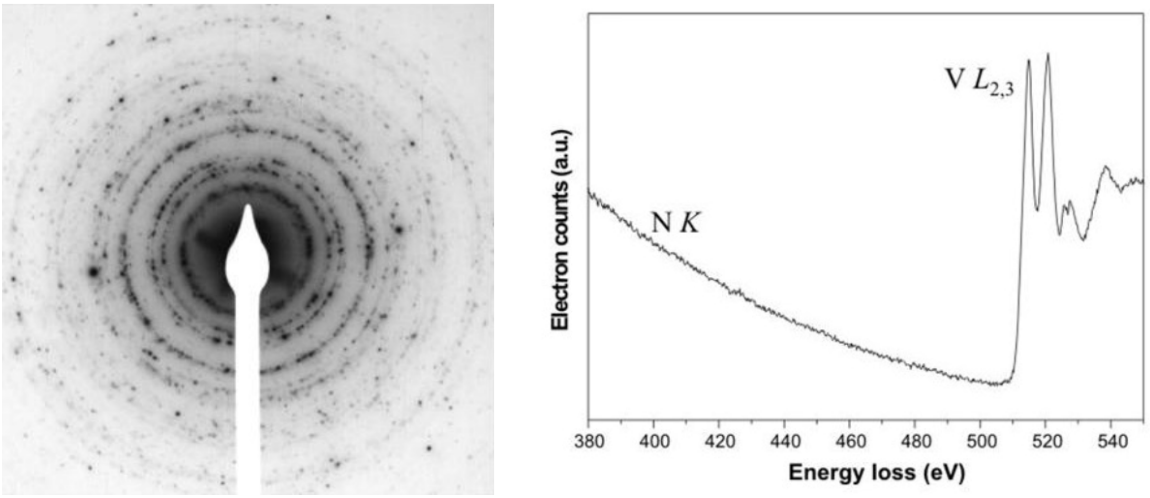
Ein typisches Elektronenbeugungsmuster von $V(O,N)_2$(B) ist in Abbildung 6.25a zu sehen. Die gemessenen Gitterparameter sind mit denen von VO_2(B) [77] vergleichbar. Aus den EEL-Spektren der $V(O,N)_2$(B)-Probe ist ersichtlich, dass der eingebaute Stickstoff nicht homogen verteilt ist (Abbildung 6.25b). In verschiedenen Bereichen des $V(O,N)_2$(B)-Pulvers ist die K-Linie des Stickstoffs von unterschiedlich starker Intensität. Die Quantitative Analyse der Spektren ergibt einen Stickstoffgehalt von 0% bis 6%.



(a) Elektronenbeugungsbild (b) EEL-Spektren

Abbildung 6.25: *Elektronenbeugungsbild (a) und EEL-Spektren verschiedener Bereiche (b) von $V(O,N)_2$(B)*

In Abbildung 6.26a ist das Beugungsmuster von $V(O,N)_2$(M1) mit monokliner Rutilstruktur dargestellt, welches mit der Struktur des VO_2(M1) übereinstimmt. Aufgrund der Darstellung des $V(O,N)_2$(M1) aus $V(O,N)_2$(B) durch Erhitzen ist die Stickstoffkonzentration in dieser Probe sehr gering, wie auch schon vorherige Untersuchungen ergaben (Abbildung 6.26b).



(a) Elektronenbeugungsbild (b) EEL-Spektrum

Abbildung 6.26: *Elektronenbeugungsbild (a) und EEL-Spektrum (b) von $V(O,N)_2$(M1)*

7 Zusammenfassung

Zur Darstellung von N-dotiertem Zinkoxid wurde ZnO der Fa. Merck (ZnO$> 99\%$) bei verschiedenen Bedingungen mit überströmendem NH_3-Gas zur Reaktion gebracht.
Die durchgeführten Experimente führten zu Stickstoffgehalten in ZnO von $\sim$0,1-0,4 Masse-%. Der Versuch, mit einer höhere Flussrate an Ammoniak den Stickstoffeinbau zu steigern, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Eine längere Reaktionszeit resultierte in einem Rückgang des N-Gehalts in den Proben.
Die Pulverproben des ZnO wurden mittels EPR-, Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie untersucht. Im EPR-Spektrum einer bei 650 °C unter Ammoniakatmosphäre getemperten ZnO-Probe wurden Resonanzschwingungen von N-Akzeptoren beobachtet. Dagegen ergaben Messungen der bei 550 °C getemperten ZnO-Proben keinen Hinweis auf N-Akzeptoren.
Resonanzschwingungen mit g-Werten von $g_{\parallel} = 2,02$ und $g_{\perp} = 2,006$ wurden gemessen. Ausgehend von diesen Werten konnte ein Defektmodell aufgestellt werden, in dem ein Zn-Teilchen auf einem Zwischengitterplatz paarweise mit einem N-Teilchen auf einem Sauerstoffplatz auftritt (Zn_i-N_O).
In den PL-Spektren aller Proben war bei etwa 3,306 eV ein Peak zu beobachten, welcher der Donator-Akzeptor-Rekombination zwischen den flachen Donatoren und den N-Akzeptoren zugeordnet werden konnte. Weitere Rekombinationen waren sichtbar, die sich in Abhängigkeit von der Messtemperatur anders verhielten als der Peak der Donator-Akzeptor-Rekombination. Sie wurden den Defekten, die auf der Bildung der Zn_i-N_O-Zentren beruhen, zugeschrieben. Aus den PL-Messungen konnte für die N-Akzeptoren eine Akzeptor-Bindungsenergie von $E_A \sim 100$ meV abgeschätzt werden.
Raman-Messungen bestätigten die Bildung der Zn_i-N_O-Zentren. Desweiteren stehen die Intensitäten der Raman-Schwingungen in direktem Zusammenhang zu den Stickstoffgehalten der Stickstoff-dotierten Zinkoxidpulver.
Die Untersuchung der Leitfähigkeit zur Feststellung von p-Leitung war mit den dargestellten

Pulverproben nicht möglich. Der Versuch, ZnO-Einkristalle auf die in dieser Arbeit beschriebene Weise mit Stickstoff zu dotieren, führte nicht zu vergleichbaren Ergebnissen.

Stickstoff-dotiertes Vanadiumdioxid wurde durch Ammonolyse von Ammoniumvanadat NH_4VO_3 (Fa. Alfa Aesar, 99%) erhalten. Um eine zu starke Reduktion bis zu V_2O_3 zu verhindern, wurde die Reaktion unter NH_3/H_2O-Atmosphäre durchgeführt. So erhielt man zwischen 300-350 °C und bei Reaktionszeiten von 9 bis 12 Stunden monoklines $V(O,N)_2$(B). Die technisch relevante Rutilphase wurde durch Erhitzen des $V(O,N)_2$(B) unter Stickstoff-Atmosphäre bei ∼460 °C erhalten. Die so gebildete tetragonale Rutilphase $V(O,N)_2$(R) ging beim Abkühlen in die monokline Rutilphase $V(O,N)_2$(M1) über.
Während der Stickstoff-Gehalt in $V(O,N)_2$(B) zwischen ∼0,4 und ∼1,9 Masse-% lag, führte die Umwandlung mit Bildung der Rutilphase zu einem Stickstoffverlust. Die Rutilphase $V(O,N)_2$(M1) enthielt nur noch geringe Mengen Stickstoff von ∼0,1 Masse-%.
Aufgrund dieses geringen Stickstoffgehalts in der Rutilstruktur des VO_2 war eine befriedigende Untersuchung der Umwandlungstemperatur des Halbleiter-Metall-Übergangs in Abhängigkeit vom eingebauten Stickstoff nicht möglich.
Allerdings führte der hier angewandte Darstellungsweg zu einem Sauerstoffdefizit in $V(O,N)_2$(M1). Durch das Erhitzen der $V(O,N)_2$(B)-Proben in sauerstofffreier Atmosphäre wurde der eingebaute Stickstoff wieder freigesetzt. Ein neuerlicher Einbau von Sauerstoff wurde jedoch unter der vorliegenden sauerstofffreien Atmosphäre verhindert. In der auf diesem Weg erhaltenen monoklinen Rutilphase tritt ein Phasenübergang zur tetragonalen Rutilphase bei ∼64 °C ein. Die Verringerung der Phasenübergangstemperatur ist typisch für sauerstoffarme Phasen.

Mit der erfolgreichen Stickstoff-Dotierung der ZnO-Pulver sowie dem Vorhandensein von N-Akzeptoren neben Zink auf Zwischengitterplätzen ist ein Schritt zur gezielten Optimierung der Eigenschaften im ZnO getan. Der Erfolg macht die Erzeugung von p-Leitung in ZnO auf diesem Weg vorstellbar. Das größte Interesse sollte nun auf der N-Dotierung von ZnO-Einkristallen liegen.
Auch wenn die Stickstoff-Dotierung der Rutilphase des VO_2 nicht zu auswertbaren Ergebnissen geführt hat, ist mit dem Sauerstoffdefizit in der monoklinen Rutilphase ein interessantes Phänomen aufgetaucht. Vor allem aber, weil in dem Zusammenhang eine Verringerung der Phasenumwandlungstemperatur des Halbleiter-Metall-Übergangs beobachtet werden konnte. Ob die Erzeugung eines größeren Sauerstoffdefizits in VO_2 möglich ist und sich so eine deutliche Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur herbeiführen lässt, bleibt offen.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

2.1 Farbverhalten von Neodym- und Holmiumhydroxid bei Tages- bzw. Glühlampenlicht . . . 7
2.2 Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $La(OH)_3$ . . . 8
2.3 Polyederverknüpfung in $La(OH)_3$ entlang der c-Achse . . . 9
2.4 Existenzbereich der Ln_2O_3-Modifikationen . . . 10
2.5 Ausschnitte aus der trigonalen Kristallstruktur von La_2O_3 . . . 11
2.6 Ausschnitte aus der monoklinen Kristallstruktur von Sm_2O_3 . . . 11
2.7 Ausschnitte aus der kubischen Kristallstruktur von Sm_2O_3 . . . 12
2.8 Ausschnitte aus der hexagonalen Kristallstruktur von ZnO . . . 16
2.9 Zustandsdiagramm des Systems Vanadium-Sauerstoff. Koexistenzdruck als Funktion der Temperatur [72] . . . 18
2.10 Ausschnitte aus der tetragonalen Rutilphase von VO_2(R) . . . 19
2.11 Ausschnitte aus der monoklinen Rutilphase von VO_2(M1) . . . 20
2.12 V-Atomlagen entlang der a-Achse in VO_2(M1) . . . 20
2.13 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands in VO_2(Rutil) [35] . . . 21
2.14 Temperaturabhängigkeit der IR-Transmission in VO_2(Rutil) [35] . . . 21
2.15 Elementarzelle von monoklinem VO_2(B) . . . 22
2.16 Polyederverknüpfung in VO_2(B) . . . 22
2.17 Strukturverwandtschaft zwischen V_2O_5, V_6O_{13} und VO_2(B). Scherstrukturen mit idealisierten VO_6-Oktaedern in der a-b-Ebene von V_2O_5 [72] . . . 23
2.18 Darstellung einer DTA-Kurve . . . 26
2.19 TG- und DTG-Kurve . . . 26
2.20 Reflexion einer Röntgenwelle an einer Netzebenenschar . . . 28
2.21 Beugungskegel einer Pulver-Röntgenaufnahme . . . 29
2.22 Röntgenographische Aufnahmemethoden . . . 30

3.1 Thermowaagen für DTA/TG . . . 37
3.2 Geräte zur Heißgasextraktion . . . 39
3.3 Rasterelektronenmikroskop vom Typ Hitachi S-2700 . . . 40
3.4 Skizze der Apparatur zur Messung der katalytischen Aktivität . . . 42

4.1 DTA/TG von $La(OH)_3$. DTA-Kurve (rot); TG-Kurve (grün); Heizrate: 5 K/min 52
4.2 Dreidimensionale Darstellung der TG-FTIR-Untersuchung einer kommerziellen Lanthanhydroxid-Probe . . . 53
4.3 Volumenzunahme während der Hydratation von La_2O_3 zu $La(OH)_3$; fotographische Dokumentation . . . 54
4.4 TG-FTIR des carbonatfreien Lanthanhydroxids . . . 54
4.5 Röntgenpulverdiffraktogramm des carbonatfreien $La(OH)_3$ . . . 55
4.6 DTA/TG von $La(OH)_3$ . . . 56
4.7 Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramm von $La(OH)_3$ . . . 57
4.8 Röntgenpulverdiffraktogramm von LaOOH . . . 58
4.9 Ausschnitte aus der Kristallstruktur von LaOOH . . . 60
4.10 Polyederverknüpfung in LaOOH . . . 60
4.11 Kristallstrukturen von $La(OH)_3$, LaOOH und La_2O_3 . . . 61
4.12 Spezifische Oberfläche und REM-Aufnahmen von $La(OH)_3$, LaOOH und La_2O_3 62
4.13 TG-FTIR von $La(OH)_3$ . . . 63
4.14 Charakteristische IR-Banden für H_2O . . . 64
4.15 TG-FTIR von $La(OH)_3$ . . . 64
4.16 DSC-Kurve von $La(OH)_3$ . . . 65
4.17 TG-Kurven von $La(OH)_3$ (erste Entwässerungsstufe) unter isothermen Bedingungen . . . 66
4.18 TG-Kurven von $La(OH)_3$ (zweite Entwässerungsstufe) unter isothermen Bedingungen . . . 67
4.19 DTA/TG von $Nd(OH)_3$. Heizrate: 5 K/min . . . 69
4.20 DTA/TG von $Nd(OH)_3$. Heizrate: 10 K/min . . . 70
4.21 Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramm von $Nd(OH)_3$ . . . 71
4.22 Röntgenpulverdiffraktogramm von NdO_2 . . . 72
4.23 Ausschnitte aus der Kristallstruktur der bislang unbekannten Modifikation des NdO_2 . . . 74

4.24 Röntgenpulverdiffraktogramm von NdOOH 75
4.25 Spezifische Oberfläche und REM-Aufnahmen von $Nd(OH)_3$, NdOOH und Nd_2O_3/NdO_2 76
4.26 DSC-Kurve von $Nd(OH)_3$ 77
4.27 DTA/TG von $Pr(OH)_3$ 79
4.28 DTA/TG von $Sm(OH)_3$ 80
4.29 DSC-Kurve von $Sm(OH)_3$ 81
4.30 DTA/TG von $Gd(OH)_3$ 82
4.31 Reaktionsverlauf der oxidativen Methankopplung 83
4.32 Oxidative Methankopplung an Lanthanoidoxiden (Übersicht) 84
4.33 Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit (La_2O_3-Katalysator) 85
4.34 Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit (Nd_2O_3/NdO_2-Katalysator) 86
4.35 Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit (Sm_2O_3-Katalysator) 86

5.1 Graphische Darstellung der Umwandlungstemperaturen der Lanthanoidhydroxide nach steigender OZ des jeweiligen Lanthanoids 90

6.1 Röntgenpulverdiffraktogramm von Zn(O,N) 96
6.2 Zellvolumen von Zn(O,N) in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt 97
6.3 Abhängigkeit der Produkte von den Reaktionsbedingungen, Synthese von $V(O,N)_2$(B), graphische Darstellung 99
6.4 Röntgenpulverdiffraktogramm von $V(O,N)_2$(B) 101
6.5 Zellvolumen von $V(O,N)_2$(B) in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt 103
6.6 EPR-Spektrum von ZnO-Pulver (Probe 1) 104
6.7 EPR-Spektrum von ZnO-Pulver (Probe 2) 105
6.8 PL-Spektrum von N-dotiertem ZnO-Pulver (Probe 1) 107
6.9 Rekombinations-Zyklus in ZnO (schematisch) 108
6.10 PL-Spektrum von N-dotiertem ZnO-Pulver (Probe 2) 109
6.11 Temperaturabhängige PL-Spektren von N-dotiertem ZnO-Pulver (Probe 2) . . 110
6.12 Vergleich der EPR- und PL-Messungen N-dotierter ZnO-Pulver mit unterschiedlichen N-Gehalten 111

6.13 Raman-Spektren von undotiertem sowie N-dotierten ZnO-Pulvern 112
6.14 DTA- und TG-Kurve von $V(O,N)_2$(B) bis 600 °C 114
6.15 STA-MS von $V(O,N)_2$(B) 115
6.16 HT-XRD von $V(O,N)_2$(B) 116
6.17 Pulver-Röntgenbeugungsdiffraktogramm (Synchrotronstrahlung) von $V(O,N)_2$(M1)116
6.18 Rietveld-Verfeinerung von $V(O,N)_2$(M1) 117
6.19 DTA-Kurve von $V(O,N)_2$(M1) an Luft 119
6.20 DTA- und TG-Kurve von $V(O,N)_2$(B) an Luft 120
6.21 Oxidationstemperatur von $V(O,N)_2$(B) in Abhängigkeit vom Stickstoff-Gehalt . 121
6.22 DTA- und TG-Kurve von $V(O,N)_2$(M1) an Luft 121
6.23 DTA- und TG-Kurve von kommerziellem VO_2(M1) an Luft 122
6.24 Überblick über die Reaktionen von N-dotiertem und undotiertem VO_2 123
6.25 Elektronenbeugungsbild und EEL-Spektren von $V(O,N)_2$(B) 124
6.26 Elektronenbeugungsbild und EEL-Spektrum von $V(O,N)_2$(M1) 125

Tabellenverzeichnis

2.1 Farben von Lanthanoid-Ionen 6

4.1 Liste der verwendeten Chemikalien 47
4.2 Ausgewählte Daten der dargestellten Lanthanoidnitrate als Edukte für die Hydroxiddarstellung 49
4.3 Ausgewählte Daten zur Darstellung der Lanthanoidhydroxide als Edukte für die weiteren Untersuchungen 51
4.4 Strukturparameter von Lanthanoxidhydroxid 59
4.5 Strukturparameter der bislang unbekannten Modifikation des NdO_2 73
4.6 Atomparameter der bislang unbekannten Modifikation des NdO_2 73

6.1 Reaktionsbedingungen der Darstellung von Zn(O,N) aus kommerziellem ZnO . 95
6.2 Strukturparameter von kommerziellem und Stickstoff-dotiertem Zinkoxid . . . 97
6.3 Bedingungen der Darstellung von $V(O,N)_2(B)$ aus kommerziellem NH_4VO_3 . . 100
6.4 Strukturparameter von reinem [78] und Stickstoff-dotiertem Vanadiumdioxid $VO_2(B)$ 102
6.5 Strukturparameter von $V(O,N)_2(M1)$ 118

Verzeichnis der Reaktionsgleichungen und Formeln

(1.2) Allgemeine Reaktionsgleichung der thermischen Umwandlung von $La(OH)_3$ . . 1

(2.1) Einbaugleichung für Stickstoff auf Sauerstoffplätzen 15
(2.2) Braggsche Gleichung 28
(2.3) R_p-Wert 31
(2.4) R_{wp}-Wert 31
(2.5) R_{exp}-Wert 31
(2.6) S-Wert 31
(2.7) Langmuir-Gleichung 33
(2.8) Bedeckungsgrad einer Monoschicht 33
(2.9) BET-Gleichung 33
(2.10) Umsatz-Gleichung 35
(2.11) Selektivitäts-Gleichung 35

(4.1) Darstellung von Lanthanoid(III)-nitrat aus dem Sesquioxid und Salpetersäure . 48
(4.2) Darstellung von Terbiumnitrat aus Terbiumchlorid und Salpetersäure 48
(4.3) Darstellung von Lanthanoid(III)-hydroxids aus Nitrat und Natronlauge 49
(4.4) Darstellung von Lanthanoid(III)-hydroxids aus Nitrat und Ammoniak 49
(4.5) Darstellung von Lanthanoid(III)-hydroxids aus Sesquioxid und Wasser 50
(4.6) Jander-Gleichung 67
(4.7) Arrhenius-Gleichung 68

(6.1) Einbaugleichung für Stickstoff in ZnO 98
(6.2) Einbaugleichung für Stickstoff in VO_2(B) (Bildung von V^{5+}) 102
(6.3) Einbaugleichung für Stickstoff in VO_2(B) (Besetzung eines Zwischengitterplatzes) 102

(6.4) Bindungsenergie des N-Akzeptors 108

Literaturverzeichnis

[1] L. Chen; Z. Xu; L. Li; X. Li: Properties of lanthana-based catalysts for the oxidative coupling of methane, *Ranliao Huaxue Xuebao*, **22(4)**, (1994), 337–342

[2] J. H. Lunsford: Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century, *Catalysis Today*, **63**, (2000), 165–174

[3] P. W. Selwood: Effect of a weak magnetic field on the rare earth-catalyzed parahydrogen conversion rate, *J. Catal.*, **22(1)**, (1971), 123–129

[4] D. R. Ashmead; D. D. Eley; R. Rudham: The catalytic activity of the rare earth oxides for para hydrogen conversion and hydrogen-deuterium equilibration, *J. Catal.*, **3(3)**, (1964), 280–288

[5] K. M. Minachev: Catalysis, North-Holland, Amsterdam (1973)

[6] Y. S. Khodakov; V. K. Nesterov; K. M. Minachev: Isomerization of 1-butene on rare earth oxides, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **9**, (1975), 2012–2014

[7] J. F. Read: Decomposition of nitrous oxide on neodymium oxide, dysprosium oxide, and erbium oxide, *J. Catal.*, **28(3)**, (1973), 428–441

[8] E. R. S. Winter: Catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides, *J. Catal.*, **22(2)**, (1971), 158–170

[9] J. F. Read; R. E. Conrad: The hydrogen-oxygen reaction on lanthanide oxides. II. The stoichiometric hydrogen-oxygen reaction on neodymium oxide, dysprosium oxide, and erbium oxide, *J. Phys. Chem.*, **76(16)**, (1972), 2199–2206

[10] E. V. Artamonov; L. A. Sazonov: Catalytic activity of rare-earth oxide in carbon monoxide oxidation, *Katal.*, **12(4)**, (1971), 961–968

[11] K. M. Minachev; D. A. Kondratév; G. V. Antoshin: The activity of rare-earth oxides in the heterogeneous catalytic oxidation of propene, *Kinet. Katal.*, **8(1)**, (1967), 131–135

[12] H. Hattori; J. Inoko; Y. Murakami: Catalytic activity of lanthanide oxides in oxidation of butane, *J. Catal.*, **42(1)**, (1976), 60–72

[13] M. P. Rosynek; D. T. Magnuson: Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide, *J. Catal.*, **46(3)**, (1977), 402–413

[14] M. Yada; H. Kitamura; A. Ichinose; M. Machida; T. Kijima: Mesoporöse magnetische Materialien auf Seltenerdoxidbasis, *Angew. Chem.*, **111(23)**, (1999), 3716–3720

[15] Y.-P. Fang; A.-W. Xu; L.-P. You; R.-Q. Song; J. C. Yu; H.-X. Zhang; Q. Li; H.-Q. Liu: Hydrothermal synthesis of rare earth (Tb, Y) hydroxide and oxide nanotubes, *Adv. Funct. Mater.*, **13(12)**, (2003), 955–960

[16] X. Wang; Y. Li: Rare-earth-compound nanowires, nanotubes, and fullerene-like nanoparticles: Synthesis, characterization, and properties, *Chem. Eur. J.*, **9(22)**, (2003), 5627–5635

[17] X. Wang; X. Sun; D. Yu; B. Zou; Y. Li: Rare earth compound nanotubes, *Adv. Mater.*, **15(17)**, (2003), 1442–1445

[18] J. M. Haschke; L. Eyring: Hydrothermal equilibria and crystal growth of rare earth oxides, hydroxides, hydroxynitrates, and hydroxycarbonates, *Inorg. Chem.*, **10(10)**, (1971), 2267–2274

[19] E. Ino; K. Shimizu; T. Yamate: Fundamental studies on binary sintered bodies containing lanthanum oxide. III. Studies on the thermal decomposition process of lanthanum hydroxide, *Zairyo*, **25(279)**, (1976), 1165–1168

[20] E. H. P. Cordfunke; R. J. M. Konings; W. Ouweltjes: The standard enthalpies of formation of hydroxides. IV. $La(OH)_3$ and LaOOH, *J. Chem. Thermodyn.*, **22(5)**, (1990), 449–452

[21] D. Pfisterer; J. Sann; D. M. Hofmann; M. Plana; A. Neumann; M. Lerch; B. K. Meyer: Incorporation of nitrogen acceptors in ZnO powder, *Phys. Status Solidi B*, **243(1)**, (2006), R1–R3

[22] A. Tsukazaki; A. Ohtomo; T. Onuma; M. Ohtani; T. Makino; M. Sumiya; K. Ohtani; S. F. Chichibu; S. Fuke; Y. Segawa; H. Ohno; H. Koinuma; M. Kawasaki: Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nature materials*, **4(1)**, (2005), 42–46

[23] N. Y. Garces; L. Wang; N. C. Giles; L. E. Halliburton; G. Cantwell; D. B. Eaton: Molecular nitrogen (N^{2-}) acceptors and isolated nitrogen (N^{-}) acceptors in ZnO crystals, *J. Appl. Phys.*, **94(1)**, (2003), 519–524

[24] N. Y. Garces; N. C. Giles; L. E. Halliburton; G. Cantwell; D. B. Eason; D. C. Reynolds; D. C. Look: Production of nitrogen acceptors in ZnO by thermal annealing, *Appl. Phys. Lett.*, **80(8)**, (2002), 1334–1336

[25] D. Wang; Y. C. Liu; R. Mu; J. Y. Zhang; Y. M. Lu; D. Z. Shen; X. W. Fan: The photoluminescence properties of ZnO:N films fabricated by thermally oxidizing Zn_3N_2 films using plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition, *J. Phys.: Condensed Matters*, **16(25)**, (2004), 4635–4642

[26] L. Wang; N. C. Giles: Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **84(16)**, (2004), 3049–3051

[27] J. F. Rommeluère; L. Svob; F. Jomard; J. Mimila-Arroyo; A. Lusson; V. Sallet; Y. Marfaing: Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, **83(2)**, (2003), 287–289

[28] D. C. Look; D. C. Reynolds; C. W. Litton; R. L. Jones; D. B. Eason; G. Cantwell: Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, **81(10)**, (2002), 1830–1832

[29] W. E. Carlos; E. R. Glaser; D. C. Look: Magnetic resonance studies of ZnO, *Physica B: Condensed Matter*, **308-310**, (2001), 976–979

[30] G. N. Aliev; S. J. Bingham; D. Wolverson; J. J. Davie; H. Makino; H. Ko; T. Yao: Optically detected magnetic resonance of epitaxial nitrogen-doped ZnO, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **70(11)**, (2004), 115206/1–115206/10

[31] F. J. Morin: Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, (1959), 34–36

[32] S. Westman: Note on a phase transition in VO_2, *Acta Chem. Scand.*, **15(1)**, (1961), 217

[33] J. Galy; G. Miehe: Ab initio structures of (M2) and (M3) V O_2 high pressure phases, *Solid State Science*, **1(6)**, (1999), 433

[34] J. B. Goodenough: The two components of the crystallographic transition in VO_2, *J. Solid State Chem.*, **3(4)**, (1971), 490

[35] F. Béteille; R. Morineau; J. Livage; M. Nagano: Switching properties of $V_{1-x}Ti_xO_2$ thin films deposited from alkoxides, *Mat. Res. Bull.*, **32(8)**, (1997), 1109–1117

[36] I. Takahashi; M. Hibino; T. Kudo: Thermochromic properties of double-doped VO_2 thin films prepared by a wet coating method using polyvanadate-based sols containing W and Mo or W and Ti, *Japan J. Appl. Phys.*, **40(3A)**, (2001), 1391–1395

[37] A. F. Hollemann; E. Wiberg; N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganische Chemie, W. de Gruyter & Co. Berlin (1995)

[38] G. Steffen: Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Enke im Georg-Thieme-Verlag Stuttgart (2000)

[39] W. H. Zachariasen: Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types, *Acta Cryst.*, **1**, (1948), 265–268

[40] V. M. Goldschmidt; F. Ulrich; T. Barth: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IV. Zur Krystallstruktur der Oxyde der Seltenen Erdmetalle, *Skr. Nor. Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv.*, **5**, (1925), 5–24

[41] H. Müller-Buschbaum: Untersuchung der Phasenumwandlung der monoklinen B- in die hexagonale A-Form an Einkristallen der Oxide der Seltenen Erdmetalle, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **355**, (1967), 41–51

[42] Gmelin-Institut (Herausgeber): Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Seltenerdelemente, Band C 1, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1974)

[43] W. C. Köhler; E. O. Wollan: Neutron-diffraction study of the structure of the A-form of the rare earth sesquioxides, *Acta Cryst.*, **6**, (1953), 741–742

[44] P. Aldebert; J. P. Traverse: Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de La_2O_3 et Nd_2O_3, *Mat. Res. Bull.*, **14**, (1979), 303–323

[45] T. Atou; K. Kusaba; Y. Tsuchida; W. Utsumi; T. Yagi; Y. Syono: Reversible B-type-A-type transition of Sm_2O_3 under high pressure, *Mat. Res. Bull.*, **24**, (1989), 1171–1176

[46] G. Brauer; A. Siegbert: Beiträge zur Polymorphie der Sesquioxide der Seltenen Erden. II Über die Abscheidung von Seltenerdoxiden aus Nitratschmelzen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **371**, (1969), 263–273

[47] T. Atou; K. Kusaba; K. Fukuoka; M. Kikuchi; Y. Y. Syono: Shock-induced phase transition of M_2O_3 (M = Sc, Y, Sm, Gd, and In)-type compounds, *J. Solid State Chem.*, **89**, (1990), 378–384

[48] W. Schreiner: Intelligent Controls, ICDD Grant-in-Aid (1991)

[49] M. S. Beletskii; M. I. Erusalimskii: Electron diffraction study of neodymium oxides, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **133**, (1960), 355–358

[50] A. I. Popov; G. Glockler: On the existence of the higher oxides of neodymium, *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, **71**, (1949), 4114–4115

[51] V. D. Savin; A. V. Elyutin; N. P. Mikhailova: Formation of crystalline structures in rare earth oxides, *Tsvetn. Met. (Moscow)*, **11**, (1989), 74–79

[52] L. Petit; A. Svane; Z. Szotek; W. M. Temmerman: First-principles study of rare-earth oxides, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **72(20)**, (2005), 205118/1–205118/9

[53] L. Petit; A. Svane; Z. Szotek; W. M. Temmerman: Electronic structure of rare earth oxides, *Top. Appl. Phys.*, **106**, (2007), 331–343

[54] L. Smart; E. Moore: Einführung in die Festkörperchemie, Verlag Vieweg (1995)

[55] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik GmbH Berlin (1998)

[56] F. A. Kröger: Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam (1964)

[57] K. Yoshio; A. Onodera; H. Satoh; N. Sakagami; H. Yamashita: Crystal structure of ZnO:Li at 293K and 19K by X-ray diffraction, *Ferroelectrics*, **264**, (2001), 133–138

[58] S. Desgreniers: High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **58(21)**, (1998), 14102–14105

[59] A. F. Kohan; G. Ceder; D. Morgan; C. G. V. de Walle: First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **61(22)**, (2000), 15019–15027

[60] C. G. V. de Walle: Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, **85(5)**, (2000), 1012–1015

[61] D. M. Hofmann; A. Hofstaetter; F. Leiter; H. Zhou; F. Henecker; B. K. Meyer; S. B. Orlinskii; J. Schmidt; P. G. Baranov: Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, (2002), 045504–1

[62] H. J. Ko; Y. F. Chen; S. K. Hong; H. Wenisch; T. Yao; D. C. Look: Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, **77(23)**, (2000), 3761–3763

[63] K. H. Kim; K. C. Park; D. Y. Ma: Structural, electrical, and optical properties of aluminium doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.*, **81(12)**, (1997), 7764–7772

[64] K. Minegishi; Y. Koiwai; Y. Kikuchi; K. Yano; M. Kasuga; A. Shimizu: Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition, *Japan J. Appl. Phys.*, **36(11A)**, (1997), L1453–L1455

[65] M. Joseph; H. Tabata; H. Saeki; K. Ueda; T. Kawai: Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method, *Physica B: Condensed Matter*, **302-303**, (2001), 140–148

[66] A. V. Singh; R. M. Mehra; A. Wakahara; A. Yoshida: p-type conduction in codoped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.*, **93(1)**, (2003), 396–399

[67] Y. R. Ryu; T. S. Lee; H. W. White: Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **83(1)**, (2003), 87–89

[68] D. C. Look; G. M. Renlund; R. H. Burgener; J. R. Sizelove: As-doped p-type ZnO produced by an evaporation / sputtering process, *Appl. Phys. Lett.*, **85(22)**, (2004), 5269–5271

[69] Y. W. Heo; Y. W. Kwon; Y. Li; S. J. Pearton; D. P. Norton: p-type behavior in phosphorus-doped (Zn,Mg)O device structures, *Appl. Phys. Lett.*, **84(18)**, (2004), 3474–3476

[70] S. J. Pearton; D. P. Norton; K. Ip; Y. W. Heo; T. Steiner: Recent advances in processing of ZnO, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22(3)**, (2004), 932–948

[71] C. H. Park; S. B. Zhang; S.-H. Wei: Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **66**, (2002), 073202/1–073202/3

[72] W. Brückner; H. Oppermann; W. Reichelt; J. I. Terukow; F. A. Tschudnowski; E. Wolf: Vanadiumoxide, Akademie-Verlag Berlin (1983)

[73] D. B. McWhan; M. Marezio; J. P. Remeika; P. D. Dernier: X-ray diffraction study of metallic VO_2, *Phys. Rev. B: Solid State*, **10(2)**, (1974), 490–495

[74] G. Andersson: Studies on vanadium oxides. I. Phase analysis, *Acta Chem. Scand.*, **8**, (1954), 1599–1606

[75] G. Andersson: Studies on vanadium oxides. II. The crystal structure of vanadium dioxide, *Acta Chem. Scand.*, **10**, (1956), 623–628

[76] K. D. Rogers: An X-ray diffraction study of semiconductor and metallic vanadium dioxide, *Powder Diffraction*, **8(4)**, (1993), 240–244

[77] F. Théobald; R. Cabala; J. Bernard: Essai sur la structure de VO_2(B), *J. Solid State Chem.*, **17**, (1976), 431–438

[78] Y. Oka; T. Yao; N. Yamamoto; Y. Ueda; A. Hayashi: Phase transition and V^{4+}-V^{4+} pairing in VO_2(B), *J. Solid State Chem.*, **105(1)**, (1993), 271–278

[79] S. Horiuchi; M. Saeki; Y. Matsui; F. Nagata: Transition of vanadium oxide (V_6O_{13}) to vanadium dioxide observed with a high-resolution electron microscope, *Acta Cryst.*, **A31(5)**, (1975), 660–664

[80] A. Neumann; M. Plana; D. Wang; D. S. Su; D. Walter; M. Lerch: Anionensubstitution in Vanadiumdioxid, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **21**, (2004), 108

[81] T. Hörlin; T. Niklewski; M. Nygren: Electrical and magnetic properties of $V_{1-x}W_xO_2$, 0 $\leq$ x $\leq$ 0,060, *Mat. Res. Bull.*, **7(12)**, (1972), 1515–1524

[82] T. Hörlin; T. Niklewski; M. Nygren: Magnetic, electrical, and thermal studies on the $V_{1-x}Mo_xO_2$ system with 0 $\leq$ x $\leq$ 0,20, *Mat. Res. Bull.*, **8(2)**, (1973), 179–190

[83] Ö. Sävborg; M. Nygren: Magnetic, electrical, and thermal studies of the $V_{1-x}Re_xO_2$ system with 0 $\leq$ x *le* 0,15, *Phys. Status Solidi A*, **43**, (1977), 645–652

[84] S. A. Lawton; E. A. Theby: Effect of tungsten and molybdenum doping on the semiconductor-metallic transition in vanadium dioxide produced by evaporative decomposition of solutions and hydrogen reduction, *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, **78(1)**, (1995), 238–240

[85] E. V. Babkin; A. A. Charyev; V. V. Drobotenko; L. I. Vyshinskaya: Kinetics of metal-insulator phase transition in VO_2:N films, *Solid State Commun.*, **65(4)**, (1988), 241–243

[86] DIN 51005, Thermische Analyse - Begriffe, Beuth Verlag, Berlin (1983)

[87] G. Lombardi: For Better Thermal Analysis, 2nd ed., International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) (1980)

[88] W. F. Hemminger; H. K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1989)

[89] H. M. Rietveld: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.*, **22**, (1967), 151–152

[90] H. M. Rietveld: Profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, **2**, (1969), 65–71

[91] E. Irran: Kristallstrukturuntersuchungen von Hauptgruppen-Nitriden mittels Pulverbeugung, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2001)

[92] I. Langmuir: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, **40**, (1918), 1361–1402

[93] S. Brunauer; P. H. Emmett; E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, **60**, (1938), 309–319

[94] H. L. Wan; X. P. Zhou; W. Z. Weng; R. Q. Long; Z. S. Chao; W. D. Zhang; M. S. Chen; J. Z. Luo; S. Q. Zhou: Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes, *Catalysis Today*, **51**, (1999), 161–175

[95] The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®), Technischer Bericht, Newtown Square, PA, U.S.A., http://www.icdd.com/index.htm

[96] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Technischer Bericht, FIZ Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html

[97] S. Arndt: Lanthanoidsesquioxide als Katalysatoren für die Oxidative Kopplung von Methan, in Arbeit

[98] A. N. Christensen: Hydrothermal preparation and low temperature magnetic properties of TbOOH, DyOOH, HoOOH, ErOOH, and YbOOH, *J. Solid State Chem.*, **4(1)**, (1972), 46–51

[99] O. Yamamoto; Y. Takeda; R. Kanno; M. Fushimi: Thermal decomposition and electrical conductivity of $M(OH)_3$ and MOOH (M = Y, lanthanide), *Solid State Ionics*, **17**, (1985), 107–114

[100] G. W. Beall; W. O. Milligan; H. A. Wolcott: Structural trends in the lanthanide trihydroxides, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, (1977), 65–70

[101] W. O. M. D. F. Mullica, J. D. Oliver: Cerium trihydroxide, *Acta Cryst.*, **B35**, (1979), 2668–2670

[102] G. W. B. D. F. Mullica, W. O. Milligan: Crystal structures of $Pr(OH)_3$, $Eu(OH)_3$ and $Tm(OH)_3$, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, (1979), 525–532

[103] A. Neumann; D. Walter: TG-IR-Untersuchungen zur Bestimmung carbonathaltiger Verunreinigungen von oxidischen Lanthanverbindungen, *Tagungsband, FET Symposium - Jahrestagung der Gesellschaft für Thermische Analyse, Bremerhaven*, (2007), 26

[104] A. Neumann; D. Walter: Thermoanalytische Untersuchungen zum Mechanismus der Entwässerung von $Ln(OH)_3$ zu Ln_2O_3 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd), *Tagungsband, 27. Jahrestagung der Gesellschaft für Thermische Analyse, Braunschweig*, (2004), 57

[105] A. Neumann; D. Walter: Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus der thermischen Umwandlung von Lanthanoidhydroxiden, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **22**, (2005), 172

[106] P. V. Klevtsov; L. P. Sheina: Thermographic and x-ray studies of crystalline hydroxides of the rare earth elements and yttrium, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1(12)**, (1965), 2219–2226

[107] D. Walter; A. Neumann: Crystal structure and thermal stability of lanthanum hydroxide oxide, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **24**, (2006), 31

[108] A. Neumann; D. Walter: The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide, *Thermochim. Acta*, **445(2)**, (2006), 200–204

[109] D. Walter: Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin (2006)

[110] R. E. Carter: Kinetic model for solid-state reactions, *J. Chem. Phys.*, **34(6)**, (1961), 2010–2015

[111] A. Neumann; D. Walter: Untersuchungen zum Mechanismus der thermischen Umwandlung von Lanthanoidhydroxiden, *Tagungsband, 16. Ulm-Freiberger Kalorimetrietage, Freiberg*, (2005), 94

[112] J. S. J. X. Boucherle: Refinement of the Nd_2O_3 structure and determination of the neutron scattering length of neodymium, *Acta Cryst.*, **B31**, (1975), 2745–2746

[113] A. Neumann; D. Walter: Thermoanalytische- und HT-Röntgenpulverbeugungs-Untersuchungen an Neodymhydroxid $Nd(OH)_3$, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **24**, (2006), 97

[114] M. W. Shafer; R. Roy: Rare-earth polymorphism and phase equilibria in rare-earth oxide-water systems, *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, **42**, (1959), 563–570

[115] P. V. Klevtsov; L. P. Sheina: Hydrothermal synthesis and crystal structure of rare-earth hydroxides, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1(6)**, (1965), 912–917

[116] A. Neumann; D. Walter: Untersuchungen zur thermischen Umwandlung von $Ln(OH)_3$ in Ln_2O_3 (Ln = Pr, Nd), *Kurzreferate, 12. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Marburg*, (2004), 4

[117] A. Bartos; K. P. Lieb; M. Uhrmacher; D. Wiarda: Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy, *Acta Cryst.*, **B49**, (1993), 165–169

[118] J. Langohr: Zur Oxidativen Kopplung von Methan, Dissertation, Technische Universität Berlin (2003)

[119] G. Ertl; H. Knözinger: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage (1997)

[120] C.-H. Lin; K. D. Campbell; J.-X. Wang; J. H. Lunsford: Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986), 534–537

[121] H. L. Wan; X. P. Zhou; W. Z. Weng; R. Q. Long; Z. S. Chao; W. D. Zhang; M. S. Chen; J. Z. Luo; S. Q. Zhou: Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes, *Catalysis Today*, **51**, (1999), 161–175

[122] X. Wang; S. Yang; J. Wang; M. Li; X. Jiang; G. Du; X. Liu; R. P. H. Chang: Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition, *J. Crystal Growth*, **226**, (2001), 123–129

[123] J. Sann; J. Stehr; A. Hofstaetter; D. M. Hofmann; A. Neumann; M. Lerch; U. Haboeck; A. Hoffmann; C. Thomsen: Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **76**, (2007), 195203/1–195203/6

[124] L. S. Vlasenko; G. D. Watkins: Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K, *Phys. Rev. B: Condensed Matter*, **72(3)**, (2005), 035203/1–035203/12

[125] F. Leiter; H. Alvez; D. Pfisterer; N. G. Romanov; D. M. Hofmann; B. K. Meyer: Oxygen vacancies in ZnO, *Physica B: Condensed Matter*, **340-342**, (2003), 201–204

[126] F. Reuss; C. Kirchner; T. Gruber; R. Kling; S. Maschek; W. Limmer; A. Waag; P. Ziemann: Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO, *J. Appl. Phys.*, **95(7)**, (2004), 3385–3390

[127] J. Yu; H. Xing; Q. Zhao; H. Mao; Y. Shen; J. Wang; Z. Lai; Z. Zhu: The origin of additional modes in Raman spectra of N^+-implanted ZnO, *Solid State Commun.*, **138(10-11)**, (2006), 502–504

[128] A. Neumann; S. Berendts; D. Walter; J. Hanss; M. Lerch: Thermische Stabilität von stickstoffdotiertem Vanadiumdioxid, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **632**, (2006), 2151

[129] H. Oppermann; W. Reichelt; U. Gerlach; E. Wolf; W. Brückner; W. Moldenhauer; H. Wich: The range of homogeneity of VO_2 and the influence of the composition on the physical properties. I. The preparation of defined VO_2 and the determination of its phase boundaries, *Physica Status Solidi A*, **28(2)**, (1975), 439–446

[130] A. Neumann; D. Walter; M. Lerch: Thermal stability of nitrogen doped VO_2(B), *Proceedings Book, Thermal Analysis Joint Conference of TAWN and GEFTA, Rijswijk*, (2005), 40