

Synthese, photokatalytische Eigenschaften und dielektrische Charakterisierung perowskitischer Oxidnitride

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Florian Oehler

geb. am 08.11.1988 in Erfurt

Halle (Saale), 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. S. Ebbinghaus
2. Gutachterin: Prof. Dr. A. Weidenkaff

Datum der Verteidigung: 11.01.2017

1	Einleitung	1
1.1	Anwendungsvielfalt perowskitischer Materialien.....	1
1.2	Zur elektronischen Struktur der Perowskit-Oxidnitride.....	3
1.3	Anwendungen oxidnitridischer Materialien in der Photokatalyse	5
1.4	Dielektrische Eigenschaften oxidnitridischer Filme und Keramiken.....	8
1.5	Gliederung und Zielstellungen der Arbeit.....	10
2	Experimentelle Methoden und Auswerteverfahren	11
2.1	Allgemeine Synthesevorschriften	11
2.2	Nitridierungsverfahren	15
2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	18
2.4	UV/Vis-Spektroskopie	21
2.5	IR-Spektroskopie	24
2.6	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse	25
2.7	Stickstofftieftemperaturadsorption.....	26
2.8	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	29
2.9	Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung.....	30
2.10	Bestimmung und Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität	31
2.10.1	Photokatalytische Methylorangezersetzung in wässriger Lösung.....	31
2.10.2	Photokatalytische Acetonzersetzung in der Gasphase.....	33
2.11	Impedanzspektroskopie	35
3	Ergebnisse und Diskussion	39
3.1	Einfluss der Synthesemethode auf morphologische, optische und photokatalytische Eigenschaften von CaTaO_2N	39
3.1.1	Phasenzusammensetzung und Morphologie der oxidischen Precursoren	39
3.1.2	Untersuchungen zur Optimierung verschiedener Nitridierungsparameter	43
3.1.3	Zur Morphologie der CaTaO_2N -Proben	45
3.1.4	Vergleich der thermischen, spektroskopischen und optischen Eigenschaften verschiedener CaTaO_2N -Proben.....	49
3.1.5	Photokatalyseexperimente an ausgewählten CaTaO_2N -Proben	54
3.2	Vergleich und Optimierung der photokatalytischen Aktivität verschiedener Perowskit- Oxidnitride	58
3.2.1	Zur Optimierung der Syntheseparameter oxidischer Precursoren.....	59
3.2.2	Charakterisierung der Oxidnitride hinsichtlich ihrer Morphologie, optischen Eigenschaften und thermischen Stabilitäten.....	62
3.2.3	Photokatalytische Eigenschaften nanokristalliner Oxidnitride.....	66
3.2.4	Untersuchungen zur Optimierung der photokatalytischen Aktivität durch Variation des Co-Katalysators und des Syntheseweges an SrNbO_2N	70
3.2.5	Optische und kristallografische Eigenschaften des Mischsystems $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$	72

3.3 Inbetriebnahme einer Anlage zur photokatalytischen Acetonzersetzung an Oxidnitridkatalysatoren.....	79
3.3.1 Zum Aufbau der Anlage und Optimierung der Versuchsbedingungen der photokatalytischen Acetonoxidation	79
3.3.2 Photokatalytische Acetonoxidation an SrNbO ₂ N und CaTaO ₂ N-Katalysatoren.....	83
3.3.3 Zusammenfassung	85
3.4 Dielektrische Eigenschaften von Oxidnitrid-Keramiken	87
3.4.1 Allgemeine Vorbetrachtungen und Synthese dünner oxidnitridischer Keramiken	87
3.4.2 Morphologie, optische Eigenschaften und thermische Stabilitäten keramischer Oxidnitride.....	91
3.4.3 Auswertung und Diskussion der impedanzspektroskopischen Daten von CaTaO ₂ N und SrNbO ₂ N.....	96
3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	107
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	109
Literatur	113
Abkürzungen	117
Anhang	119
Danksagung.....	125
Lebenslauf	126
Publikationsliste.....	127
Eidesstattliche Erklärung	128

1 Einleitung

1.1 Anwendungsvielfalt perowskitischer Materialien

Ausgehend vom Strukturtyp des Minerals Perowskit (CaTiO_3), welches erstmals im Jahr 1839 im Ural vom deutschen Mineralogen Gustav ROSE entdeckt wurde, leitet sich die Bezeichnung einer umfangreichen Stoffgruppe mit hohem Anwendungspotenzial ab. Wichtige Strukturmerkmale der Perowskite mit der allgemeinen Formel ABX_3 sind in Abb. 1.1 gezeigt. So kann die Perowskitstruktur als ein Netzwerk aus eckenverknüpften BX_6 -Oktaedern aufgefasst werden, wobei das A-Kation in den resultierenden kuboktaedrischen Lücken vom Sauerstoff zwölf-fach koordiniert wird.

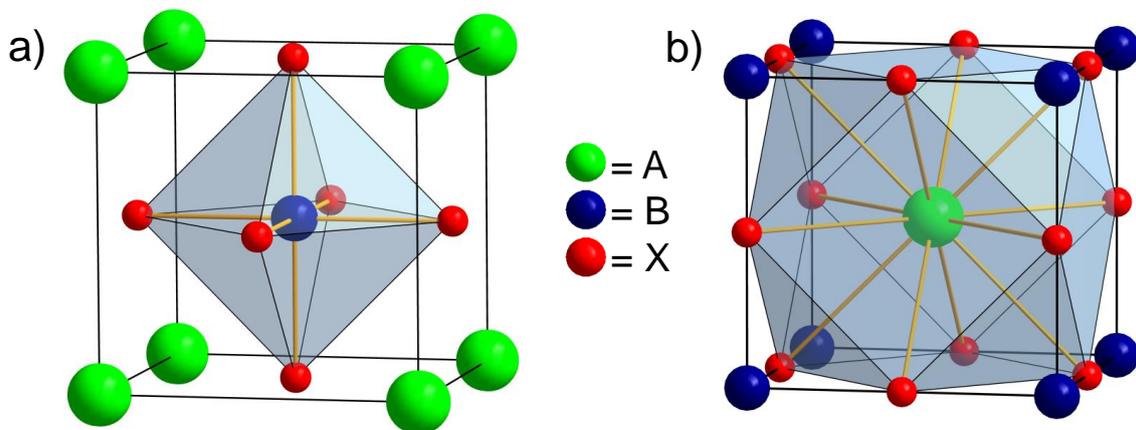


Abb. 1.1: Verschiedene Darstellungen einer Elementarzelle der kubischen Modifikation der Perowskitstruktur. Im Zentrum befindet sich a) das B-Kation und in einer alternativen Betrachtung b) das A-Kation.

Die Perowskitstruktur erlaubt eine hohe Vielfalt an Substitutions- und Dotierungsmöglichkeiten der Ionen, woraus die ungeheure Breite der Anwendungsmöglichkeiten resultiert. Zur Abschätzung der Stabilität und der Symmetrie kann bei bekannten Ionenradien r_A , r_B und r_X der GOLDSCHMIDT'sche Toleranzfaktor t nach Gleichung 1.1 herangezogen werden [1].

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

Dabei liegt t für stabile Perowskite im Bereich $0,7 \leq t \leq 1,05$. Abweichungen vom idealen Wert 1 werden dabei durch Symmetrierniedrigung ausgeglichen. Dies geschieht entweder durch eine Verkipfung der BX_6 -Oktaeder (Abb. 1.2) oder durch Verschiebungen der B-Kationen. So besitzt beispielsweise die namensgebende Verbindung CaTiO_3 selbst eine Elementarzelle mit orthorhombischer Symmetrie. Es existieren aber auch Perowskite mit tetragonaler, trikliner oder monokliner Symmetrie der Elementarzelle. Weiterhin ist dem Wertebereich von t zu entnehmen, dass auf den A-Plätzen wesentlich größere Ionen (meist mit geringer Ladung) lokalisiert sind als auf den

B-Plätzen. Dort befinden sich kleinere, in der Regel höher geladene Kationen. Die Anionen (*X*) sind meist Ionen leichter Elemente der Gruppen 14 – 17 (z. B. O^{2-} , N^{3-} , F^-).

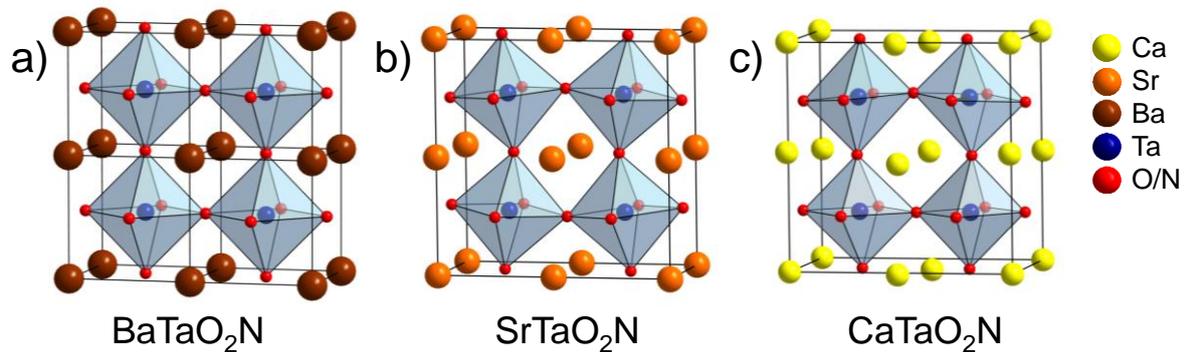


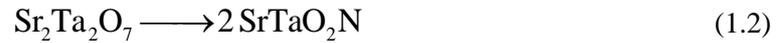
Abb. 1.2: Visualisierung der Symmetrierniedrigung durch Oktaederverkippungen am Beispiel der Kristallstrukturen einiger Perowskit-Oxidnitride: a) $BaTaO_2N$ (kubisch), b) $SrTaO_2N$ (tetragonal) und c) $CaTaO_2N$ (orthorhombisch).

Wie bereits angedeutet, ist die Anwendungsvielfalt der Perowskite ebenso ausgeprägt wie die strukturellen Variationsmöglichkeiten. So handelt es sich bei $BaTiO_3$ in der tetragonalen Raumtemperaturmodifikation um ein intensiv erforschtes Ferroelektrikum [2,3] und diese Verbindung wird zusätzlich, wie auch das $Pb(Zr,Ti)O_3$ [4–6] als Dielektrikum verwendet. Als Piezoelektrika kommen neben dem bereits erwähnten $BaTiO_3$ auch $NaNbO_3$ und $Pb(Zr,Ti)O_3$ zum Einsatz [6,7], während sich aufgrund ihrer hohen Brechungsindices $SrTiO_3$ -Einkristalle als Diamantersatz in der Schmuckindustrie eignen [8]. Sauerstoffdefizitäre Perowskite stellen eine weitere Verbindungsklasse dar, bei denen die *B*-Kationen eine Koordinationszahl geringer als 6 aufweisen und somit tetraedrisch, quadratisch-planar oder linear koordiniert sein können. Als ein Vertreter solcher Verbindungen ist $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-x}$ aufzuführen, welcher einen Ionenleiter darstellt, der beispielsweise in Brennstoffzellen Anwendung findet [9]. Auch beim Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Sprungtemperatur ≈ 90 K) handelt es sich um eine sauerstoffdefizitäre Variante der Perowskitstruktur [10]. Als Vertreter der Schichtperowskite sind die Verbindungen $La_2Ti_2O_7$ und $Sr_2Ta_2O_7$ zu nennen, bei denen entlang der *a*-Achse Schichten von jeweils zwei BO_6 -Oktaedern eckenverknüpft auftreten. Diese Schichten können aus bis zu sechs BO_6 -Oktaedern bestehen und bei einer unendlichen Ausdehnung dieser Schicht wird die in Abb. 1.1 gezeigte Perowskitstruktur (ABX_3) erreicht.

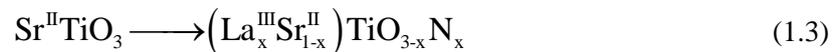
Durch Anionensubstitution sind eine ganze Reihe weiterer Perowskite zugänglich, welche ebenfalls ein hohes Anwendungspotenzial besitzen und seit wenigen Jahrzehnten zunehmend erforscht werden. Beispielsweise wird der Einsatz perowskitischer Verbindungen wie $(CH_3NH_3)PbX_3$ ($X = Br, I$) in modifizierten GRÄTZEL-Solarzellen untersucht [11,12]. Die in dieser Arbeit behandelte Stoffklasse der Oxidnitride, bei denen das Anionengitter sowohl aus O^{2-} , als auch aus N^{3-} -Ionen aufgebaut ist, eignen sich als Photokatalysatoren (s. Abschnitt 1.3), Dielektrika bzw. Halbleiter (s. Abschnitt 1.4) oder Pigmente. So sind beispielsweise über die Substitutionsreihe $Ca_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}$ verschiedene Gelb-/Rotpigmente zugänglich [13].

Bei einer Anionensubstitution unter Beibehaltung der Perowskitstruktur muss die Ladungsneutralität gewährleistet bleiben. Im Falle der Oxidnitride ist aufgrund der Substitution von O^{2-} -Ionen durch N^{3-} -Ionen jeweils die Kompensation einer zusätzlichen negativen Ladung erforderlich. Dazu sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Unter anderem durch die:

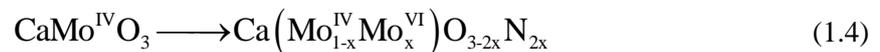
- Verringerung der Anionenzahl nach Gleichung 1.2 [14].



- Erhöhung der Ladung der A-Kationen durch Co-Substitution (Gleichung 1.3) [15].



- Änderung der Oxidationsstufe der Kationen (Gleichung 1.4) [16].



1.2 Zur elektronischen Struktur der Perowskit-Oxidnitride

Die elektronischen Eigenschaften oxidischer Perowskite werden maßgeblich von den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs sowie den d-Orbitalen des Metalls beeinflusst [17]. Nach dem Bändermodell werden erstere zum Valenzband zusammengefasst, welches bei d^0 -Systemen im Grundzustand vollständig mit Elektronen besetzt ist. Im Gegensatz dazu bilden die Metall-d-Orbitale das unbesetzte Leitungsband. Daraus resultieren, abhängig von den jeweiligen Bandlagen, unterschiedliche Größen der Bandlücken. Typische Werte der Bandlückenenergien für Ta, Nb und Ti-haltige Oxide und Oxidnitride sind in Tab. 1.1 zusammengefasst.

Tab. 1.1: Zusammenfassende Darstellung der Bandlücken einiger oxidischer und oxidnitridischer Verbindungen mit Perowskitstruktur und TiO_2 .

Verbindung	Bandlücke / eV	Literatur
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	4,6	[18]
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	3,9	[18]
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	3,8	[19]
TiO_2 (P25)	3,3	[20]
CaTaO_2N	2,4-2,5	[21-24]
SrTaO_2N	2,1-2,3	[14,21,22]
BaNbO_2N	1,8	[17,22]
LaTiO_2N	2,1-2,3	[25,26]

Durch die teilweise Substitution von Oxidionen durch Nitridionen werden auch deren elektronischen Eigenschaften beeinflusst. Die N-2p-Orbitale sind energiereicher als die des Sauerstoffs und dies führt zu einer Anhebung des Fermi-niveaus (E_F), was einer Verringerung der Bandlücke entspricht (Abb. 1.3).

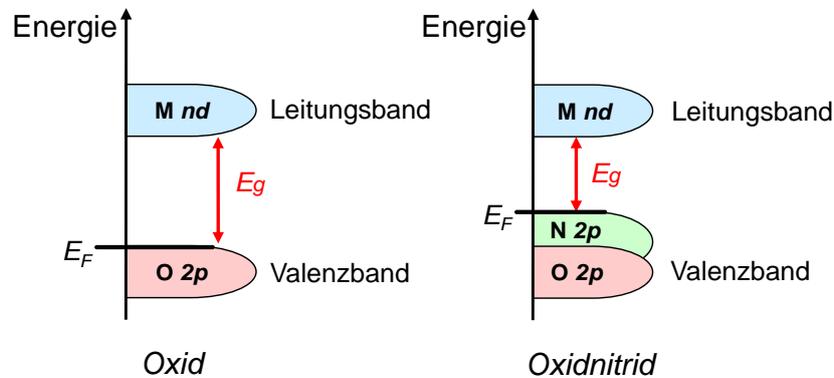


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Bandlücken von Oxiden und Oxidnitriden.

Anhand ihrer Bandlückenenergien (E_g) werde Stoffe in Isolatoren ($E_g > 4$ eV), Halbleiter ($0,1$ eV $\leq E_g \leq 4$ eV) oder Metalle ($E_g < 0,1$ eV) unterteilt. Wie in Tab. 1.1 ersichtlich, sind die meisten Oxide mit d^0 -Übergangsmetallkationen Isolatoren, während die korrespondierenden Oxidnitride halbleitende Eigenschaften aufweisen.

Die Bandlückenverringerng ermöglicht das Verständnis weiterer Materialeigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten oxidnitridischer Materialien. Zunächst geht mit dem Stickstoffeinbau eine Färbung der Materialien einher (Abb. 1.4a), da die Bandlücke der Wellenlänge sichtbaren Lichtes entspricht. Es findet eine Absorption von Photonen höherer Energie als E_g statt, während Photonen mit geringerer Energie reflektiert werden. Dies äußert sich in einer Absorptionskante im Bereich des sichtbaren Lichtes eines UV/Vis-Spektrums und folglich auch im Farbeindruck der Verbindungen. Beispielsweise erscheint CaTaO_2N gelb, SrTaO_2N orange oder LaTaON_2 rötlich. Im Gegensatz dazu sind die korrespondierenden Oxide farblos. Abb. 1.4b illustriert exemplarisch die Verschiebung der Absorptionskante im UV/Vis-Spektrum der Verbindungen $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und SrTaO_2N .

Aufgrund ihrer Färbung ist die Anwendung oxidnitridischer Materialien als umweltfreundliche Pigmente zur Substitution der gebräuchlichen CdS/CdSe-Pigmente vorgeschlagen worden [13,27]. Insbesondere die hohe chemische Beständigkeit Ta- und Nb-haltiger Oxidnitride liefert ein weiteres Argument für solche Anwendungen. Allerdings handelt es sich bei Ta und Nb um verhältnismäßig seltene und damit teure Metalle, sodass sich hier günstigere Alternativen anbieten. Weiterhin sind diese Oxidnitride hinsichtlich ihrer farblichen Brillanz noch nicht mit den oben erwähnten Cd-haltigen Pigmenten vergleichbar, sodass auch hier weiterer Optimierungsbedarf besteht.

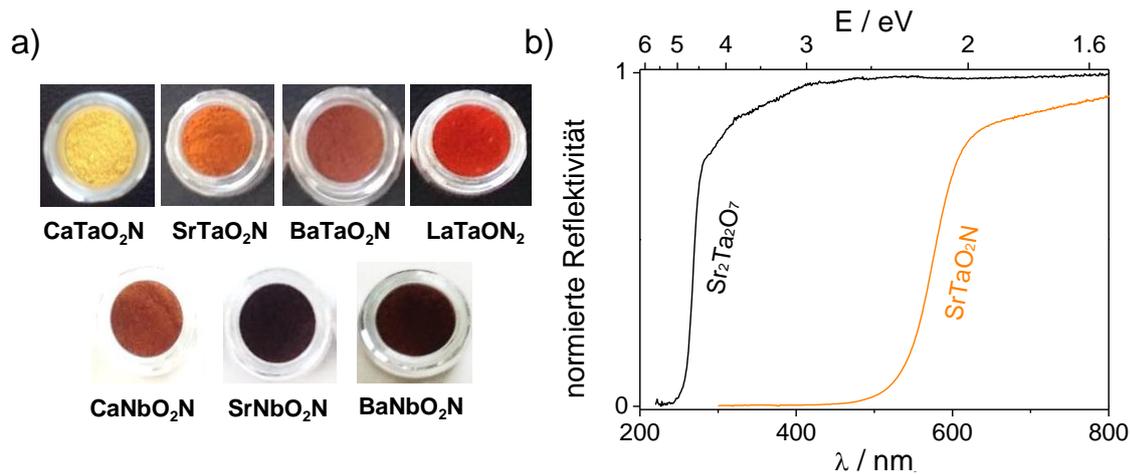


Abb. 1.4: a) Illustration der Farbvielfalt polykristalliner oxidnitridischer Verbindungen. b) Verschiebung der Absorptionskante von Sr₂Ta₂O₇ im UV/Vis-Spektrum durch Nitridionensubstitution.

Eine weitere potenzielle Anwendung der Oxidnitride liegt in der Photokatalyse. Abhängig von der Bandlage der Verbindungen können dabei eine Vielzahl verschiedener chemischer Reaktionen, zum Beispiel Wasserspaltung oder diverse Zersetzungsreaktionen unter Bestrahlung katalysiert werden. Dabei spielt neben der Bandlücke auch die Lage des Valenz- und Leitungsbandes eine entscheidende Rolle. Diese müssen zu den Redoxpotenzialen der zu initiiierenden chemischen Reaktion passen, um einen Ladungsträgerübertrag zu gewährleisten. Verschiedene Untersuchungen, Anwendungsmöglichkeiten und Optimierungsstrategien zur Steigerung der photokatalytischen Effizienz sind im nachfolgenden Abschnitt 1.3 aufgeführt.

1.3 Anwendungen oxidnitridischer Materialien in der Photokatalyse

Als Photokatalysator wird eine Substanz bezeichnet, die unter Bestrahlung in der Lage ist, chemische Reaktionen zu katalysieren. Dabei findet durch Lichtabsorption eine Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband statt. Es resultieren Elektron-Loch-Paare, welche an die Katalysator-grenzfläche diffundieren und auf Reaktionspartner übertragen werden können (Abb. 1.5). Dieser Prozess konkurriert mit der unerwünschten Rekombination des Elektron-Loch-Paares, die ihrerseits durch lange Diffusionswege oder durch gehemmte Übertragung an der Katalysator-grenzfläche begünstigt wird. Durch den Einsatz eines Co-Katalysators können die Elektron-Loch-Übertragungen vom Katalysator an den oder die Reaktionspartner begünstigt werden.

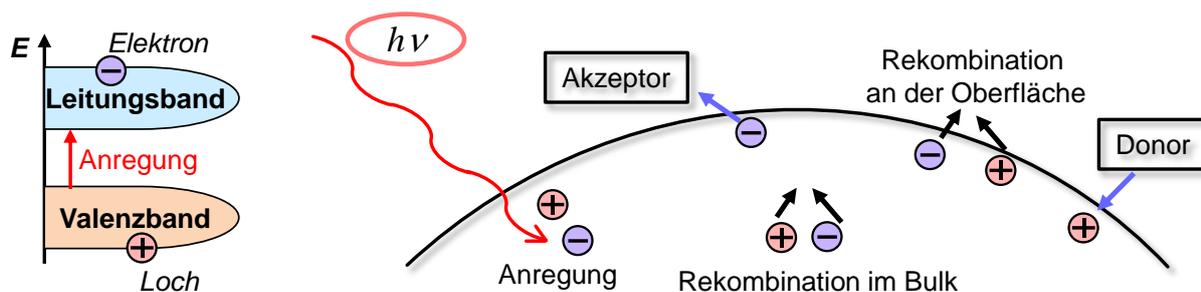


Abb. 1.5: Verschiedene Reaktionsmechanismen eines Elektron-Loch-Paares in einem Halbleiter nach der Anregung durch Lichtabsorption.

Die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität einer Probe erfolgt in der Regel über die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Modellreaktion. Ein zukunftsweisendes Einsatzgebiet stellt dabei die Trinkwasseraufbereitung durch Zersetzung organischer Moleküle beispielsweise in Krankenhausabwässern oder pestizidbelasteten Oberflächengewässern dar. Die enthaltenen persistenten Verbindungen wie Medikamentenrückstände oder Pestizide können photokatalytisch zersetzt und damit dem Stoffkreislauf entzogen werden. Als Modellsubstanzen zur photokatalytischen Wasseraufbereitung finden häufig wasserlösliche organische Farbstoffe wie Rhodamin B, Metylenblau oder das in dieser Arbeit eingesetzte Methylorange (Abb. 1.6), aber auch chlorierte Phenole Anwendung [15,28–31]. Deren Abbau in wässriger Lösung wird meist UV/Vis-spektroskopisch oder auch chromatographisch verfolgt. Der Einsatz von Methylorange erscheint als Modellsubstanz für photokatalytische Abwasserbehandlung sinnvoll, da es sich hierbei um einen Vertreter der cancerogenen Azofarbstoffe mit aromatischen Molekülbestandteilen handelt.

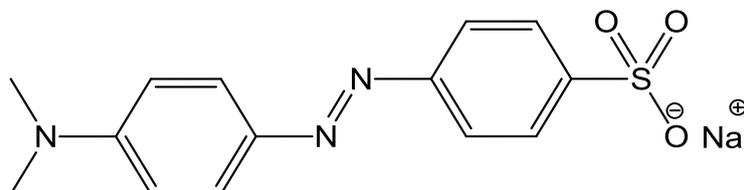


Abb. 1.6: Strukturformel des Farbstoffes Methylorange als Modellsubstanz zur photokatalytischen Wasseraufbereitung.

Oxidnitride können zur Zersetzung organischer Substanzen in wässriger Lösung und in der Gasphase ohne weitere Opferreagenzien oder Co-Katalysatoren eingesetzt werden. Beispielsweise zersetzt $\text{BaTi}(\text{O},\text{N})_3$ unter Bestrahlung mit UV-Licht Methylorange in Lösung [15,32,33]. SrTaO_2N und SrNbO_2N katalysieren mit UV- und sichtbarem Licht die Zersetzung von Metylenblau [29,34].

Photokatalysatoren ermöglichen ebenfalls den Abbau von Luftschadstoffen wie beispielsweise Stickoxide oder flüchtigen organische Substanzen, die an der Katalysatoroberfläche zunächst adsorbiert und anschließend zersetzt werden. Als Modellsubstanzen werden hier gaschromatographisch oder spektroskopisch gut nachweisbare Substanzen wie NO oder Aceton eingesetzt [26,35,36]. So weist LaTiO_2N auch in der Gasphase photokatalytische Aktivitäten in Hinblick auf verschiedene Zersetzungsreaktionen einfacher organischer Moleküle wie Aceton oder Formaldehyd

auf [26]. Weitere für Acetonzeretzung in der Gasphase geeignete Verbindungen sind NdTaO_2N , CaNbO_2N , SrNbO_2N und SrTaO_2N [34].

Hohe photokatalytische Aktivitäten können an TiO_2 -Pigmenten nachgewiesen werden. Insbesondere das Pigment P 25 der Fa. Degussa, welches zu 25% aus TiO_2 der Rutilmodifikation und zu 75% aus der Anatasmodifikation besteht, zeigt hohe photokatalytische Aktivitäten. Jedoch liegt die Bandlücke des Pigments bei 3,3 eV (Tab. 1.1), sodass ausschließlich eine Absorption von UV-Licht erfolgt. Für potenzielle Anwendungen, die auf der Absorption des Sonnenlichtes basieren, sind jedoch Photokatalysatoren mit geringerer Bandlücke optimal, da das Emissionsmaximum der Sonne bei einer Oberflächentemperatur von rund 5800 K im Bereich des sichtbaren Lichtes liegt (Abb. 1.7) und eine starke Absorption des ohnehin geringen UV-Anteils in der Erdatmosphäre stattfindet [37,38].

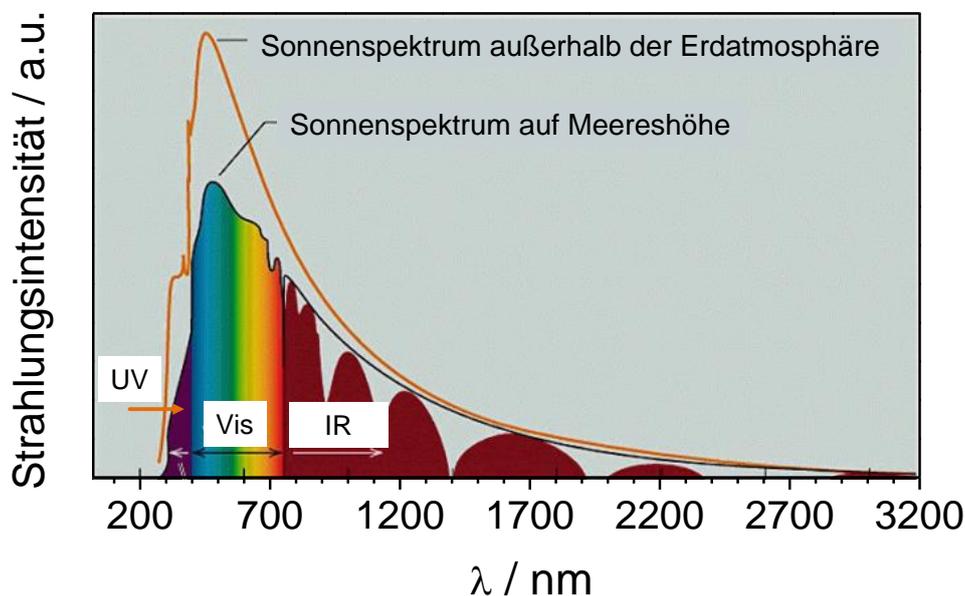


Abb. 1.7: Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre und auf Meeresebene unter Berücksichtigung von Absorptionvorgängen in der Erdatmosphäre. Abbildung bearbeitet nach [39].

Aufgrund der verringerten Bandlücke der Oxidnitride kann ein wesentlich höherer Anteil des Sonnenlichtes zur Photokatalyse genutzt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet oxidnitridischer Photokatalysatoren ist deshalb die photokatalytische bzw. photoelektrokatalytische Wasserstoff-erzeugung durch Wasser- oder Methanolzeretzung mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 420$ nm) [40–43]. Die Wasserspaltung wird meist mittels gaschromatographischer Methoden verfolgt. Der erzeugte Wasserstoff kann als Energieträger beispielsweise in Brennstoffzellen eingesetzt und z.B. zum Antrieb wasserstoffbetriebener Fahrzeuge genutzt werden. Aus diesem Grund sind zum Thema photokatalytische H_2 - und O_2 -Erzeugung mit dem Ziel Wasserspaltung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in der Literatur viele Veröffentlichungen zu finden. Umfangreiche Untersuchungen zu photokatalytischen Aktivitäten perowskitischer Oxidnitride wurden erstmalig von Domen et al. an LaTiO_2N im Jahre 2002 durchgeführt [44], wobei Opferagenzien wie Methanol als Elektronendonator oder Ag^+ als Elektronenakzeptor in wässriger Umgebung eingesetzt wurden. Zusätzlich führte eine 25%-ige Ca-Substitution zu einer Aktivitätssteigerung hinsichtlich der Sauerstofferzeugung. Auch der Einsatz von

IrO_2 - und Pt-Kolloiden als Co-Katalysatoren zur Herabsetzung kinetischer Barrieren beim Ladungsübertrag an der Katalysatoroberfläche wurde dabei untersucht. Neben den genannten Co-Katalysatoren finden zur Optimierung des Ladungsübertrages auch CoO_x , IrO_x , NiO oder RhCrO_y Anwendung [45–50]. Weiterführende Arbeiten zeigen das Potenzial Ta-haltiger Perowskit-Oxidnitride $\text{ATa}(\text{O},\text{N})_3$ mit $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$ zur H_2 -Erzeugung unter Verwendung von Opferreagenzien [51,52]. Analog können CaNbO_2N -Photokatalysatoren zur O_2 -Erzeugung genutzt werden [40]. Durch den Einsatz von Mischsystemen wie $\text{ATaO}_2\text{N} / \text{AZrO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$) oder $\text{LaTaON}_2 / \text{SrTiO}_3$ sind eine ganze Reihe weitere Photokatalysatoren zur H_2 -/ O_2 -Erzeugung zugänglich [43,53,54]. Als besonders aktiv stellten sich dort $\text{CaTa}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2,2}\text{N}_{0,8}$ für die H_2 -Erzeugung sowie $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2\text{N}$ zur O_2 -Freisetzung heraus. Mit $\text{La}_{1/3}\text{Mg}_{2/3}\text{TaO}_2\text{N}$ existiert eine Verbindung, die selbst bei Bestrahlung mit recht langwelligem Licht ($\lambda \leq 600 \text{ nm}$) Wasserspaltung katalysiert [49,55].

1.4 Dielektrische Eigenschaften oxidnitridischer Filme und Keramiken

Im Gegensatz zu photokatalytischen Untersuchungen sind dielektrische Eigenschaften oxidnitridischer Perowskite bisher weit weniger systematisch und umfassend erforscht worden. Pionierarbeit wurde hierfür von der Gruppe um Woodward und Kim im Jahre 2004 geleistet [21]. Die dabei durchgeführten impedanzspektroskopischen Untersuchungen an Pulverpresslingen weisen auf hohe Permittivitäten (ϵ') von BaTaO_2N und SrTaO_2N im Bereich 3000 – 5000 sowie auf Halbleiterverhalten hin. Dabei zeigt sich zwar eine starke Frequenzabhängigkeit von ϵ' , jedoch nur eine geringe Temperaturabhängigkeit dieser Werte, was für potenzielle Anwendungen bei variablen Temperaturen vorteilhaft ist. Hohe dielektrische Verluste ($\tan \delta$) werden von den Autoren mit der geringen Dichte der Keramiken (bis zu 55% bezogen auf die Einkristalldichte) begründet. Ursächlich hierfür ist die geringe Sinteraktivität polykristalliner Oxidnitridproben, sodass die Präparation dichter Keramiken eine besondere Herausforderung darstellt. Deshalb wurden in den folgenden Jahren vornehmlich dünne oxidnitridische Filme auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersucht. $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$ zeigt auf $\text{SrTiO}_3 / \text{MgO}$ -Substraten ϵ' -Werte von 600 – 1000 mit geringen dielektrischen Verlusten ($\tan \delta = 0,01 - 0,02$) bei Raumtemperatur und 10 kHz [56]. Weiterführende Untersuchungen zeigen, abhängig vom Substrat, wesentlich geringere ϵ' -Werte (140-180), welche mit einer schwachen Frequenzabhängigkeit und ähnlich geringen dielektrischen Verlusten ($\tan \delta = 0,01$) einhergehen [57]. Auch dünne CaTaO_2N -Schichten zeigen nahezu frequenzunabhängige, vergleichsweise geringe Permittivitäten und dielektrische Verluste ($\epsilon' = 12, \tan \delta = 0,01$) [58]. Elektrische Transportuntersuchungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$ -Filmen, welche nach der Methode der Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt wurden, zeigen hingegen ein metallisches Leitverhalten bei Temperaturen oberhalb 30 K [59].

Durch Spark-Plasma-Sintern (SPS) können auch polykristalline LaTiO_2N -Proben mit bis zu 94% relativer Dichte erhalten werden, welche jedoch im nennenswerten Umfang La_2O_3 und TiN als Nebenphasen aufweisen [60]. Ein weiterer Ansatz zur Darstellung dichter Oxidnitridkeramiken zeigten Kikkawa et al. auf und besteht in der Verwendung von Sinteradditiven. Durch Zugabe von 5 Ma% SrCO_3 oder La_2O_5 können SrTaO_2N -Keramiken mit bis zu 90% relativer Dichte erhalten werden [61]. Dabei kommt es frequenzabhängig zu einem Anstieg der ϵ' -Werte auf 10^4 und $\tan \delta$ -Werte bis 10. Im Gegensatz dazu zeigen weniger dichte SrTaO_2N -Keramiken ($\leq 80\%$ relativer Dichte) ohne Sinteradditiv wesentlich geringere Permittivitäten und dielektrische Verluste ($\epsilon' = 200$, $\tan \delta \leq 1$). Diese Proben wurden bei einem Stickstoffdruck von 2 bar bei $T = 1400$ °C für 3 Stunden gesintert, was dennoch eine teilweise Stickstofffreisetzung aus den Proben zur Folge hatte [62]. Dieser Vorgang ist durch anschließende Ammonolyse des keramischen Grundkörpers reversibel. Alternativ sind durch isostatisches Pressen bei hohen Temperaturen und anschließender Ammonolyse phasenreine Oxidnitridkeramiken mit max. 82% relativer Dichte zugänglich [63]. Diese Proben weisen ebenfalls stark frequenzabhängige Permittivitäten und hohe dielektrische Verluste auf (100 Hz: $\epsilon' = 7800$, $\tan \delta = 5$).

Als weitere Alternative bietet sich zur Vermeidung störender Korngrenzenefekte, welche einen starken Einfluss auf elektrische Leitfähigkeiten der Proben ausüben, die Herstellung einkristalliner Oxidnitride an. Da Oxidnitride jedoch nicht geschmolzen werden können, ist eine Kristallzüchtung durch Schmelzverfahren wie beispielsweise Zonenschmelzen oder das Czochalski-Verfahren unmöglich. Eine Alternative stellt z.B. die Nitridierung einkristalliner $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7$ - ($B = \text{Ta}, \text{Nb}$) und $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Substrate ($A = \text{La}, \text{Nd}$) dar. Auf diese Weise können oberflächlich epitaktisch gewachsene Oxidnitridschichten erhalten werden [14]. Diese partiell nitridierten Proben zeichnen sich durch um einige Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeiten ($\sigma' \approx 10^{-3} \text{ S/cm}$) verglichen mit einkristallinen Oxiden sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit der ϵ' -Werte ($\epsilon' = 2000 - 4000$) im Bereich 150 K – 300 K aus [15,34].

Diese Befunde legen potenzielle Anwendungen oxidnitridischer Funktionskeramiken als Dielektrika mit hoher relativer Permittivität nahe. Durch systematische, frequenz- und temperaturabhängige Untersuchungen an phasenreinen Oxidnitridproben hoher relativer Dichte könnten in Zukunft geeignete Substanzen für potenzielle Anwendungen als Dielektrika identifiziert werden. Als kritischer Schritt ist hier die Probenpräparation zu nennen, da phasenreine Oxidnitridkeramiken mit sehr hohen relativen Dichten ($> 95\%$) aufgrund geringer Sinteraktivitäten oder schlechter Reaktivitäten der Ausgangsverbindungen während der Ammonolyse schwer zugänglich sind. Zu harsche Sinterbedingungen wie beim SPS hingegen führen zu einer teilweisen Zersetzung oder zum Auftreten von Fremdphasen.

1.5 Gliederung und Zielstellungen der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in fünf Teile. Zunächst werden in Kapitel 2 die eingesetzten Synthese- und physikalische Charakterisierungsmethoden vorgestellt sowie auf grundlegende Aspekte der eingesetzten Methoden eingegangen.

Ein großer Teil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung photokatalytischer Eigenschaften polykristalliner Oxidnitridproben. Ziel war es, durch Variation der Synthesebedingungen geeignete Proben mit hohen photokatalytischen Aktivitäten herzustellen und den Einfluss der Kristallinität, der spezifischen Probenoberfläche, der chemischen Zusammensetzung und der optischen Bandlücke auf die Methylorangezersetzung zu untersuchen. Dazu werden in Kapitel 3.1 auf verschiedenen Wegen hergestellte CaTaO_2N -Proben vorgestellt. Zum Einsatz kamen dabei zweistufige Verfahren. Zunächst wurden mittels verschiedener Syntheseverfahren $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Precursoren hergestellt, welche anschließend thermisch oder im mikrowelleninduzierten Ammoniakplasma zu CaTaO_2N umgesetzt wurden. Der Einfluss verschiedener Precursorsynthese- und Nitridierungsverfahren auf die morphologischen, thermischen und optischen Eigenschaften der Proben war dabei umfassend zu untersuchen. Durch eine systematische Variation der Synthesebedingungen sollten weiterhin die photokatalytischen Aktivitäten der CaTaO_2N -Proben in der Methylorangezersetzung verbessert werden. Um die photokatalytischen Aktivitäten perowskitischer Oxidnitride systematisch zu untersuchen und Verbindungen mit hohen Aktivitäten zu finden, wurden in Kapitel 3.2 verschiedene Oxidnitride $AB(\text{O,N})_3$ mit $A = \text{Ca, Sr, Ba, La}$ und $B = \text{Nb, Ta}$, über Hydrothermalsynthese und anschließender thermischer Ammonolyse hergestellt. Dabei war auch der Einfluss der Reaktivität der Precursoren auf die Morphologien sowie die thermischen Stabilitäten der Oxidnitride einzuschätzen. An einer aktiven SrNbO_2N -Probe war exemplarisch der Einfluss verschiedener Co-Katalysatoren auf dessen Aktivität zu untersuchen. Weiterhin waren Variationen physikalischer Eigenschaften perowskitischer Oxidnitride durch Kationensubstitution von Interesse. Dazu wurde die Mischreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ untersucht. In Kapitel 3.3 wird der Aufbau einer Apparatur zur photokatalytischen Acetonoxidation vorgestellt und die photokatalytische Aktivität ausgewählter Oxidnitridproben hinsichtlich dieser Modellreaktion diskutiert.

Da sich perowskitische Oxidnitride durch interessante dielektrische Eigenschaften auszeichnen, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, in Kapitel 3.4 die elektrischen Transporteigenschaften systematisch mittels temperatur- und frequenzabhängiger Impedanzspektroskopie zu untersuchen. Dabei waren die Bedingungen zur Präparation der Proben aus gesinterten dünnen Oxidscheiben und anschließender Nitridierung so zu optimieren, dass dichte, phasenreine Oxidnitridkeramiken für die Untersuchungen erhalten werden konnten. Anhand der impedanzspektroskopischen Daten war das Ziel, das Anwendungspotenzial verschiedener perowskitischer Oxidnitride als Dielektrika oder Halbleiter einzuschätzen.

2 Experimentelle Methoden und Auswerteverfahren

2.1 Allgemeine Synthesevorschriften

Mischoxidsynthese

Festkörperreaktionen benötigen im Allgemeinen hohe Temperaturen, da die chemische Reaktion durch Diffusion an den Grenzflächen der beteiligten Partikel stattfindet. Aus diesem Grund sind sowohl eine gründliche Vermengung als auch hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten notwendig, um die Diffusionswege der Ionen zu verringern und Diffusionszeiten herabzusetzen.

Zur Synthese von jeweils 5 mmol der verschiedenen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_2B_2O_7$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Ta, Nb}$) wurden in einem Polyamidmahlbecher Propan-2-ol (7 mL) und Achatkugeln (4 Stück) vorgelegt und die benötigten Erdalkalicarbonate ACO_3 sowie die Gruppe-5-Oxide B_2O_5 (s. Tab. 2.1) für 12 Stunden in einer Fritsch Pulverisette (Stufe 6) miteinander vermahlen. Um nach der Ammonolyse die Bildung binärer nitridischer Nebenphasen zu unterbinden, wurde ein stöchiometrisches Verhältnis $A/B = 1,01$ eingestellt (s. Kapitel 3.1 und 3.2).

Tab. 2.1: Spezifikation der für die Mischoxidsynthese eingesetzten Ausgangsstoffe.

Stoff	Hersteller / Spezifikation	Reinheit
CaCO_3	Solvay	p. a.
SrCO_3	Merck	selectipur
BaCO_3	Merck	98,5%
Ta_2O_5	Alfa Aesar	99%
Nb_2O_5	Alfa Aesar	99,9%

Nach Trocknung wurden die Gemenge für 12 Stunden in einem abgedeckten Korundtiegel unter Verwendung eines Hochtemperaturofens Nabertherm HT 04/17 wie folgt kalziniert:

- Heizen mit 10 K/min auf 800 °C, keine Haltezeit
- Heizen mit 5 K/min auf 1300 °C, 12 Stunden Haltezeit
- Abkühlen mit 5 K/min auf 800 °C, keine Haltezeit
- Abkühlen auf Raumtemperatur

Gleichung 2.1 zeigt exemplarisch für $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ die während des Kalzinierungsvorganges ablaufende chemische Umsetzung ($A = \text{Ca, Sr}$).



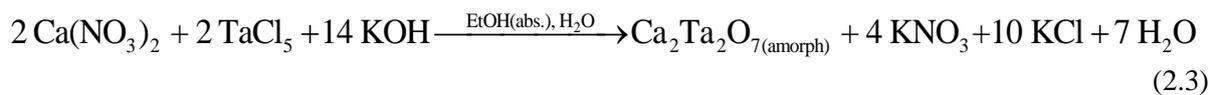
Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sind nicht bekannt und somit über Festkörpersynthese auch nicht zugänglich. Die Kalzinierung der BaCO_3 / B_2O_5 -Gemische führt

deshalb zu einem Stoffgemisch, wie am Beispiel der Reaktion von BaCO_3 mit Ta_2O_5 in Gleichung (2.2) aufgeführt.



Hydrothermalsynthese

Die Hydrothermalsynthese ist eine Variante der „soft-chemistry“-Synthesen. Im Unterschied zur klassischen Mischoxidsynthese findet hier bereits vor der eigentlichen Reaktion eine Durchmischung der Metallkationen auf atomarer Ebene statt. Bei der Hydrothermalsynthese wird das Prinzip der Fällung aus homogener Lösung angewandt [64]. Durch eine starke pH-Wert-Erhöhung der Lösung werden die Metallionen als Hydroxide gefällt und anschließend die gewünschte Phase durch Kristallisation bei erhöhten Temperaturen gebildet. Gleichung 2.3 beschreibt die dabei ablaufende chemische Umsetzung am Beispiel der Synthese von $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Im Gegensatz zur Mischoxidsynthese sind hierbei wesentlich geringere Synthesetemperaturen erforderlich, sodass die auf diese Weise erhaltenen Oxide sich folglich durch veränderte Eigenschaften wie beispielsweise hohe spezifische Oberflächen auszeichnen.



Die Hydrothermalsynthese der oxidischen Ausgangsmaterialien der allgemeinen Zusammensetzung ABO_y ($A = \text{Ca, Sr, Ba, La}$; $B = \text{Nb, Ta}$; $y = 3,5 - 4$) für die Ammonolyse erfolgte nach zwei im Folgenden beschriebenen verschiedenen Synthesevarianten, bedingt durch die unterschiedliche Löslichkeit der Nitrate $\text{A}(\text{NO}_3)_x$ ($x = 2 - 3$) in wasserfreiem Ethanol. Je nach Zielverbindung wurden sowohl das stöchiometrische Verhältnis A/B als auch die OH^- -Ionen-Konzentration und das Volumenverhältnis Wasser/Ethanol nach der Hydroxidfällung mit wässriger KOH-Lösung variiert. Für eine ausführliche Diskussion der Einflüsse verschiedener Syntheseparameter auf die Zusammensetzung der Produkte sei auf Kapitel 3.2 verwiesen. Die hier aufgeführten allgemeinen Synthesevorschriften beziehen sich auf eine Ansatzgröße von 3 mmol.

Die Ca- und La- haltigen oxidischen Ausgangsverbindungen wurden dargestellt, indem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, > 99%) bzw. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,9%) sowie NbCl_5 (Alfa Aesar, 99%) bzw. TaCl_5 (Alfa Aesar, 99,99%) in trockenem Ethanol (20 mL) vorgelegt und diese klare Lösung für 1 Minute gerührt wurde. Diese Lösung wurde in einen Teflonbehälter, gefüllt mit wässriger KOH-Lösung (80 mL; $c = 0,4 - 0,7 \text{ mol/L}$, s. Abschnitt 3.2.1) zugegeben und abermals kurz gerührt. Die dabei entstehende weiße Suspension wurde in einen Autoklaven überführt und unter Rühren für 18 Stunden bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Die Synthese der Sr- und Ba- haltigen Oxidprecursoren erfolgte nach einem ähnlichen Weg. Da $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, 99%) und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, 99%) in wasserfreiem Ethanol unlöslich sind, wurden die Nitrate in einer wässrigen KOH-Lösung (50 mL; $c = 1,2 - 2,4 \text{ mol/L}$, s. Abschnitt 3.2.1) vorgelegt und in trockenem Ethanol (50 mL) gelöstes NbCl_5 bzw. TaCl_5 zugegeben. Die Umsetzung führte ebenfalls zu einer weißen Suspension, welche anschließend im Autoklav bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für 18 Stunden gerührt wurde.

Die erhaltenen Pulver wurden abzentrifugiert und anschließend dreimal mit demineralisiertem Wasser sowie jeweils zweimal mit Ethanol und Aceton gewaschen und über Nacht an Luft getrocknet. Zum Nachweis vorhandener Chloridionen im Waschwasser wurde dieses mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit wässriger Silbernitratlösung versetzt. Bei einem positiven Nachweis wurde das Pulver einem weiteren Waschschriff mit demineralisiertem Wasser unterzogen.

Citratsynthese

Die Citratsynthese nutzt die Tendenz der Metallkationen zur Bildung stabiler Citratkomplexe aus [65]. Es handelt sich hierbei ebenfalls um eine „soft-chemistry“-Methode, da auch hier eine Durchmischung der Metallionen auf atomarer Ebene erfolgt. Durch die Komplexbildung wird die als mögliche Konkurrenzreaktion ablaufende Fällung der Metalloxide oder -hydroxide unterbunden. Abb. 2.1 zeigt schematisch die Chelatisierung der Metallkationen durch Zitronensäure. Durch anschließendes Kalzinieren der Metall-Citrat-Komplexe können in einem weiteren Schritt die Oxide erhalten werden.

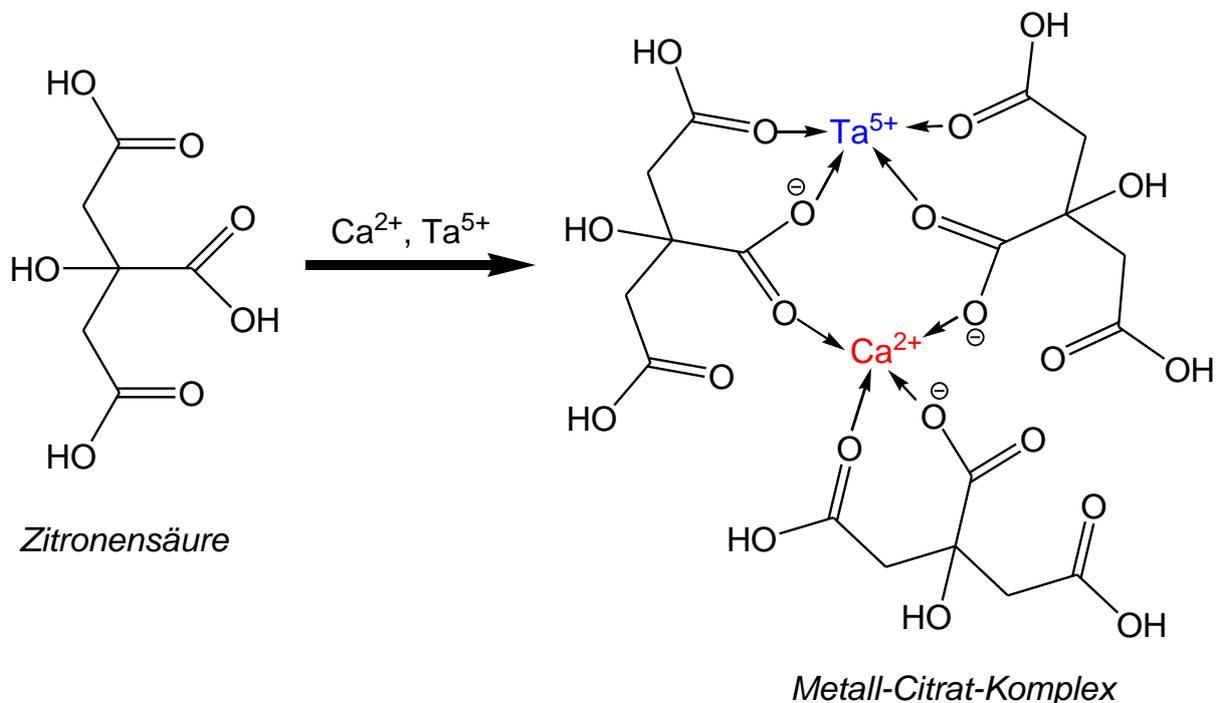


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Stabilisierung verschiedener Metallkationen in Lösung durch Chelatbildung mit Zitronensäure.

Die Darstellung oxidischer Ausgangsverbindungen (Ansatzgröße: 3 mmol) nach der Citratmethode erfolgte, indem wasserfreie Zitronensäure (Acros, > 99,9%) in wasserfreiem Ethanol (40 mL) gelöst und 15 Minuten gerührt wurde. Dazu wurden sowohl $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, > 99%) bzw. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, 99%) als auch festes NbCl_5 (Alfa Aesar, 99%) bzw. TaCl_5 (Alfa Aesar; 99,99%) gegeben und die resultierende Suspension kurz erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildete. Das Stoffmengenverhältnis Kationen/Zitronensäure wurde dabei auf 1/5 und das Kationenverhältnis A/B auf 1,01/1 eingestellt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 200 °C wurde das resultierende viskose Gel bei 300 °C in einem ersten Schritt teilweise zersetzt und anschließend mit einer Heizrate von 5 K/min bei 850 °C für 5 Stunden im Korundtiegel kalziniert.

Herstellung keramischer Oxidtabletten

Zur Herstellung oxidischer Grünkörper wurden die Probenpulver mit 1 Ma% einer gesättigten PVA-Lösung versetzt und gründlich vermengt. Jeweils 70 – 80 mg des Pulvers wurden uniaxial mit einem Druck von 70 MPa zu Tabletten mit 6 mm Durchmesser verpresst. Die Grünkörper wurden auf einer ZrO_2 -Matte in einem Hochtemperaturofen der Fa. Nabertherm (HT 04/17) nach folgendem Temperaturprogramm gesintert.

- Heizen mit 5 K/min auf 1300 °C
- Heizen mit 3 K/min auf die Zieltemperatur T_S (1450 °C – 1590 °C),
- Haltezeit T_S je nach Probe: 30 – 120 Minuten
- Abkühlen mit 3 K/min auf 800 °C
- Abkühlen auf Raumtemperatur

Abschließend wurden die Tabletten mit SiC-Schleifpapier (Fa. Struers) der Körnung P1200 (15 µm Korngröße) beidseitig bis zu einer Dicke von etwa 150 µm geschliffen.

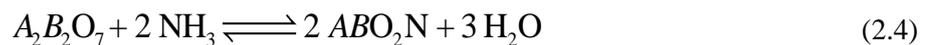
CoO_x-Beladung polykristalliner Proben

Zur Beladung oxidischer oder oxidnitridischer Pulverproben mit CoO_x wurden zunächst etwa 30 mg das zu beladene Pulver und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) in destilliertem Wasser (3 mL) suspendiert und für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Einwaage von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde dabei so gewählt, dass bezogen auf Co eine Beladung von 2 Ma% erfolgt. Anschließend wurde das Wasser unter Rühren verdampft und der Rückstand zunächst im Ammoniakgasstrom (Linde, Reinheit 4.8; 99,998%) für 1 Stunde bei 700 °C (Gasstrom: 5 L/h) unter Bildung von Co-Nanopartikeln behandelt. Es schloss sich ein Tempersschritt an Luft für eine weitere Stunde bei 200 °C an, um die zuvor erhaltenen Co-Nanopartikel unter milden Bedingungen zu oxidieren.

2.2 Nitridierungsverfahren

Thermische Ammonolyse

Als thermische Ammonolyse wird die Hochtemperaturreaktion mit gasförmigem Ammoniak bezeichnet. Als Ausgangsstoffe können sowohl Oxide oder amorphe oxidische Precursoren, als auch Oxid/Carbonatgemische genutzt werden. Gleichung 2.4 beschreibt das Gleichgewicht, welches bei der thermischen Ammonolyse eines oxidischen Ausgangsstoffes ($A_2B_2O_7$) vorliegt



Dabei erfolgt nach LE CHATELIER durch Entfernen des Produktes Wasser eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite hin. Allerdings wird der Zerfall des Ammoniaks in die Elemente bei den verwendeten hohen Temperaturen ($\geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$) aus thermodynamischer Sicht begünstigt, weshalb die Verweilzeit des Ammoniaks im System möglichst gering gehalten werden sollte. Deshalb muss durch einen kontinuierlichen Gasstrom Ammoniak nachgeführt werden. Gleichzeitig wird durch den Gasstrom auch das Wasser aus dem System entfernt.

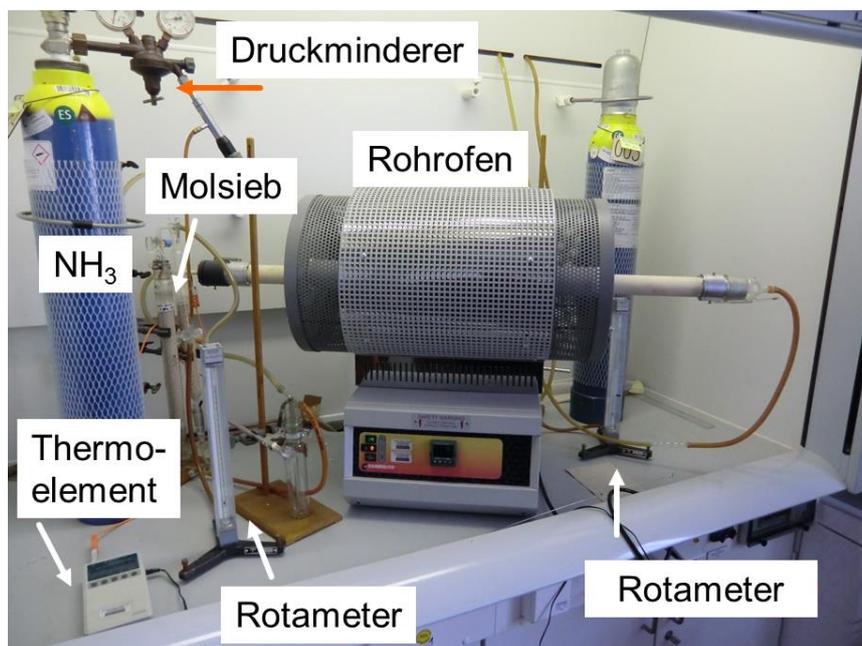


Abb. 2.2: Aufbau der Apparatur zur Durchführung thermischer Ammonolysen.

In Abb. 2.2 ist der Aufbau der Apparatur zur thermischen Ammonolyse gezeigt. Der Ammoniakstrom wird durch ein an der Druckgasflasche befindliches Nadelventil eingestellt. Zur Kontrolle des Gasstromes befinden sich vor und hinter dem Rohrofen (Carbolite STF 15/180) jeweils ein Rotameter. Das Ammoniakgas wurde mit Hilfe von Molsieb (4\AA) getrocknet und durch eine Aluminiumoxidlanze schnell in die heiße Zone des Rohrofens und somit weitestgehend unzersetzt direkt auf die Probe geleitet. Eine Temperaturkontrolle der heißen Zone erfolgte durch ein Thermoelement Al-Memo Typ S (PtRh/Pt).

Vor jeder Ammonolyse wurde der Ofen mindestens zwei Stunden mit Ammoniakgas (Fa. Linde, Reinheit 4.8; 99,998%) gespült, um Sauerstoff- und Feuchtigkeitsreste aus dem Ofen zu entfernen. Etwa 0,1 – 0,3 g der zu ammonolisierenden Substanz wurden in einem Korundschiffchen vorgelegt und mit einer Heizrate von 5 K/min auf die gewünschte Zieltemperatur (700 °C – 1150 °C) aufgeheizt. Sofern nicht anders angegeben, betrug die Haltezeit 10 Stunden und der Ammoniakgasstrom 5 L/h. Abschließend wurde die Probe mit 5 K/min auf 300 °C abgekühlt.

Die Ammonolysen keramischer Proben erfolgten im Gegensatz zu Pulverproben mit einer Haltezeit zwischen 60 und 72 Stunden bei Temperaturen zwischen 950 °C und 1100 °C und einem Ammoniakgasstrom von 5 L/h. Auf die genauen Reaktionsbedingungen der keramischen Proben wird in der Ergebnisdiskussion (Kapitel 3.4) eingegangen. Nach der Ammonolyse wurden die erhaltenen Keramiken beidseitig mit P2500 SiC-Schleifpapier (Fa. Struers, Körnung: 8 µm) oberflächlich poliert.

Ammonolyse mittels mikrowelleninduzierten Ammoniakplasmas

Ein alternatives Nitridierungsverfahren stellt die Ammonolyse mittels mikrowelleninduziertem Plasma dar. Nach Brooks et al. [66] sind Reaktionen mit verschiedenen Plasmen, wie Ar, N₂, NH₃, O₂, H₂S oder Cl₂ sogar in einer gewöhnlichen Haushaltsmikrowelle möglich. In der Literatur wird die Einsatzmöglichkeit mikrowelleninduzierter Plasmaammonolyse beispielsweise sowohl zur Herstellung dünner Oxidnitridschichten [67], als auch zur Synthese polykristalliner Proben [34] beschrieben. Vorteile im Vergleich zur thermischen Ammonolyse ergeben sich durch die wesentlich verkürzten Reaktionszeiten von ca. 1 – 2 Stunden (verglichen mit mehreren Stunden Reaktionszeit während der thermischen Ammonolyse) und damit verbundenen Ammoniakersparnis, als auch durch die hohen zugänglichen Heizraten [68]. Die Effizienz dieser Methode wird auch durch den geringeren Energieverbrauch (800 W Mikrowelle, Betriebszeit ca. 1 – 2 h im Vergleich zu einem Rohrofen (max. 1,5 kW, Betriebszeit ca. 15 h für die thermische Ammonolyse einschließlich Aufheizzeit) deutlich.

Der Aufbau der Anlage zur Durchführung einer mikrowelleninduzierten Plasmaammonolyse ist schematisch in Abb. 2.3a gezeigt. Ein Gasanschluss besteht an jeweils eine Ammoniak- sowie eine Stickstoffdruckgasflasche, welche jeweils mit einem Druckminderer versehen sind. Durch Rotameter kann eine Feinjustierung des Gasstromes vorgenommen werden. Anschließend wird das Gas durch eine Quarzlanze in einen zylindrischen Quarzreaktor geleitet, welcher sich in einer seitlichen Bohrung in der Wand einer Haushaltsmikrowelle (Clatronic MWG 733) befindet (Abb. 2.3b). Im Mikrowellenraum befinden sich außerdem ein aus Messing bestehender Wellenleiter zur Fokussierung der Mikrowellenstrahlung und eine Wasserkühlung des Wellenleiters (Abb. 2.3c), die gleichzeitig als Blindlast fungiert. Ferner ist an der seitlichen Öffnung des Mikrowellenraumes ein Edelstahlnetz als Faradaykäfig angebracht, um einen Strahlungsaustritt zu minimieren. Am Ende des Reaktors besteht Anschluss zu einem Manometer zur Druckkontrolle sowie zu zwei Kühlfallen zum Auffangen überschüssigen Ammoniakgases, um eine Freisetzung in die Umwelt oder in die Vakuumpumpe zu

vermeiden. Mittels eines T-Stückes können zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen zugeschaltet werden, um Ammoniakgas nach dem Auftauen der Kühlfallen zu absorbieren.

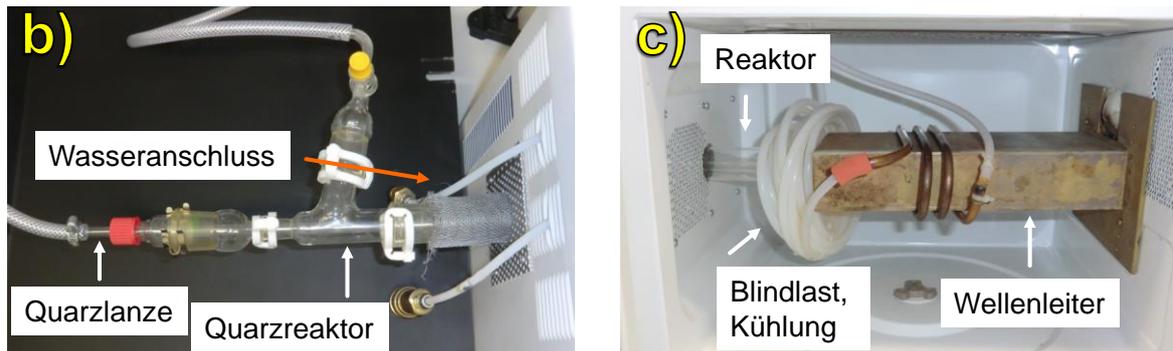
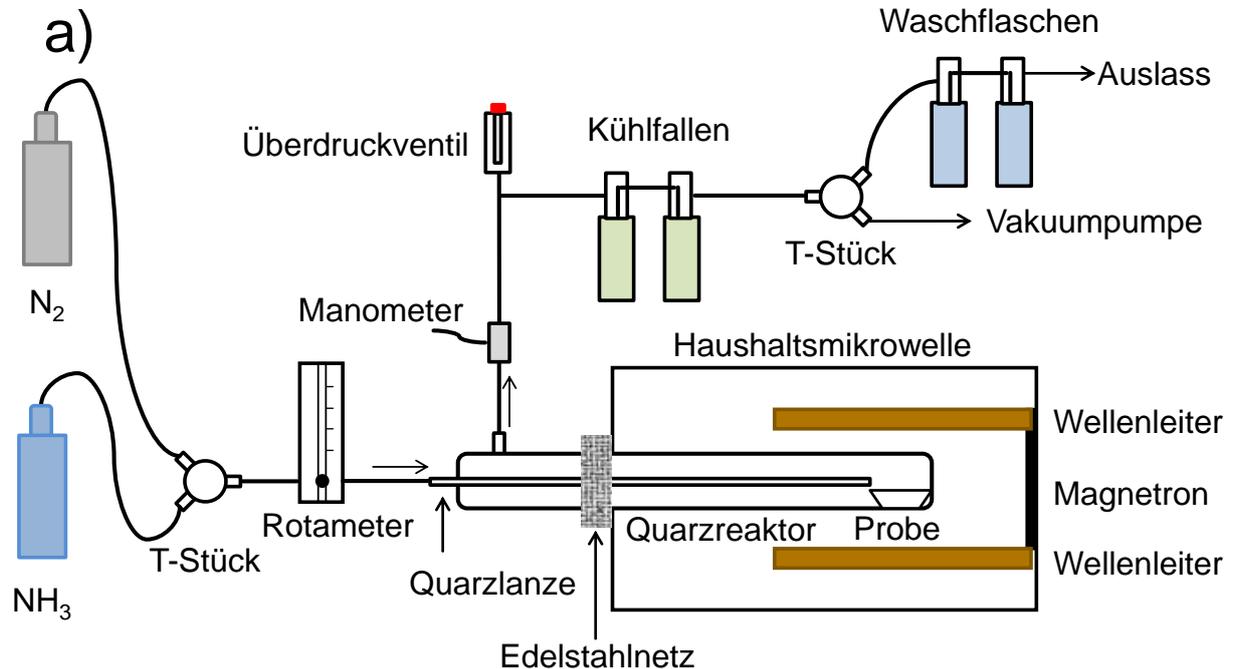


Abb. 2.3: a) Schematischer Aufbau der Anlage zur Durchführung mikrowelleninduzierter Plasmaammonolyse. b) Foto des Quarzreaktors und der Quarzlanze zur Gaseinleitung in den Reaktorraum c) Resonatorraum der Mikrowelle mit Wellenleiter, Kühlung und Quarzreaktor.

Zu Beginn der Nitridierung wurde die gesamte Anlage mehrmals sekuriert und mit Stickstoffgas (Linde, Reinheit 5.0; 99,999%) gespült, um Sauerstoff- und Feuchtigkeitsreste zu entfernen. Etwa 0,1 g – 0,2 g der zu nitridierenden Substanz wurde in einem Korundschißchen im Quarzreaktor vorgelegt. Um das Plasma zu zünden, wurde ein Ammoniakgasdruck von 13 – 14 mbar eingestellt und die Mikrowelle auf der höchsten Stufe (800 W) eingeschaltet. Die erfolgreiche Zündung des Plasmas äußerte sich in einer violetten Färbung (Abb. 2.4a). Anschließend wurde durch eine allmähliche Druckerhöhung ein Zieldruck von 100 mbar eingestellt, was eine Verfärbung des Plasmas nach orange zur Folge hatte (Abb. 2.4b). Dabei durfte die Druckerhöhung nicht zu schnell verlaufen, da sonst die Gefahr eines Erlöschens des Plasmas bestand.

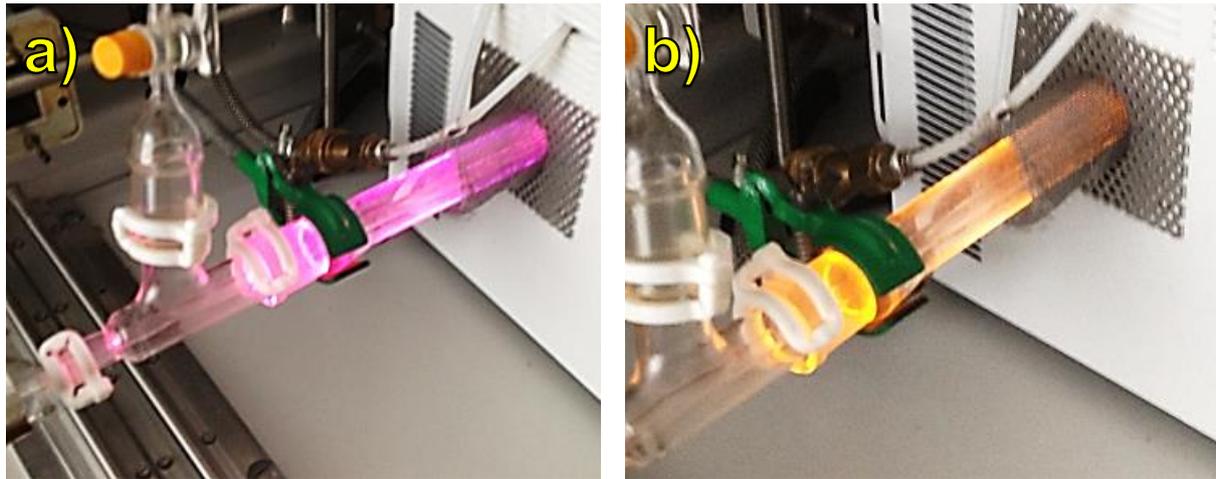


Abb. 2.4: Färbung des mikrowelleninduzierten Ammoniakplasmas bei einem Druck von a) 13 mbar (unmittelbar nach dem Zünden) und b) 100 mbar.

Nach 20 Minuten Reaktionszeit wurde die Mikrowelle ausgeschaltet und die Proben im Stickstoffstrom abgekühlt. Anschließend wurden die Proben aufgemörsert und erneut nitridiert, wobei der oben beschriebene Reaktionszyklus bis zu dreimal wiederholt wurde. Nach Beendigung eines Nitridierungsexperimentes wurde das in den Kühlfallen aufgefangene Ammoniak verdampft und durch zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet.

2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist ein einfach durchzuführendes Analyseverfahren zur Charakterisierung (poly-)kristalliner Proben hinsichtlich ihrer Phasenreinheit sowie zur Bestimmung der Zellparameter und der Kristallinität. Weiterhin sind Strukturlösungen oder -verfeinerungen möglich. Abhängig vom verwendeten Aufbau können auch temperaturabhängige XRD-Messungen durchgeführt werden, um beispielsweise Phasenübergänge nachzuvollziehen [69]. Weitere Vorteile dieser non-invasiven Methode sind die vergleichsweise kurzen Messzeiten und die geringen benötigten Probenmengen.

Grundlage der Röntgendiffraktion ist die BRAGG'sche Gleichung (2.5), welche den Zusammenhang zwischen Glanzwinkel θ und Netzebenenabstand d_{hkl} bei einer definierten Wellenlänge λ der eingestrahlteten Röntgenstrahlung herstellt. Der Faktor n bezeichnet die Beugungsordnung.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Die einfallende Röntgenstrahlung wird an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt. Die BRAGG'sche Gleichung beschreibt dabei das Auftreten konstruktiver Interferenz (Abb. 2.5) an einem periodisch angeordnetem Kristallgitter [70]. Die Netzebenenabstände sind durch das Kristallsystem und die

Zellmetrik bestimmt und erlauben recht eindeutig die Zuordnung eines Beugungsmusters zu einer gesuchten kristallinen Verbindung. Charakterisiert werden diese Netzebenen durch ihre Miller'schen Indices (hkl -Werte), die im Röntgenpulverdiffraktogramm den einzelnen Beugungsreflexen zugeordnet werden können. Aufgrund des höheren Abstandes d_{hkl} zwischen Netzebenen mit geringen Miller'schen Indices (Abb. 2.5b) treten die resultierenden Beugungsreflexe bei geringeren Glanzwinkeln auf. Anhand systematischer Auslöschungsbedingungen können weiterhin Aussagen über die Raumgruppe getroffen werden [70].

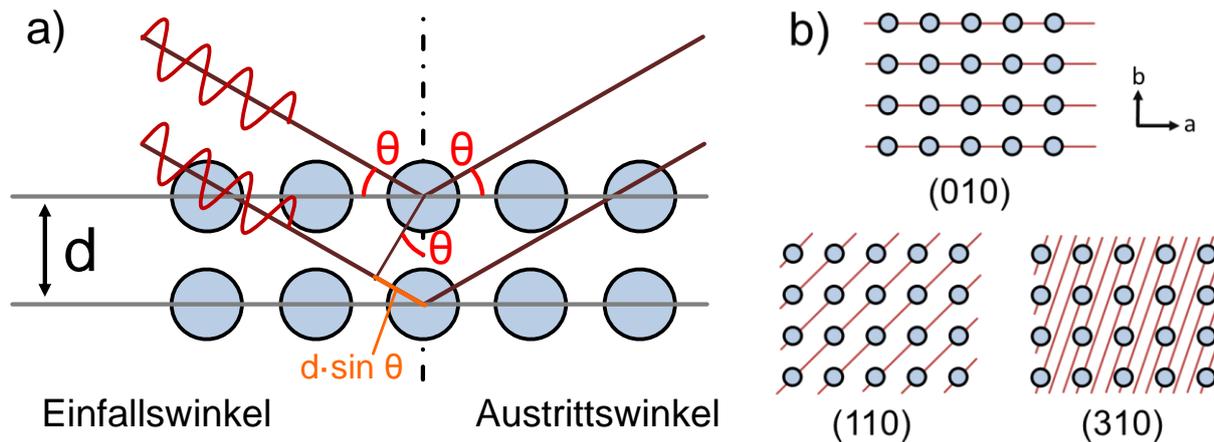


Abb. 2.5: a) Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an parallelen Kristallgitterebenen. Aus praktischen Gründen werden Diffraktogramme in Abhängigkeit vom doppelten Glanzwinkel (2θ) angegeben. b) Abhängigkeit des Netzebenenabstandes vom Betrag der Miller'schen Indices. Blickrichtung entlang der c-Achse.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Röntgenpulverdiffraktionsmessungen am Diffraktometer Bruker D8 unter Verwendung einer Cu-Röntgenröhre durchgeführt. Mittels eines Ni-Filters wurde die Cu- K_{β} -Strahlung absorbiert, sodass nur Cu- $K_{\alpha 1}$ - ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) und Cu- $K_{\alpha 2}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) gebeugt wurde. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem LynXEye-Detektor. Für eine typische Phasenanalyse wurde der Winkelbereich $2\theta = 10^{\circ} - 60^{\circ}$ mit einer Schrittweite von $0,0053^{\circ}$ und einer Detektionszeit pro Messpunkt von $0,5 \text{ s}$ vermessen. Die Analyse hinsichtlich der Phasenzusammensetzung erfolgte mit der Software EVA der Fa. Bruker durch Vergleich mit Datenbankreferenzen der PDF-Datenbank (Version 2011, [71]).

Rietveld-Verfeinerung

Für eine tiefere Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme, d.h. zur Bestimmung der Zellparameter, von Kristallitgrößen, Gitterverspannungen und zur quantitativen Phasenanalyse, aber insbesondere zur vollständigen Strukturverfeinerung findet die Rietveld-Methode breite Anwendung [72]. Dabei werden iterativ Parameter eines berechneten Pulverdiffraktogramms auf Basis eines Strukturmodells verfeinert, um eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erreichen. Zur Beurteilung der Übereinstimmung einer Rietveld-Verfeinerung mit den experimentellen Daten werden verschiedene R-Faktoren (R_p : Profil-R-Faktor; Gleichung 2.6 sowie R_{wp} : gewichteter Profil-R-Faktor; Gleichung 2.7) herangezogen, welche ein Maß für die Abweichung

der Intensitäten y_i des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms (y_{ic}) darstellen (w_i : Wichtungsfaktor) [70].

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|}{\sum_i y_i} \cdot 100 \quad (2.6)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i \cdot y_i^2}} \cdot 100 \quad (2.7)$$

Als Gütefaktor für die Verfeinerungen wurde im Rahmen dieser Arbeit der χ^2 -Wert diskutiert. Dieser berechnet sich für jeden Datensatz nach Gleichung 2.8 aus dem R_{wp} -Wert der Verfeinerung und dem kleinstmöglichen Wert, den R_{wp} theoretisch annehmen kann (R_{exp}).

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.8)$$

Die Form der Diffraktionspeaks kann mit verschiedenen Profildfunktionen beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Zellparameterbestimmungen (Kapitel 3.2) eine pseudo-Voigt-Funktion gewählt [73] und zur Kristallitgrößen- und Gitterverspannungsbestimmung aus der Reflexverbreiterung (Kapitel 3.1 und 3.2) eine Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt-Funktion genutzt [74]. Bei der Verwendung der Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt-Funktion kann zusätzlich die Gerätehalbwertsbreite der Reflexe, die anhand eines Pulverdiffraktogramms einer Korundprobe bestimmt wurde, berücksichtigt werden. Da die Reflexverbreiterung außerdem sowohl von der Kristallitgröße (size) als auch von Gitterverspannungen bzw. Defektkonzentrationen (strain) abhängt [75], können beide Größen anhand der Reflexverbreiterung bestimmt werden.

Zur Aufnahme qualitativ hochwertiger Röntgenpulverdiffraktogramme wurden Messungen im Winkelbereich $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,0053^\circ$ und einer Aufnahmezeit von 1s pro Messpunkt (Kristallitgrößenbestimmung verschiedener CaTaO₂N-Proben; Kapitel 3.1) bzw. 2s pro Messpunkt (Kristallitgrößenbestimmung verschiedener Oxidnitridproben; Kapitel 3.2) durchgeführt. Für die Zellparameterbestimmung verschiedener Verbindungen der Zusammensetzung Ca_{1-x}Sr_xTaO₂N (Kapitel 3.2) wurden Datensätze mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und 2s pro Messpunkt im Winkelbereich $2\theta = 15^\circ - 120^\circ$ aufgenommen. Um Untergrundeffekte zu minimieren, wurden die Proben auf einem (911)-orientierten Si-Einkristall-Probenträger präpariert. Die Rietveld-Analysen erfolgten mit dem Programm FullProf 2000 [76].

2.4 UV/Vis-Spektroskopie

Bei Absorption von UV- oder sichtbarer Strahlung kommt es zu einer elektronischen Anregung, welche zu charakteristischen Absorptionsspektren führt. Für molekulare Substanzen, beispielsweise organische Farbstoffe, findet eine Anregung vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, highest occupied molecular orbital) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) statt. Die Wellenlänge des absorbierten Lichtes korreliert dabei mit der Anregungsenergie zwischen HOMO und LUMO.

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur in Festkörpern wird das Bändermodell herangezogen (Kapitel 1), das als eine Erweiterung des Grenzorbitalkonzeptes auf makroskopische Festkörper mit sehr großer räumlicher Ausdehnung anzusehen ist. Die auf molekularer Ebene existierenden HOMO erfahren im Bändermodell aufgrund der theoretisch unendlichen Ausdehnung des Kristalls eine Verbreiterung zum Valenzband, während das niedrig unbesetzte Band (auf molekularer Ebene: LUMO) als Leitungsband bezeichnet wird [77]. Durch Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge können ebenfalls Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband überführt werden. Die dazu notwendigen Mindestanregungsenergien entsprechen der Bandlücke (E_g) und werden üblicherweise in Elektronenvolt angegeben (Die Umrechnung zwischen der Einheit des Elektronenvolts und der SI-Einheit Joule liefert Zusammenhang 2.9). Allerdings können auch Photonen mit einer höheren Energie $E \geq E_g$ zu einer Anregung führen, sodass im UV/Vis-Spektrum von Festkörpern keine Banden, sondern vielmehr Absorptionskanten zu finden sind.

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (2.9)$$

UV/Vis-Spektroskopie gelöster Verbindungen in Transmission

Prinzipiell können UV/Vis-Spektren sowohl in Lösung, als auch am Festkörper vermessen werden. Bei Transmissionsmessungen in Lösung ist hierbei allerdings der Lösungsmittelfekt zu berücksichtigen, der eine wellenlängenabhängige Verschiebung oder Verbreiterung der Banden zur Folge haben kann [78]. Die Transmission T ergibt sich aus dem Verhältnis der Intensität des transmittierten Lichtes I zur Intensität des eingestrahlenen Lichtes I_0 (Gleichung 2.10). Die Bestimmung von I_0 erfolgt dabei durch eine vorangegangene Leermessung.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

Nach dem LAMBERT-BEER'schem Gesetz (Gleichung 2.11) ergibt sich die konzentrationsproportionale Größe der Extinktion E aus dem dekadischen Logarithmus der Transmission T bei starker

Verdünnung. Bei gegebener Weglänge d und bekanntem Extinktionskoeffizienten ε ist eine direkte Konzentrationsbestimmung möglich.

$$E = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.11)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden UV/Vis-Messungen zur Konzentrationsbestimmung wässriger Methylorangeflösungen diskutiert. Im untersuchten Konzentrationsbereich ($\leq 50 \mu\text{mol/L}$) gilt das LAMBERT-BEER'sche Gesetz (s. Anhang, Abb. A1).

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren in Transmission wurde die zu untersuchende Probe in einer PMMA-Küvette (Fa. Brand) mit einer Weglänge $d = 1 \text{ cm}$ im Photometer UV-3100 der Fa. VWR vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie an Festkörpern in diffuser Reflexion

Die diffuse Reflexion wird neben Absorptionsvorgängen auch durch Streueffekte beeinflusst, die von der Partikelgröße der Proben abhängen. Als Referenzen für maximale Reflektivität (entspricht I_0) werden Materialien mit möglichst geringer Absorption, wie beispielsweise BaSO_4 oder LiF eingesetzt. Das Intensitätsverhältnis I/I_0 einer Probenmessung entspricht somit der Reflektivität R der Probe.

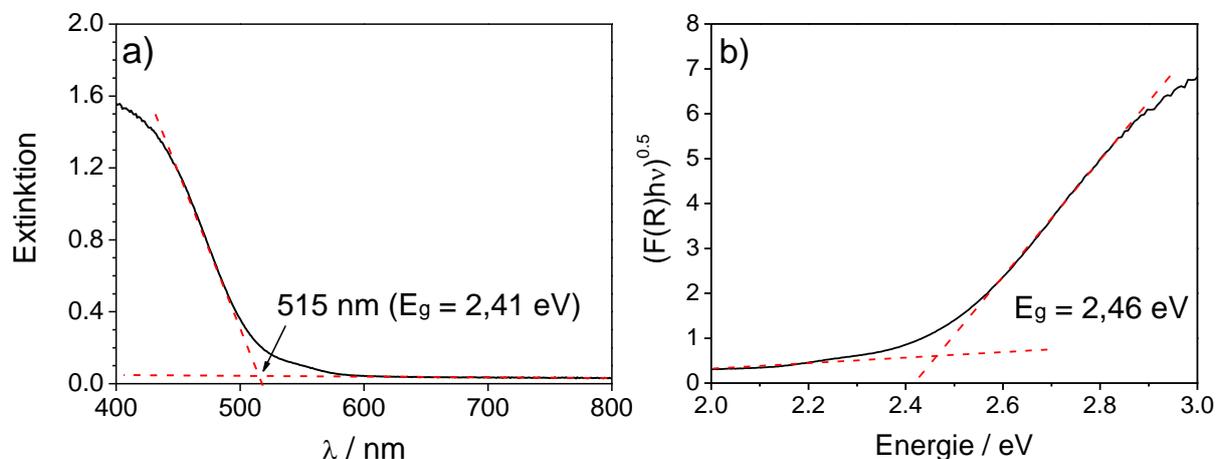


Abb. 2.6: Bestimmung der optischen Bandlücke einer CaTaO_2N -Probe nach a) der SHAPIRO-Methode und b) der KUBELKA-MUNK-Funktion.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke oxidischer und oxidnitridischer Proben wurden sowohl die SHAPIRO-Methode [79], als auch die KUBELKA-MUNK-Auswertung [80] angewandt. Beide Verfahren sind exemplarisch an einer CaTaO_2N -Probe in Abb. 2.6 abgebildet. Nach der SHAPIRO-Methode wird gemäß Gleichung 2.12 das gemessene Reflexionsspektrum $R(\lambda)$ in ein Extinktionsspektrum $E(\lambda)$ unter Vernachlässigung unterschiedlicher Streueffekte der Probe und des Weißstandards umgerechnet.

$$E(\lambda) = -\lg R(\lambda) \quad (2.12)$$

Durch eine Tangentenkonstruktion wird aus dem Extinktionsspektrum die Wellenlänge der optischen Bandlücke λ_g graphisch ermittelt (Abb. 2.6a) und in die Bandlückenenergie E_g umgerechnet (Gleichung 2.13). Als Naturkonstanten sind das Planck'sche Wirkungsquantum h und die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c einzusetzen.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (2.13)$$

Als Alternative findet die Bandlückenbestimmung oxidnitridischer Proben nach der KUBELKA-MUNK-Funktion breite Anwendung [15,26,81,82]. Dabei werden die erhaltenen Reflektivitäten R gemäß Gleichung 2.14 in die KUBELKA-MUNK-Funktion $F(R)$ konvertiert, welche Absorptions- und Streueffekte berücksichtigt und proportional zum Extinktionskoeffizienten ist [79,80].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.14)$$

Für die Auswertung wird $(F(R) \cdot hv)^n$ gegen hv aufgetragen (Abb. 2.6b), wobei der Exponent n je nach Art des Bandüberganges verschiedene Werte annimmt [83].

$n = 2$: direkter, erlaubter Übergang

$n = 1/2$: indirekter, erlaubter Übergang

$n = 3$: direkter, verbotener Übergang

$n = 1/3$: indirekter, verbotener Übergang

Eine vergleichende graphische Auftragung aller vier Fälle wird als McLEAN-Analyse bezeichnet. Im Idealfall zeigen sich bei mindestens einer Auftragung zwei zur Auswertung geeignete lineare Abschnitte. Bei der Verwendung verschiedener Exponenten (bzw. der Annahme unterschiedlicher Bandübergänge) kann es zu teils erheblichen Abweichungen der optischen Bandlücken ($\leq 0,3$ eV) kommen [79,84]. Die in dieser Arbeit gezeigten KUBELKA-MUNK-Auftragungen legen einen indirekten, erlaubten Bandübergang ($n = 1/2$) nach einer McLEAN-Analyse zugrunde. In der Literatur existierende Bandstrukturrechnungen gehen sowohl von einem direkt erlaubten, als auch einem indirekt erlaubten Bandübergang für verschiedene Perowskit-Oxidnitride aus [85,86]. Durch Anlegen zweier Tangenten an die linearen Teile des Graphen der KUBELKA-MUNK-Auftragung wird aus dem Schnittpunkt die Bandlücke ermittelt. Dabei wird der Fehler dieser Bandlückenbestimmung in dieser Arbeit mit 0,03 eV angenommen.

Die UV/Vis-Reflexionsspektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 19 der Fa. Perkin Elmer unter Verwendung von BaSO₄ als Weißstandard mit einer Scangeschwindigkeit von 120 nm/min und einer Auflösung von 1 nm aufgenommen. Die kreisförmige Probenoberfläche beträgt 4,9 mm².

2.5 IR-Spektroskopie

Durch die Absorption von IR-Strahlung werden in der Probe Molekülschwingungen und -rotationen bzw. im Festkörper Gitterschwingungen bei gleichzeitiger Absorption der IR-Strahlung angeregt [87]. Für molekulare Substanzen hängt die Schwingungsfrequenz ν der absorbierten IR-Strahlung von der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ gemäß Gleichung 2.15 ab (m_1, m_2 : Masse der an den Schwingungen beteiligten Teilchen).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.15)$$

Üblicherweise werden IR-Spektren in Abhängigkeit der Wellenzahl als energieproportionale Größe aufgetragen. Gleichung 2.16 zeigt den Zusammenhang zwischen Wellenzahl $\tilde{\nu}$, Schwingungsfrequenz ν und Energie E .

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc} \quad (2.16)$$

Aus den Gleichungen 2.15 und 2.16 folgt dass die Wellenzahl einer Schwingung umso höher ist, je größer die Kraftkonstante k und damit die Bindungsstärke ist. Weiterhin finden sich Schwingungen zwischen kleinerem Atommassen (d. h. leichteren Elementen) ebenfalls bei höheren Wellenzahlen, was eine qualitative Zuordnung der im IR-Spektrum auftretenden Banden erlaubt. Zudem müssen Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen von Deformationsschwingungen, welche bei niedrigeren Wellenzahlen auftreten, unterschieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden IR-spektroskopische Untersuchungen sowohl in Transmission als auch in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Um die Messzeit sehr gering zu halten, wird ein Interferogramm aufgenommen und das IR-Spektrum nach einer Fouriertransformation generiert (FT-IR). Die FT-IR-Spektren können als Transmissions- oder Extinktionsspektren erhalten werden.

Als elegante Methode zur IR-spektroskopischen Untersuchung fester Proben findet der ATR-Messmodus breite Anwendung. Dabei wird das Phänomen der Totalreflexion an der Grenzfläche der Probe und eines Kristalls wie beispielsweise Diamant, Silizium oder Germanium ausgenutzt [88]. Mit der Totalreflexion verbunden ist die Bildung einer evaneszenten Welle, welche in die Probe eindringt und deren Intensität mit zunehmender Entfernung zur Grenzfläche (wenige Mikrometer) rasch abnimmt [89]. Daher ist die ATR-Methode eine stark oberflächensensitive Methode, die deshalb auch im Bereich der Grenzflächenanalytik weit verbreitet ist [90]. Wie im Fall der Transmissionsmessung wird auch hier die wellenzahlabhängige Intensitätsabnahme der IR-Strahlung detektiert.

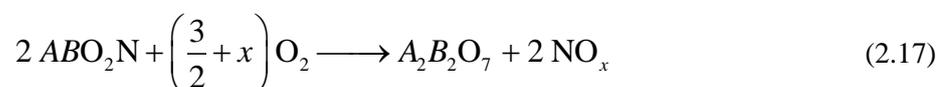
Sämtliche FT-IR-spektroskopische Messungen wurden am Spektrometer Bruker Alpha durchgeführt, welches modular mit einer Transmissionseinheit (Alpha-T) oder einer ATR-Einheit (Platinum-ATR) mit Diamantkristall versehen werden konnte. Alle Spektren wurden im Wellenzahlbereich 4000 – 400 cm^{-1} nach einer Fouriertransformation mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Vor der ersten Transmissionsmessung bzw. vor jeder ATR-Messung wurde ein Hintergrundspektrum aufgenommen und von der Messung abgezogen. Die resultierenden IR-Spektren wurden aus 16 (Transmissionsmessungen) bzw. 24 Einzelspektren (ATR-Modus) gemittelt. Die Integration der Peaks und weitere Spektrenbearbeitung wurde mit dem Programm Opus 7.2 der Fa. Bruker vorgenommen.

Entgegen der üblichen Konvention sind alle IR-Spektren in dieser Arbeit als Extinktionsspektren dargestellt, um konzentrationsproportionale Abhängigkeiten übersichtlicher zu verdeutlichen und zu diskutieren.

2.6 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse

Thermogravimetrie (TG) bezeichnet temperaturabhängige Massenänderungen einer Probe während eines ablaufenden Temperaturprogrammes. Anhand thermogravimetrischer Daten können verschiedene Aussagen zur temperaturabhängigen Stabilität der Probe in verschiedenen Atmosphären getroffen werden. Weiterhin sind Rückschlüsse auf Zersetzungs- und Reaktionsmechanismen zugänglich. Häufig wird die TG mit weiteren Analyseverfahren, wie die Differenz-Thermoanalyse (DTA), Massenspektrometrie (MS) oder IR-Spektroskopie gekoppelt, was eine genauere Analyse oder Quantifizierung entstehender Zersetzungsprodukte erlaubt. Im Rahmen dieser Arbeit wird u.a. auf die Auswertung der DTA-Signale eingegangen, die Rückschlüsse auf exo- oder endotherme Prozesse wie Phasenumwandlungen, Desorptionen oder Zersetzungsmechanismen zulässt. Gelegentlich erlaubt die DTA die Zuordnung einer Massenänderung in der TG zu mehreren, bei ähnlichen Temperaturen ablaufenden Prozessen. Die Aufnahme der DTA-Signale erfolgt stets in Bezug auf eine Referenzsubstanz, beispielsweise Al_2O_3 .

In dieser Arbeit werden thermische Massenänderungen oxidnitridischer Proben in synthetischer Luft diskutiert. Einerseits finden Untersuchungen bezüglich der thermischen Stabilität verschiedener Proben statt, andererseits Abschätzungen bezüglich des Stickstoffgehaltes der Proben, da Oxidnitride der Zusammensetzung $AB(\text{O},\text{N})_3$ gemäß Gleichung 2.17 bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffzufuhr reoxidieren.



Aus dem Massenzuwachs nach der Reoxidation lässt sich nach Gleichung 2.18 der Stickstoffgehalt unter bestimmten Voraussetzungen berechnen [15]. Dabei stehen y für die Anzahl Formeleinheiten Stickstoff je Formeleinheit Oxidnitrid, Δm für die Massendifferenz der Probe nach erfolgter Reoxidation und M für die jeweiligen molaren Massen. Diese Formel gilt auch für unvollständig nitrierte Proben gemäß der Zusammensetzung ABO_xN_y .

$$y = \frac{\Delta m}{m_{\text{Oxidnitrid}}} \cdot \frac{M_{\text{Oxid}}}{\left(1 + \frac{\Delta m}{m_{\text{Oxidnitrid}}}\right)} \cdot \frac{1}{10} \quad (2.18)$$

Dabei ist zu beachten, dass keine Änderungen der Oxidationsstufen der Elemente A und B sowie kein Vorliegen von Fremdphasen angenommen wird.

Thermische Untersuchungen wurden an einer Thermowaage der Fa. Netzsch STA 449C durchgeführt. Als Referenzsubstanz für die DTA wurde ein leerer Korundtiegel verwendet. Etwa 15 – 25 mg der Probe wurden in einen weiteren Korundtiegel eingewogen. Für die Reoxidationsexperimente wurden ein Gasstrom synthetischer Luft (Linde, $N_2/O_2 = 80/20$) von 20 mL/min eingestellt. Als Schutzgas wurde Argon (Linde, Reinheit 4.6; 99,996%) mit einem Gasstrom von 10 mL/min eingesetzt. Vor jedem Experiment wurde die Thermowaage bei laufenden Gasströmen 30 Minuten equilibriert und anschließend die Probenkammer mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1200 °C aufgeheizt. Anschließend wurde ohne Haltezeit definiert mit 10 K/min auf 800 °C abgekühlt.

2.7 Stickstofftieftemperaturadsorption

Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften sowie Porositäten fester Proben ist die Stickstofftieftemperaturadsorption eine der wichtigsten Methoden. Prinzipiell kann aber auch die Tieftemperaturadsorption jedes anderen Inertgases (z. B. Ar, He) eingesetzt werden, um Oberflächeneigenschaften fester Materialien zu charakterisieren. Adsorptionsmessungen werden bei der Siedetemperatur des Stickstoffs (77 K) unter verschiedenen Stickstoffdrücken nach einer definierten Equilibrierungszeit durchgeführt. Die erhaltenen Adsorptionsisothermen ergeben sich dann aus der Auftragung des adsorbierten Gasvolumens gegen den Relativdruck (p/p_0 ; $p_0 = \text{Atmosphärendruck}$), was in Abb. 2.7a am Beispiel einer hydrothermal synthetisierten $Ca_2Ta_2O_7$ -Probe mit einer hohen spezifischer Oberfläche gezeigt ist.

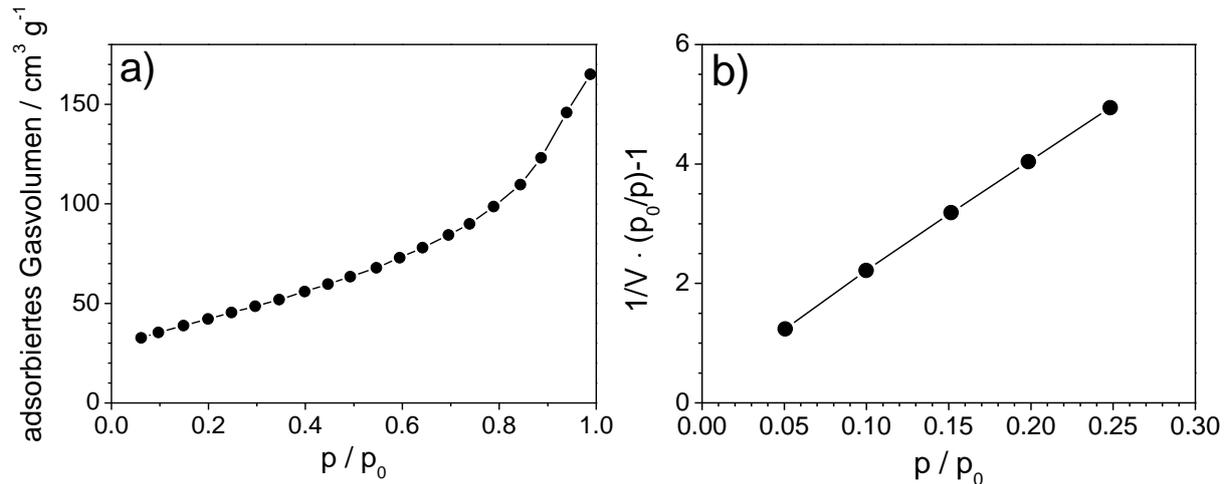


Abb. 2.7: a) Stickstofftieftemperaturadsorptionsisotherme einer hydrothermal synthetisierten $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Probe in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p_0 . b) Auftragung der linearisierten Form des BET-Plots im Bereich $p/p_0 \leq 0,3$ zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Die berechnete spezifische Oberfläche beträgt $183 \text{ m}^2/\text{g}$.

Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung nanokristalliner Materialien sind die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und die Porenradienverteilung. Die spezifische Oberfläche wird nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) nach Gleichung 2.19 bestimmt [91].

$$\frac{1}{V} \left(\frac{p}{p_0} \right) - 1 = \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.19)$$

In dieser linearisierten Form der BET-Gleichung beschreibt V das adsorbierte Gasvolumen, V_m die Monoschichtkapazität, p/p_0 den Relativdruck bezogen auf den Sättigungsdampfdruck des Stickstoffs und die BET-Konstante C korreliert mit der Verdampfungsenthalpie der Monolagen. Das Auftragen von $1/V(p/p_0)$ gegen p/p_0 führt zur Bestimmung der Monoschichtkapazität V_m (Abb. 2.7b). Die BET-Theorie gilt allerdings nur für geringe Relativdrücke ($p/p_0 \leq 0,3$) in guter Näherung.

Gemäß Gleichung 2.20 kann somit die spezifische Oberfläche A_{spez} der Probe aus V_m bestimmt werden. Die dafür benötigten Naturkonstanten und Stoffeigenschaften sind die Avogadrozahl N_A , die Probenmasse m , der Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls A_A und das molare Volumen des Adsorptivs $V_{A,\text{mol}}$.

$$A_{\text{spez}} = \frac{V_m N_A A_A}{V_{A,\text{mol}} \cdot m} \quad (2.20)$$

Aus der spezifischen Oberfläche können durch einfache geometrische Überlegungen Partikeldurchmesser d bei bekannter Dichte ρ_P (in g/cm^3) einer Probe bestimmt werden (Gleichung 2.21). Dabei werden verschiedene vereinfachende Annahmen wie das Vorliegen unagglomerierter, einheitlicher und sphärischer Partikel getroffen.

$$d = \frac{6 \cdot 10^{-6}}{\rho_p \cdot A_{spez}} \quad (2.21)$$

Aus Tieftemperaturphysisorptionsexperimenten sind, wie bereits angedeutet, auch Porenradialverteilungen und Porenvolumina zugänglich. Barrett, Joyner und Halenda entwickelten eine Theorie zur Charakterisierung ideal zylindrischer Poren (BJH-Methode) für das Auftreten einer Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast der Sorptionskurve [92]. Diese wird durch Kapillarkondensation hervorgerufen und ist mathematisch durch die Kelvin-Gleichung (2.22) beschrieben. Dabei ist r_k der Kelvinradius, σ die Oberflächenspannung, V_m das Molvolumen des Adsorptivs, R die ideale Gaskonstante und p/p_0 der Relativdruck zum Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs. Die BJH-Methode ist im Porendurchmesserbereich 2 – 25 nm anzuwenden, da höhere Durchmesser mit höheren p/p_0 -Verhältnissen ($> 0,95$) korrelieren, bei denen bereits Kondensation außerhalb der Poren einsetzen kann und deshalb genaue Messungen nicht möglich sind.

$$r_k = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \quad (2.22)$$

Das Gesamtporenvolumen V_p ergibt sich aus der Sorptionsmessung bei hohen Relativdrücken unter der Annahme, dass alle Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt sind. Dadurch ergibt sich aus dem adsorbierten Gasvolumen V , der Molaren Masse des Adsorptivs M_A und der Dichte des flüssigen Adsorptivs $\rho_{A,l}$ das spezifische Gesamtporenvolumen $V_{p,spez}$ aus Gleichung 2.23.

$$V_{p,spez} = \frac{V \cdot M_A}{V_M \cdot \rho_{A,l}} \quad (2.23)$$

Experimentell wurde die Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionsisothermen in einer Gasphysi-sorptionsanlage Nova 1000 der Fa. Quantachrome Corporation durchgeführt. Zunächst wurden, abhängig von der vorher abgeschätzten spezifischen Oberfläche, etwa 0,1 – 1 g der Probe in eine Messzelle abgewogen, da nach Herstellerangaben der günstigste Messbereich im Bereich 2 – 25 m² Gesamtoberfläche liegt. Die Probe wurde im Vakuum für 1 Stunde bei einer Temperatur von 150 °C ausgeheizt und anschließend auf 77 K abgekühlt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde eine 5-Punkt-Messung im Bereich $p/p_0 = 0,05 - 0,25$ mit konstanten Messintervallen und einer Equilibrierungsdauer von 60 Sekunden vor der Registrierung eines Messwertes durchgeführt. Die Aufnahme vollständiger Adsorptions-/Desorptionsisothermen erfolgte im Messbereich $p/p_0 = 0,05 - 0,99$ mit einer Schrittweite von 0,05 und einer Equilibrierungsdauer von 60 Sekunden vor jedem Messpunkt.

2.8 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Aufgrund der begrenzten Auflösung der Lichtmikroskopie ($> 200 \text{ nm}$) ist die Elektronenmikroskopie ein in der Materialwissenschaft weit verbreitetes Verfahren zur Visualisierung von Nanostrukturen. Dabei sind zwei prinzipiell verschiedene Messmodi (REM, TEM) zu unterscheiden, die in diesem und dem nachfolgenden Abschnitt erläutert werden. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein oberflächenabbildendes Verfahren, die zu Aufnahmen mit einer maximalen Auflösung von etwa 10 nm führt. Dabei werden Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung bis zu 40 kV auf die Probe fokussiert und die Probenoberfläche mit diesem Elektronenstrahl abgerastert. Es kommt dabei zur Freisetzung von Sekundärelektronen (SE) und zur Rückstreuung der auftreffenden Elektronen (*back scattered electrons*, BSE). Die energieärmeren SE und energiereichen BSE können getrennt voneinander detektiert werden. Dabei erlaubt eine Sekundärelektronenaufnahme Rückschlüsse auf die Probenmorphologie, da die Sekundärelektronenemission stark vom Neigungswinkel der Probenoberfläche im Bezug zum Detektor abhängt. Im Gegensatz dazu nimmt die Rückstreuintensität der Elektronen vorwiegend mit der mittleren Ordnungszahl der Elemente in der Probe zu, sodass Rückstreuenaufnahmen einen Materialkontrast visualisieren.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Wird eine Probe von einem hochenergetischen Elektronenstrahl (typischerweise 15 keV) getroffen, kann es zusätzlich zu einer Anregung der inneren Elektronen der Atome in höhere Energieniveaus kommen. Das dabei entstehende Loch wird durch ein Elektron eines höheren Energieniveaus besetzt, was mit einer Emission eines Röntgenquants definierter Energie verbunden ist. Diese Röntgenstrahlung wird mit einem EDX-Detektor, typischerweise einem Si(Li)- oder Ge-Detektor, registriert [93]. Da die Energieabstände der Niveaus elementspezifisch sind und die Intensität mit der Anzahl der vom Elektronenstrahl getroffenen Atome steigt, können aus den Energien der detektierten Röntgenstrahlung qualitative und quantitative Aussagen zur Elementzusammensetzung der Probe getroffen werden. Grenzen der EDX zur quantitativen Analyse sind zum einen die vergleichsweise geringe energetische Auflösung (etwa 150 eV), was die Zuordnung benachbarter Peaks erschweren kann. Weiterhin ist das Signal/Rausch-Verhältnis bei niedrigen Energien vergleichsweise schlecht, was zu einer ungenauen quantitativen Bestimmung leichterer Elemente (insbesondere Elemente der Ordnungszahl < 5 , Bor) führt [94]. Absorptionseffekte der Proben führen ebenfalls zu einer Verfälschung der Ergebnisse, sodass in vielen Fällen eine Korrektur (ZAC-Korrektur) der Intensitäten vonnöten ist.

Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Abbildungen wurden mit Elektronenmikroskopen der Fa. Philips ESEM XL 30 FEG sowie Phenom Pro X im Rückstreumodus mit einer Beschleunigungsspannung von 10 – 15 kV aufgenommen. Die Detektion der EDX-Spektren wurden ausschließlich mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV an beiden Geräten vorgenommen.

2.9 Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Gegensatz zur REM werden bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die durch die Proben transmittierten Elektronen detektiert, was eine wesentlich höhere Beschleunigungsspannung der Elektronen von bis zu 400 kV erfordert [93]. Damit ist eine deutlich höhere Auflösung im Vergleich zum REM bis hin zur Auflösung einzelner Atome im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM) verbunden. Um eine Elektronentransmission zu ermöglichen, muss diese möglichst dünn (unter 100 nm) präpariert werden. Je heller ein Bereich einer TEM-Aufnahme erscheint, desto höher ist die Menge der durch die Probe transmittierten Elektronen. Folglich entstehen insbesondere durch die unterschiedliche Absorption verschiedener Elemente, aber auch durch Dichte- und Dickeunterschiede hervorgerufene Ablenkungen des Elektronenstrahls in TEM-Aufnahmen Abbildungs kontraste.

Elektronenbeugung

Zusammen mit HR-TEM ist die Durchführung von Elektronenbeugungsexperimenten an kleinen, vorzugsweise kristallinen Bereichen einer Probe möglich. Im Gegensatz zur Röntgeneinkristalldiffraktion können Beugungsexperimente an Kristallen mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern durchgeführt werden. Dabei werden durch Fouriertransformation der HR-TEM-Abbildung Phaseninformationen für ein Elektronenbeugungsdiagramm als Darstellung des reziproken Gitters erhalten [70]. Durch eine Indizierung des erhaltenen Beugungsbildes können letztendlich Aussagen über die Kristallinität der Probe (amorph, poly- oder einkristallin), Zwillingsbildung oder die Raumgruppe der Kristallstruktur einkristalliner Bereiche der Proben gewonnen werden.

Alle gezeigten TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsdiagramme wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop der Fa. Philips CM 20T mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt.

2.10 Bestimmung und Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität

2.10.1 Photokatalytische Methylorangezerersetzung in wässriger Lösung

Diese Arbeit befasst sich vorrangig mit der Untersuchung photokatalytischer Aktivitäten hinsichtlich der Methylorangezerersetzung in wässriger Lösung. Experimentell wurde die Stabilität von Methylorange bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge $\lambda \geq 300$ nm bei Abwesenheit eines Katalysators nachgewiesen, sodass eine Konzentrationsabnahme tatsächlich nur bei Vorliegen eines Photokatalysators erfolgt. Während eines Experimentes wurde zunächst die Katalysatorprobe in der Methylorangefärbung suspendiert und anschließend bestrahlt. Um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Abbauraten zu gewährleisten, wurden alle Bestrahlungsexperimente mit der gleichen Methylorangekonzentration, Katalysatoreinwaage, Emissionsleistung der Lampe und Bestrahlungsdauer sowie dem gleichen Lösungsvolumen durchgeführt. In einer vorangegangenen Arbeit erfolgte bereits eine Optimierung der Katalysatorkonzentration hinsichtlich auftretender Streueffekte [32]. Dennoch ist zu beachten, dass bei gleicher Katalysatormenge Streueffekte unterschiedlich stark ausfallen können, da diese mit abnehmender Partikelgröße zunehmen und folglich von der spezifischen Oberfläche der eingesetzten Probe abhängen.

Nach einem Bestrahlungsexperiment wird durch UV/Vis-spektroskopische Konzentrationsbestimmung der Methylorangefärbung die Konzentrationsabnahme $\Delta c/c_0$ erhalten. Zum Vergleich wird die Methylorangekonzentrationsabnahme $\Delta c/c_0$ auf einen definierten Zeitraum t und die Masse des Katalysators m_{Kat} (bei gleichbleibendem Suspensionsvolumen) gemäß Gleichung 2.24 bezogen und als photokatalytische Aktivität A bezeichnet.

$$A = \frac{\left(\frac{\Delta c}{c_0} \right)}{t \cdot m_{Kat}} \quad (2.24)$$

Die photokatalytische Aktivität A bezieht sich aufgrund der konstanten Katalysatoreinwaagen immer auf eine definierte Katalysatormasse. Um eine massenunabhängige Materialkonstante zu erhalten, wird die stoffmengenbezogene photokatalytische Aktivität A_{mol} wie in Gleichung 2.25 aus der Aktivität A und der molaren Masse M erhalten.

$$A_{mol} = A \cdot M_{Kat} \quad (2.25)$$

In Abb. 2.8 ist der Aufbau der optischen Bank zur Durchführung eines Bestrahlungsexperimentes gezeigt. Als Strahlungsquelle wurde eine Xe-Bogenlampe (Fa. LOT-Oriel) mit einer Leistung von 150 W genutzt, die im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 800$ nm eine nahezu konstante Emissions-

leistung aufweist (s. Anhang, Abb. A2). Um während der Dauer der gesamten Arbeit eine konstante Strahlungsleistung zu erhalten, wurde die Leistung der Lampe auf 120 W eingestellt. Mittels Spiegel an der probenabgewandten Seite des Lampengehäuses wird rückwärts emittierte Strahlung reflektiert. Die Strahlung wird mittels einer Linse fokussiert, tritt anschließend durch eine Blende und einen thermostatierten Wasserfilter, um IR-Strahlung ($\lambda \geq 800$ nm) zu absorbieren. Weiterhin wurde UV-Strahlung mittels verschiedener UV-Filter ($\lambda \leq 300$ nm, ≤ 420 nm, Absorptionskurven der Filter im Anhang, Abb. A3) absorbiert. Anschließend trifft die Strahlung auf die Probensuspension ($V = 3,3$ mL), welche in einer verschlossenen PMMA-Küvette mit konstanter Geschwindigkeit (800 U/min) gerührt wird.

Zur Probenpräparation wurden 10,0 mg der Katalysatorprobe in 50 mL einer Methylorangelösung der Konzentration $c = 50$ $\mu\text{mol/L}$ mit Hilfe einer Sonotrode (Sonopuls UW 2200 der Fa. Brandelin) bei 30% Leistung für 1 Minute suspendiert. 3,3 mL dieser Suspension wurden in eine trockene PMMA-Küvette (Fa. Brand), welche zuvor jeweils mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis: 1/1) und anschließend mit destilliertem Wasser gespült wurde, überführt.

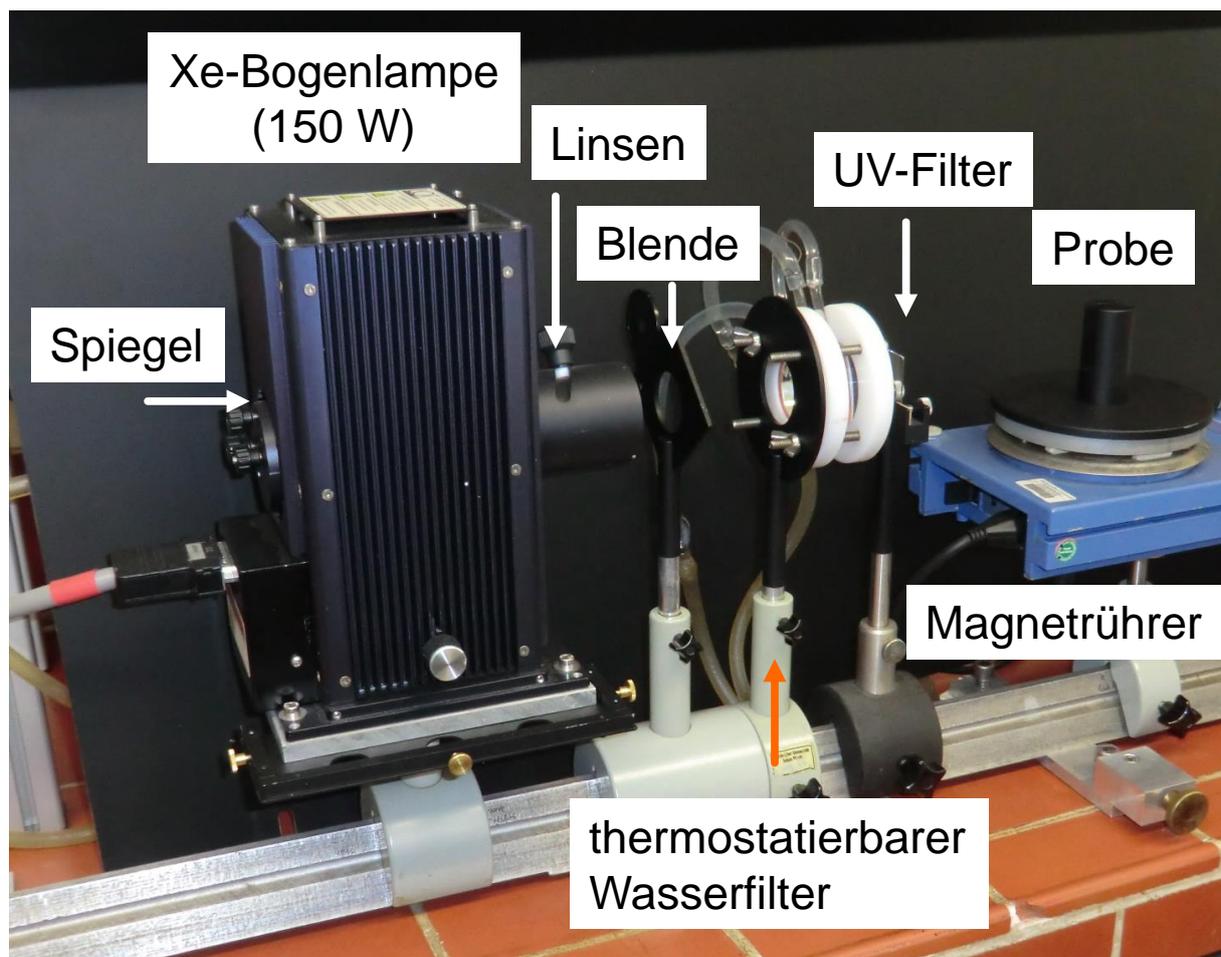
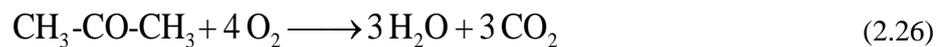


Abb. 2.8: Aufbau der optischen Bank zur Bestrahlung suspendierter Katalysatoren in Methylorangelösung. Nicht gezeigt ist die Einheit zur Lampensteuerung.

Die Suspension wurde unter ständigem Rühren für 3 Stunden bestrahlt. Ein weiterer Teil der Suspension wurde gleichzeitig unter Lichtausschluss als unbelichtete Referenzprobe gelagert. Die bestrahlte Suspension und unbelichtete Referenz wurden anschließend jeweils zweimal für 10 Minuten bei 3500 U/min zentrifugiert und die Extinktion der dekantierten Lösung bei einer Wellenlänge $\lambda = 467 \text{ nm}$ UV/Vis-spektroskopisch bestimmt.

2.10.2 Photokatalytische Acetonzerersetzung in der Gasphase

Die Verfolgung der photokatalytischen Acetonoxidation in Gasphase erfolgte *in-situ* mittels Transmissions-IR-Spektroskopie. Bei Annahme einer Totaloxidation wird gemäß Gleichung 2.26 Aceton zu H_2O und CO_2 oxidiert, was eine IR-spektroskopische Untersuchung des Eduktes Aceton und der Produkte anhand der Extinktionen ihrer Schwingungsbanden ermöglicht (Abb. 2.9).



Zur Quantifizierung wurden die integralen Extinktionen folgender Schwingungsbanden in den angegebenen Wellenzahlbereichen herangezogen. Aceton: $\nu(\text{C=O})$: $1855 - 1630 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-H})$: $3155 - 2755 \text{ cm}^{-1}$; H_2O : $\nu(\text{O-H})$: $3957 - 3517 \text{ cm}^{-1}$ und CO_2 : $\nu(\text{C=O})$: $2405 - 2280 \text{ cm}^{-1}$. Dabei ist zu beachten, dass eine teilweise Überlagerung der Carbonylvalenzschwingung des Acetons mit O-H-Deformationsschwingungen des H_2O ($2000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) vorliegt.

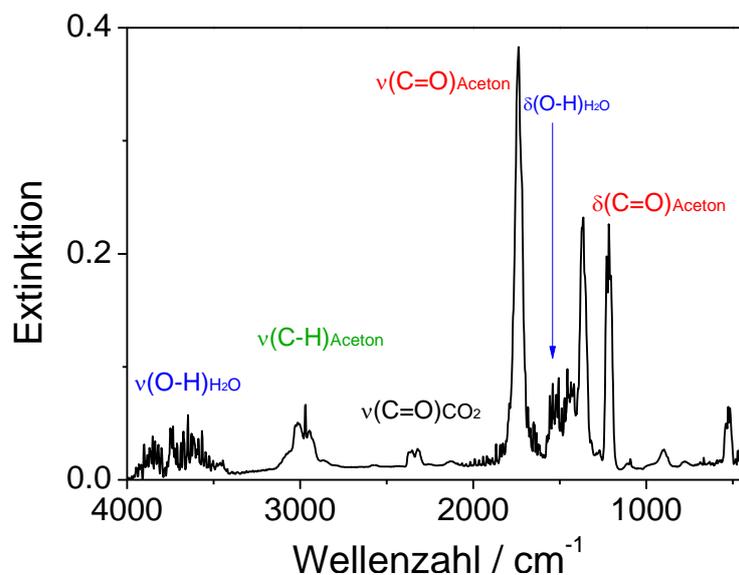


Abb. 2.9: Gasphasen-IR-Spektrum, aufgenommen während eines Acetonoxidationsexperimentes sowie Zuordnung aller für die Auswertung relevanten Schwingungsbanden von Aceton, H_2O und CO_2 .

Als Korrektur von Umgebungseinflüssen wurden von den ermittelten Integralen der H_2O -Schwingungen und CO_2 -Schwingungen die aus einem Bestrahlungsexperiment unter Verwendung eines Probenträgers ohne Probe und unter gleichen Messbedingungen erhaltenen Integrale abgezogen. Für eine ausführliche Diskussion dazu wird auf Kapitel 3.3 verwiesen.

Da sich Kapitel 3.3 ausführlich mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Anlage zur *in-situ* Verfolgung der photokatalytischen Acetonoxidation befasst, wird an dieser Stelle nur kurz auf die experimentellen Bedingungen zur Versuchsdurchführung eingegangen.

Zur Probenpräparation wurde auf einem zugeschnittenen Mikroskopieobjektträger (Fläche ca. $3\text{ cm} \cdot 1,3\text{ cm}$) mit $35\text{ }\mu\text{m}$ dickem Klebeband eine quadratische Fläche mit 1 cm Kantenlänge abgeklebt. Die Katalysatorsuspension wurde mit wenig Propan-2-ol und einer Spatelspitze der Probensubstanz hergestellt und auf den Objektträger aufgebracht. Nach dem Trocknen der Suspension wurde mit einem weiteren Objektträger überstehende Substanz abgestreift, sodass eine definierte quadratische Schicht mit 1 cm Kantenlänge und $35\text{ }\mu\text{m}$ Dicke resultierte (Abb. 2.10a). Diese Probe wurde in eine Gasmesszelle eingebracht (Abb. 2.10b) und diese anschließend für 2 Minuten mit Sauerstoff (Fa. Linde) gespült. Anschließend wurde mit einem IR-Spektrometer Alpha der Fa. Bruker zunächst ein Hintergrundspektrum der Gaszelle aufgenommen und unmittelbar danach $2\text{ }\mu\text{L}$ Aceton injiziert und die Messzelle verschlossen. Es wurden anschließend alle 5 Minuten IR-Spektren aufgenommen. Das Spektrometer wurde mit einem Plexiglasgehäuse abgeschirmt und dessen Innenraum mit einem Stickstoffstrom (Linde, Reinheit 5.0; 99,999%) von 150 mL/min gespült. Um Feuchtigkeits- und CO_2 -Reste zu entfernen, befand sich innerhalb der Abdeckung ein mit KOH-Plättchen gefülltes Wägeschälchen. Nach 60 Minuten Equilibrierungszeit unter den beschriebenen Bedingungen wurde die Xe-Bogenlampe eingeschaltet und die Probe in der Gaszelle für 6 Stunden bestrahlt.

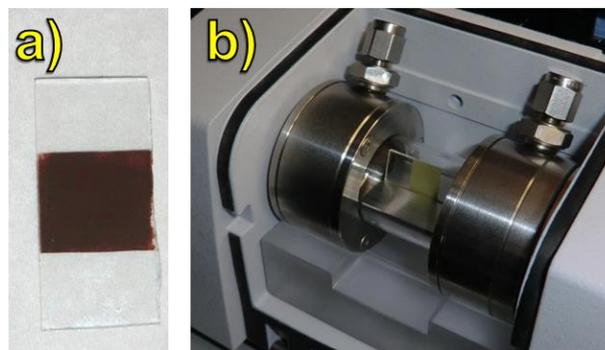


Abb. 2.10: a) Aufnahme einer für die Acetonoxidation präparierten CoO_x -beladenen SrNbO_2N -Schicht. b) Aufnahme der beladenen Gaszelle zur Durchführung einer Acetonoxidation.

2.11 Impedanzspektroskopie

Zur Charakterisierung von Ohm'schen Bauteilen wie Widerstände, Spulen oder Kondensatoren, ist die Impedanzspektroskopie eine weit verbreitete Methode [95]. Ferner findet sie auch in der Festkörperphysik zur Materialcharakterisierung (z. B. Ionenleiter) Anwendung [96]. Die Impedanzspektroskopie beschreibt das Verhalten einer Probe im elektrischen Wechselfeld, basierend auf der Messung der Wechselstromwiderstände (Impedanzen) oder der Wechselstromleitwerte (Admittanzen). Dabei handelt es sich um komplexe Größen, die aus einem Real- und einem Imaginärteil bestehen. Durch frequenzabhängige Impedanzanalyse sind verschiedene Kenngrößen wie die komplexe Dielektrizitätsfunktion ε^* , komplexe Leitfähigkeiten σ^* , der dielektrische Verlust $\tan \delta$ und aus temperaturabhängigen Messungen auch Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten zugänglich. Ferner können im Idealfall auch Korngrenzeneffekte von Bulkigenschaften separiert werden.

Während einer Impedanzmessung wird eine Wechselspannung niedriger Amplitude an eine Probe definierter Geometrie, welche beidseitig mit Elektroden kontaktiert ist, angelegt. Diese Wechselspannung ruft in der Probe einen gleichfrequenten, um einen Phasenwinkel φ phasenverschobenen Wechselstrom hervor. Diese Phasenverschiebung resultiert aus kapazitiven und induktiven Teilen des Wechselstromkreises. Der Verlustwinkel δ wird als $90^\circ - |\varphi|$ definiert.

Formal kann der resultierende Strom in zwei Komponenten unterschiedlicher Amplitude separiert werden, die jeweils um 0° oder 90° ($\pi/2$) bezüglich der Spannung phasenverschoben sind. Die Division der Stromstärkenamplitude der um 0° phasenverschobenen Komponente I_0 durch die Amplitude der Spannung U ergibt den Wirkleitwert G (Gleichung 2.27).

$$G = \frac{I_0}{U} \quad (2.27)$$

Analog ist, wie in Gleichung 2.28 zu sehen, der Blindleitwert B aus dem Quotienten der Amplituden der Stromstärke I_{90} und Spannung U der um 90° phasenverschobenen Komponente definiert.

$$B = \frac{I_{90}}{U} \quad (2.28)$$

Der Wirkleitwert G sowie der Blindleitwert B bilden wie in Gleichung 2.29 den Real- bzw. Imaginärteil der Admittanz Y^* , welche einen komplexen Leitwert entspricht.

$$Y^* = G + i B \quad (2.29)$$

Der komplexe Wechselstromwiderstand als Kehrwert der Admittanz wird als Impedanz Z^* bezeichnet und setzt sich ebenfalls aus Real- (R) und Imaginärteil (X) zusammen (Gleichung 2.30)

$$\frac{1}{Y^*} = Z^* = R + i X \quad (2.30)$$

Durch Einsetzen von 2.29 in 2.30 können aus dem Wirk- und Blindleitwert der Real- und Imaginärteil der Impedanz, wie in den Gleichungen 2.31 und 2.32 ersichtlich, berechnet werden.

$$R = \frac{G}{G^2 + B^2} \quad (2.31)$$

$$X = \frac{B}{G^2 + B^2} \quad (2.32)$$

Bezogen auf die Probengeometrie mit der Probendicke h und der Elektrodenfläche A ergeben sich aus der Admittanz Y^* und Impedanz Z^* die komplexe Leitfähigkeit σ^* bzw. der spezifische Widerstand ρ^* wie in den Gleichungen 2.33 und 2.34 zu sehen ist.

$$\sigma^* = Y^* \cdot \frac{h}{A} = \sigma' + i \sigma'' \quad (2.33)$$

$$\rho^* = Z^* \cdot \frac{A}{h} = \rho' + i \rho'' \quad (2.34)$$

Ebenfalls mit der Admittanz ist die komplexe Kapazität C^* gemäß Gleichung 2.35 verknüpft. Dies gilt aber nur bei Annahme des Modells eines Kondensators mit verlustbehaftetem Dielektrikum für die untersuchte Probe.

$$Y^* = i\omega C^* = i\omega(C' - i C'') \quad (2.35)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, die sich aus der Messfrequenz ergibt. Die Kapazität eines verlustbehafteten Kondensators mit Dielektrikum ist in Gleichung 2.36 in Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl im Vakuum ε_0 und der komplexen relativen Permittivität der Probe ε^* sowie der Probengeometrie definiert.

$$C^* = \varepsilon_0 \varepsilon^* \frac{A}{h} \quad (2.36)$$

Durch Einsetzen von 2.36 in 2.35 ist der Zusammenhang zwischen Wirk- und Blindleitwert in Bezug auf den Realteil ε' und dem Imaginärteil ε'' der relativen Permittivität offensichtlich (Gleichung 2.37).

$$Y^* = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \frac{A}{h} + i \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{h} = G + i B \quad (2.37)$$

Damit lassen sich ε' und ε'' eines verlustbehafteten Kondensators wie in Gleichung 2.38 gezeigt, berechnen.

$$\varepsilon' = \frac{B}{\omega} \cdot \frac{h}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \frac{G}{\omega} \cdot \frac{h}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (2.38)$$

Der dielektrische Verlust ($\tan \delta$) ist nach Gleichung 2.39 definiert und liefert den Zusammenhang zum Verlustwinkel δ und damit indirekt zum Phasenwinkel φ .

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{B} \quad (2.39)$$

Zur Beschreibung der elektrischen Transporteigenschaften müssen in einigen Fällen Erweiterungen dieses Modells vorgenommen werden, worauf in Kapitel 3.4 im Zuge der Diskussion entsprechender Proben noch genauer eingegangen wird.

Mit temperaturabhängigen Datensätzen lassen sich nach Gleichung 2.40 mit Hilfe des Anstieges einer Arrhenius-Auftragung ($\ln \sigma_{dc}$ gegen T^{-1}) die Bandlücke E_g (k_B : BOLTZMANN-Konstante) eines intrinsischen Halbleiters bestimmen [97]. Die Aktivierungsenergie E_A der elektrischen Leitfähigkeit entspricht dabei der halben Bandlückenenergie E_g , da bei dieser Anregung Elektron-Loch-Paare und somit zwei Ladungsträger angeregt werden.

$$\ln \sigma_{dc} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{E_g}{2k_B} + A \quad (2.40)$$

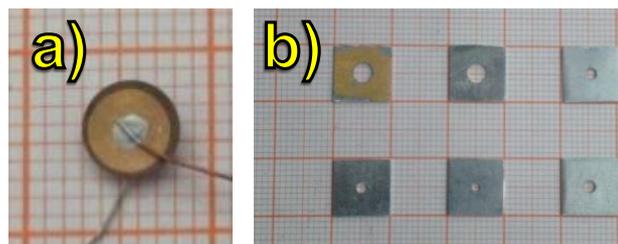


Abb. 2.11: a) Mit Gold besputterte und kontaktierte SrNbO₂N-Keramik. b) Sputtermasken unterschiedlicher Größe zur Präparation definierter Kontaktflächen auf polierten Keramikoberflächen.

Die Berechnung der relativen Permittivität und weiterer spezifischer Größen wie beispielsweise Leitfähigkeiten aus impedanzspektroskopischen Daten erfordert eine genaue Kenntnis der Probengeometrie. Während der Nitridierung der dünnen oxidischen Keramikscheiben kam es jedoch zu einer leichten Verformung der Keramiken, welche dann eine uhrglasförmige Form aufwiesen. Durch Polieren wurden nach der Nitridierung wieder parallele Oberflächen mit einem Abstand h (entspricht der Tablettendicke) erhalten. Damit ging jedoch eine Abnahme der Oberfläche einher, sodass diese nach dem Polieren nicht exakt zu bestimmen war. Wie in Abb. 2.11a zu sehen ist, wurden auf die beiden Probenoberflächen genau definierte, kreisförmige, 50 nm dicke und exakt

gegenüberliegende Goldkontakte mittels Sputtern aufgebracht, um so eine genaue Probenfläche A zu erhalten. Das Sputtern erfolgte in einem Cressington Sputter Coater 108auto bei einem Argondruck (Fa. Linde, Reinheit 5.0; 99,999%) von 0,04 mbar und einem angelegten Strom von 40 mA. Für das Sputtern wurden Masken mit kreisrunden Aussparungen angefertigt, die während des Sputtervorgangs auf den Proben lagen (Abb. 2.11b).

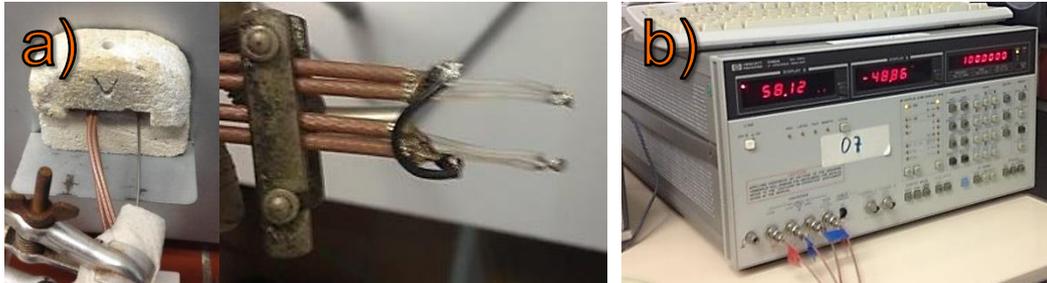


Abb. 2.12: a) Probenhalterung zur Durchführung temperaturabhängiger Impedanzspektroskopie und b) Zuleitung zum Hewlett Packard Impedanzanalysator 4192A.

Je nach Probendimensionen konnten dabei Durchmesser der Goldkontakte von 1,5 – 4,5 mm realisiert werden. Mittels Leitsilber wurde Kupferdraht (Durchmesser: 0,25 mm) auf die Goldkontakte fixiert und die Probe wie in Abb. 2.12a ersichtlich an Kupferkoaxialkabel angelötet. Die Impedanzspektren wurden mit einem Hewlett Packard Impedance Analyzer 4192A (Abb. 2.12b) im Frequenzbereich 10 Hz – 13 MHz und einer Messspannung von 0,1 – 1 V aufgenommen. Temperaturabhängige Impedanzspektroskopie wurde mit einem Abstand von 3 K pro Messung im Temperaturbereich 25 – 200 °C nach folgendem Temperaturprogramm betrieben.

- Aufheizen mit 1 K/min auf 200 °C
- Abkühlen mit 1 K/min auf 30 °C

Die Temperatur im Ofenraum wurde dabei mit einem Thermoelement Al-Memo Typ K (NiCr), welches sich direkt neben der Probe befand, registriert. Zur Diskussion werden ausschließlich die im Abkühlzyklus aufgenommenen Messdaten herangezogen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einfluss der Synthesemethode auf morphologische, optische und photokatalytische Eigenschaften von CaTaO_2N

Teile des vorliegenden Kapitels wurden publiziert in:

F. Oehler, R. Naumann, D. Hesse, R. Köferstein and S. G. Ebbinghaus, *Mater. Res. Bull.* **2016**, 73, 276 – 283.

3.1.1 Phasenzusammensetzung und Morphologie der oxidischen Precursoren

Sowohl durch Mischoxidsynthese (MO-), als auch mittels Hydrothermal- (H-) und Citratroute (C-) konnten oxidische Precursoren erhalten werden, welche sich in einem anschließenden Nitridierungsschritt zu phasenreinem CaTaO_2N umsetzen ließen. Dabei unterscheiden sich die dargestellten Oxide in ihren kristallographischen und morphologischen Eigenschaften erheblich. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 3.1) finden sich einerseits scharfe Reflexe für das Mischoxid ($\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), was auf eine hohe Kristallinität dieser Probe und das Vorhandensein verhältnismäßig großer Kristallite hinweist. Ein solches starkes Kristallitwachstum ist aufgrund der hohen Reaktionstemperatur der Festkörperreaktion von 1300 °C zu erwarten gewesen. Bei dem dabei entstandenen Produkt handelt es sich nach Vergleich mit der PDF-Datenbank um $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ in einer monoklinen Modifikation (PDF: 44-1008). Bei genauerer Betrachtung des XRD-Diagramms ist in der Probe $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ eine geringe Menge einer Nebenphase erkennbar, welche als $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ identifiziert werden konnte. Dies lässt sich mit dem eingesetzten Ca-Überschuss von 1 mol% erklären, der die Bildung Ta-reicher Nebenphasen wie CaTa_2O_6 unterbinden sollte. Ammonolyseexperimente zeigten, dass sich $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ bei 950 °C nach 10 Stunden zu CaTaO_2N und $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ umsetzt, während CaTa_2O_6 unter gleichen Bedingungen zu CaTaO_2N und Ta_3N_5 reagiert. Da Ta_3N_5 ebenfalls eine photokatalytische Aktivität im sichtbaren Licht aufweist [28] und zudem eine intensive Braunfärbung besitzt, wäre ein erheblicher Einfluss dieser Fremdphase auf optische und photokatalytische Eigenschaften der Oxidnitridproben zu erwarten gewesen.

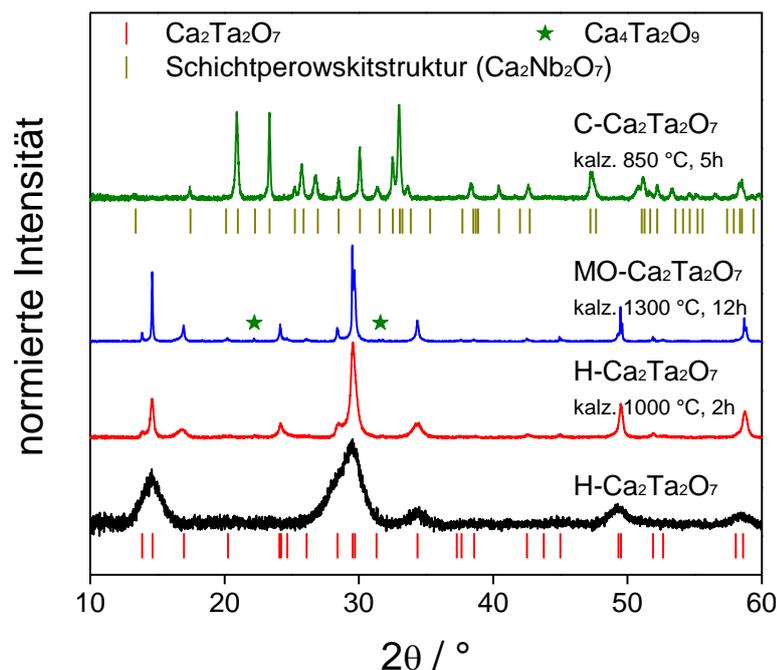


Abb. 3.1: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des unkalzinierten und kalzinierten, hydrothermal hergestellten $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ mit $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ aus der Mischoxidsynthese und über Citratsynthese hergestelltes $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. PDF-Referenzen: 44-1008 ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), 31-0308 ($\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$), 70-2006 (Schichtperowskitstruktur am Beispiel $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$).

Im Gegensatz zur Probe MO- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ zeigt der bei 110 °C hergestellte hydrothermal synthetisierte Precursor (H- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) auffällig hohe Reflexhalbwidthen und zusätzlich einen starken Untergrund (welcher in Abb. 3.1 abgezogen wurde). Dieser Befund weist auf eine geringe Kristallinität des Precursors hin, welche auf nanoskalige Kristallite oder einen großen amorphen Anteil der Proben zurückzuführen ist. Dabei zeigen sowohl Physisorptionsexperimente als auch elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 3.2 a,b) das Vorhandensein extrem kleiner Partikel mit wenigen Nanometern Durchmesser und somit auch kleiner Kristallite in der Probe H- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Ein völlig anderes Reflexmuster weist der bei 850 °C kalzinierte Precursor C- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ auf. Das Diffraktogramm kann einer Schichtperowskitstruktur zugeordnet werden, wobei der Vergleich mit der PDF-Referenz in Abb. 3.1 anhand der analogen Verbindung $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ erfolgte. Die Reflexhalbwidthen von C- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sind etwas größer als die der MO-Verbindung, jedoch wesentlich geringer als die der Probe H- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Die mittels Stickstofftieftemperaturadsorption bestimmten spezifischen Oberflächen der drei untersuchten oxidischen Precursoren sind völlig verschieden und liegen im Bereich 2,7 m^2/g (MO- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) bis 183 m^2/g (H- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) und sind wie die daraus berechneten Partikelgrößen aus Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1: Spezifische Oberflächen der $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Proben und daraus berechnete Partikelgrößen unter der Annahme des Vorliegens sphärischer, unagglomerierter Partikel.

Probe	spezifische BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Partikeldurchmesser (BET) / nm
H- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	183	5,1
MO- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	2,7	343
C- $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	14,9	62,1

Beiden „soft-chemistry“-Oxiden ($\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{C-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) können im Röntgenpulverdiffraktogramm keine kristallinen Nebenphasen zugeordnet werden. Da allerdings die Kristallinität der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sehr gering war, erfolgte eine weitere Prüfung der Phasenreinheit der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ durch Kalzination der Probe bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 Stunden, um die Kristallisation amorph vorliegender Anteile oder möglicher Fremdphasen zu begünstigen. Durch das dabei einsetzende Kristallitwachstum kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Reflexhalbwidths im XRD-Diagramm sowie zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Das Reflexmuster einer solchen kalzinierten Probe lässt sich ebenfalls dem $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ zuordnen (Abb. 3.1). Trotz des eingesetzten Ca-Überschusses von 10 mol% ist $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ nicht eindeutig als Nebenphase zu erkennen, was beim Einsatz noch höherer Ca-Überschüsse jedoch der Fall war. Im Gegensatz dazu bildete sich bei der Verwendung geringerer Ca-Überschüsse CaTa_2O_6 [98], welches sich wie oben beschrieben während einer Nitridierung unter anderem zu Ta_3N_5 umsetzt. Sehr wahrscheinlich lag ein Teil der Ca-Ionen nach der Hydrothermalsynthese gelöst vor oder wurde während des Waschvorganges entfernt. Weiterhin konnten bei einer Synthesetemperatur von $110\text{ }^\circ\text{C}$ mittels XRD oder EDX keinerlei kaliumhaltigen Verbindungen nach der Kalzination des $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (Abb. 3.2d) detektiert werden, obwohl KOH als Fällungsreagenz eingesetzt wurde. Höhere Synthesetemperaturen (z. B. $130\text{ }^\circ\text{C}$) führten jedoch zur Bildung von $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$, was insofern bemerkenswert ist, als dass die hydrothermale Kristallisation dieser Verbindung in der Literatur erst bei einer Synthesetemperatur oberhalb $170\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet wurde [98].

Aus den REM- und TEM-Abbildungen in Abb. 3.2a ist ein hoher Agglomerationsgrad sehr kleiner Partikel mit Durchmessern im Nanometerbereich in der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ersichtlich. Im Gegensatz dazu besteht die Probe $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ aus agglomerierten, jedoch deutlich separierten Partikeln mit Durchmessern im Mikrometermaßstab (Abb. 3.2b). Wie aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich ist, variieren diese oxidische Partikel hinsichtlich ihrer Größenverteilung stark. Die recht hohen Partikeldurchmesser solcher MO-Proben sind für deren geringe spezifische Oberflächen verantwortlich. Eine völlig andere Morphologie zeigt die Probe $\text{C-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Hier liegt das Oxid in Form großer scharfkantiger Agglomerate vor, welche Größen von einigen bis mehreren hundert Mikrometern aufweisen. Obwohl diese Agglomerate zunächst recht kompakt erscheinen, sind sie, wie Abb. 3.2c entnommen werden kann, mit Rissen von maximal einigen Mikrometern Ausdehnung durchzogen. Wahrscheinlich existieren neben den in Abb. 3.2c sichtbaren Rissen noch eine Vielzahl kleinerer Strukturen, die in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nur ansatzweise erkennbar sind. Aus diesem Grund weist $\text{C-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ trotz des Vorliegens solcher sehr großer Agglomerate eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche ($14,9\text{ m}^2/\text{g}$) als das augenscheinlich feiner verteilte $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ mit $2,7\text{ m}^2/\text{g}$ auf.

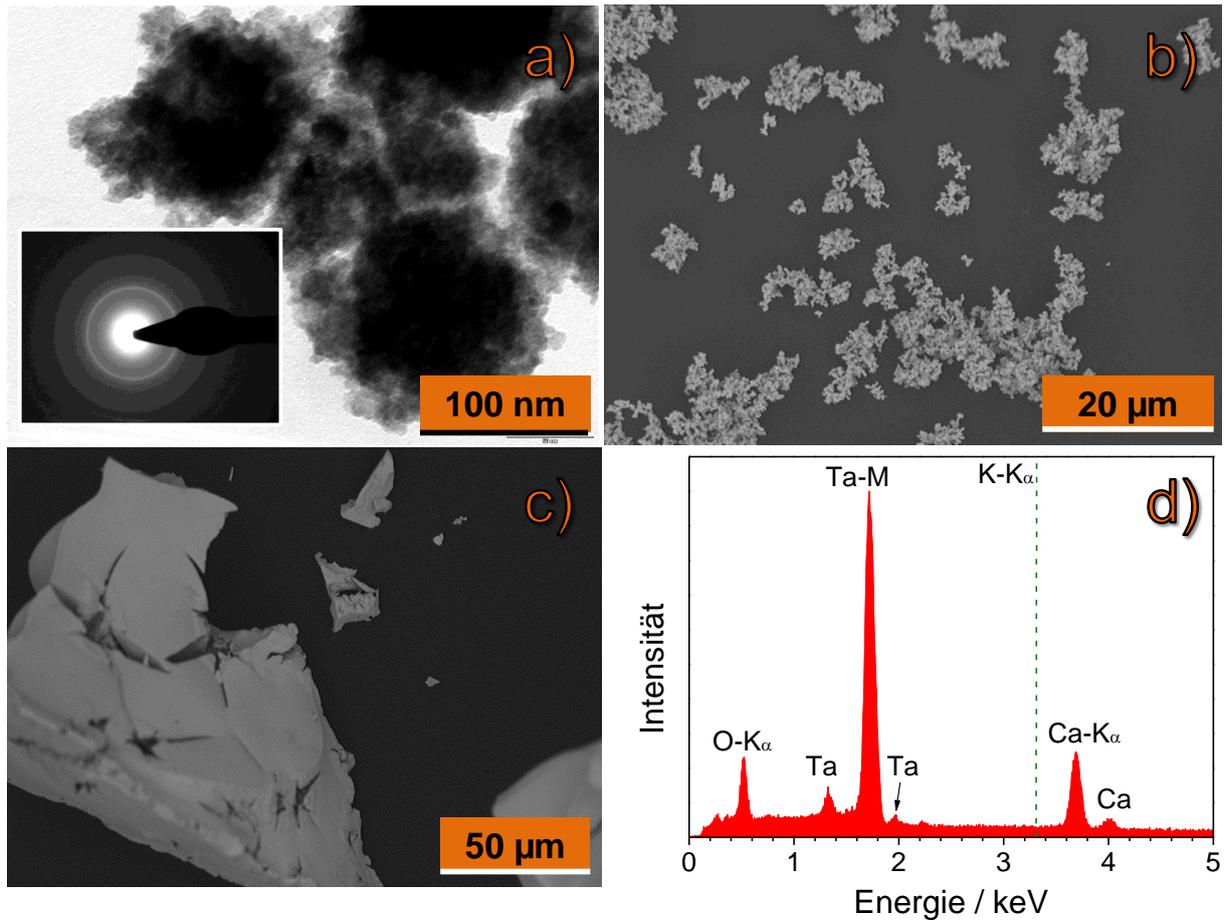


Abb. 3.2: a) TEM-Aufnahme der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (inset: Elektronenbeugungsdiagramm). b) REM-Übersichtsaufnahmen im Rückstreumodus der Proben $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sowie $\text{C-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (c), andere Skalierung. d) EDX-Spektrum der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ als Nachweis der Abwesenheit kaliumhaltiger Verbindungen.

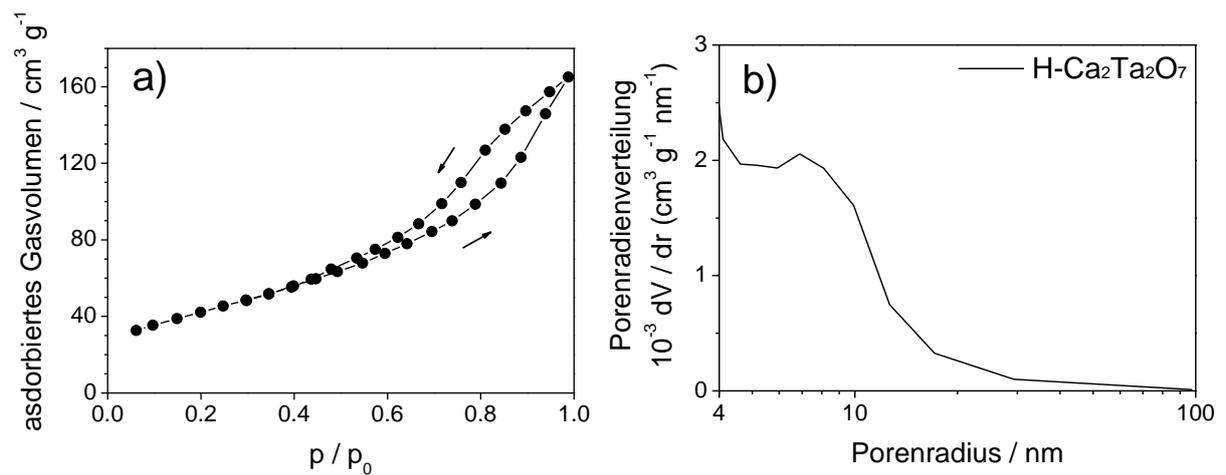


Abb. 3.3: a) Vollständige Stickstofftieftemperaturadsorptions/-desorptionsisotherme der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und b) daraus berechnete Porenradienverteilung nach der BJH-Methode.

Durch Physisorptionsmessungen und nach der Bestimmung von Porenradienverteilungen mittels der BJH-Methode konnte gezeigt werden, dass die oben erwähnten Agglomerate der Probe $\text{H-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ keineswegs kompakt, sondern vielmehr mit Poren bis zu 10 nm Porenradius durchsetzt sind (Abb. 3.3), welche wahrscheinlich die Zwischenräume agglomerierter Partikel darstellen. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des REM waren in den entsprechenden Aufnahmen diese wenige Nanometer großen Partikelzwischenräume nicht zu erkennen. Durch das Vorliegen sehr kleiner Partikel und zahlreicher Zwischenräume ergibt sich folglich eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche dieser Probe von $183 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Elektronenbeugungsdiagramm (Abb. 3.2a, inset) belegt weiterhin den stark polykristallinen Charakter dieser Probe sowie einen großen amorphen Anteil, da die Beugungsringe sehr diffus erscheinen.

3.1.2 Untersuchungen zur Optimierung verschiedener Nitridierungsparameter

Um den Einfluss des Nitridierungsverfahrens auf optische, morphologische und photokatalytische Eigenschaften verschiedener CaTaO_2N -Proben zu bestimmen, wurden sowohl die „klassische“ thermische Ammonolyse, als auch die Nitridierung mittels mikrowelleninduziertem Plasma (MIP) durchgeführt. Abhängig vom eingesetzten Stoffgemisch bzw. des Precursors gelang es durch beide Methoden, röntgenografisch phasenreines CaTaO_2N darzustellen (Abb. 3.4). In beiden Methoden erwies sich die Verwendung kalzinierter MO- oder weitestgehend amorpher H-Precursoren aufgrund wesentlich geringerer Reaktionszeiten als vorteilhaft gegenüber des Einsatzes eines $\text{C-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Precursors oder eines $\text{CaCO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Gemenges. Nach zehnstündiger Ammonolyse von $\text{C-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ konnte nicht einmal ein vollständiger Umsatz beobachtet werden, sodass diese Probe für 20 Stunden thermisch ammonolysiert wurde.

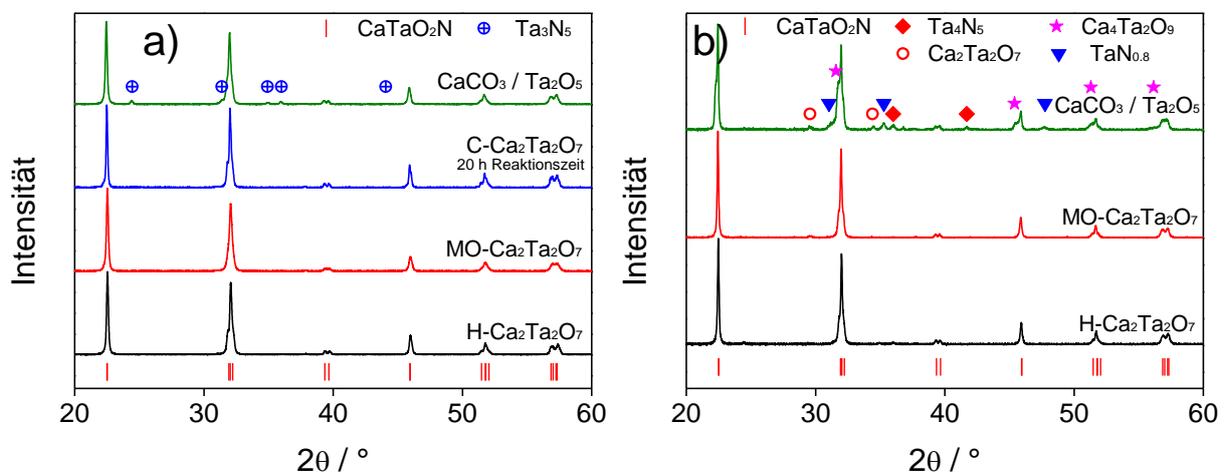


Abb. 3.4: Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener CaTaO_2N -Proben, erhalten nach a) der konventionellen Ammonolyse ($950 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 h , 5 L/h NH_3 bzw. 20 h Reaktionszeit für $\text{C-CaTaO}_2\text{N}$) und b) der Ammonolyse mittels MIP (4 Reaktionszyklen je 20 Minuten Reaktionszeit). Zu jedem Diffraktogramm ist der jeweilige Ausgangsstoff bzw. das Eduktgemisch angegeben. PDF-Referenzen: 50-1174 (CaTaO_2N), 19-1291 (Ta_3N_5), 50-1176 (Ta_4N_5), 44-1008 ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), 31-0308 ($\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) und 25-1279 ($\text{TaN}_{0.8}$).

Unabhängig vom gewählten Nitridierungsverfahren ist ein Auftreten der Nebenphase Ta_3N_5 bzw. weiterer reduzierter binärer Tantalnitride beim Einsatz von $CaCO_3/Ta_2O_5$ -Gemengen ($n_{Ca}/n_{Ta} = 1,01 : 1$) zu beobachten. Interessanterweise führte hier der Einsatz eines moderaten $CaCO_3$ -Überschusses nicht zur Unterdrückung der oben genannten Ta-reichen Fremdphasen.

Nitridierungsparameter der thermischen Ammonolyse zur Darstellung von $CaTaO_2N$

Um Aussagen zur Reaktivität verschiedener $Ca_2Ta_2O_7$ -Precursoren zu treffen, wurden anhand der reaktivsten Proben $MO-CaTaO_2N$ und $H-CaTaO_2N$ systematische Untersuchungen zum Reaktionsfortschritt in Abhängigkeit der Ammonolysetemperatur bei ansonsten konstanten Bedingungen (Gasstrom: 5 L/h, Haltezeit: 10 h) durchgeführt. Dazu wurden das Reaktionsverhalten bei Ammonolysetemperaturen von 860 °C, 890 °C, 920 °C und 950 °C untersucht. Während die Ammonolyse von $H-Ca_2Ta_2O_7$ in allen vier Fällen zur vollständigen Umsetzung zu $CaTaO_2N$ führte, lag nach der Nitridierung von $MO-Ca_2Ta_2O_7$ bei 860 °C ein Oxid/Oxidnitrid-Gemisch vor (Abb. 3.5). Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen wurden durch Integration der Peaks im Winkelbereich (2θ) 27,92 ° – 30,90 ° (Oxid) und 31,34 ° – 32,75 ° (Oxidnitrid) und dem Vergleich dieser Integrale mit solchen aus XRD-Diagrammen definierter Referenzgemische gewonnenen (s. Anhang, Abb. A4, A5) ein Massenverhältnis Oxid/Oxidnitrid = 0,84/0,16 ermittelt. Bei höheren Ammonolysetemperaturen der MO-Oxide lag $CaTaO_2N$ hingegen phasenrein vor. Es zeigt sich, dass durch die höhere spezifische Oberfläche des hydrothermal synthetisierten Precursors und damit verbundenen kürzeren Diffusionswegen aufgrund des Vorliegens kleinerer Partikel eine Reaktivitätssteigerung einhergeht, die sich in geringeren notwendigen Ammonolysetemperaturen äußert. Ein weiterer Grund für die höhere Reaktivität der H-Precursoren könnte in der Abwesenheit eines stabilen Kristallgitters liegen.

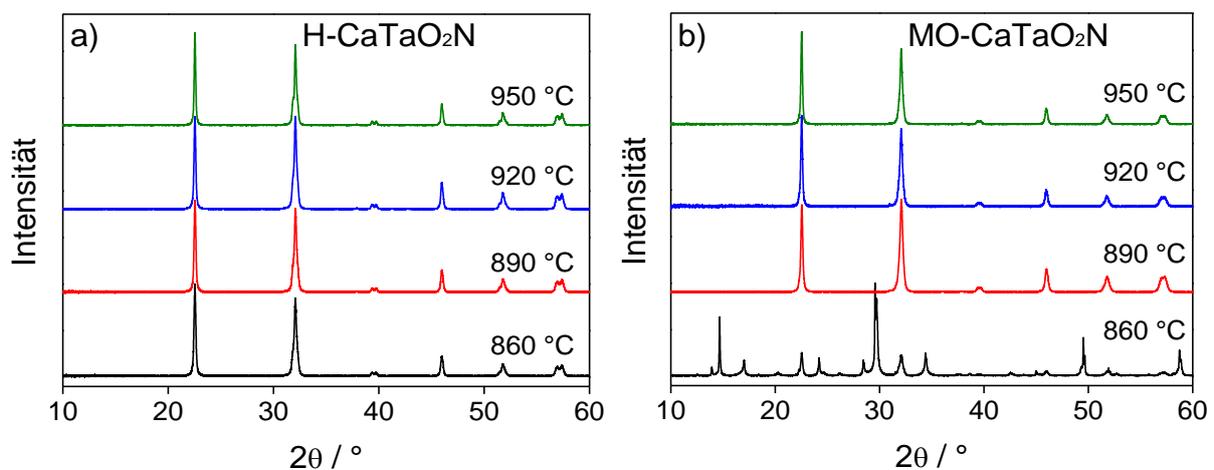


Abb. 3.5: XRD-Diagramme thermisch ammonolysierter Proben von a) $H-Ca_2Ta_2O_7$ und b) $MO-Ca_2Ta_2O_7$ in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Bedingungen: 10 h Haltezeit, 5 L/h NH_3 .

Untersuchungen zur Reaktivität im mikrowelleninduzierten Ammoniakplasma

Durch den Einsatz des mikrowelleninduzierten Ammoniakplasmas ist eine deutliche Verringerung der Nitridierungszeit im Vergleich zur thermischen Ammonolyse im Rohrofen erreicht worden. Unabhängig von der Art des gewählten Precursors (MO- und H-Ca₂Ta₂O₇) konnten bereits nach 80 Minuten phasenreine Oxidnitride erhalten werden (Abb. 3.6). Im Vergleich zur thermischen Ammonolyse bedeutet dies eine massive Zeit- und Ammoniakersparnis. Als Nebenphasen sind während des Reaktionsverlaufes lediglich nicht umgesetzter Ausgangsstoff nachgewiesen worden, sowie im Falle der Nitridierung des CaCO₃/Ta₂O₅-Gemisches zusätzlich reduzierte binäre Tantalnitride wie Ta₄N₅ oder TaN_{0,8}, deren Mengen mit längeren Reaktionszeiten zunahmten. Als weitere oxidische Nebenphasen wurden bei Einsatz eines CaCO₃/Ta₂O₅-Gemisches Ca₂Ta₂O₇ und Ca₄Ta₂O₉ im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen. Es ist anzumerken, dass bei der Verwendung eines SrCO₃/Ta₂O₅-Gemisches zur Synthese von SrTaO₂N mittels MIP keine binären reduzierten Spezies vorliegen und ein phasenreines Produkt erhalten wurde [34].

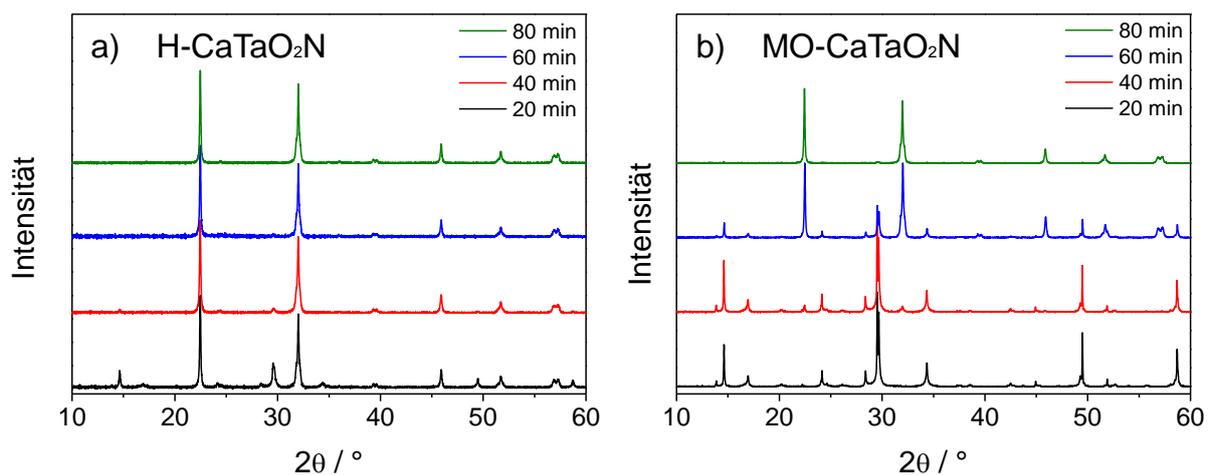


Abb. 3.6: XRD-Diagramme mittels MIP nitridierter CaTaO₂N-Proben zur zeitlichen Verfolgung des Reaktionsfortschrittes der Proben a) H-Ca₂Ta₂O₇ und b) MO-Ca₂Ta₂O₇. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Gesamtreaktionszeit im MIP.

3.1.3 Zur Morphologie der CaTaO₂N-Proben

Abhängig vom eingesetzten oxidischen Precursor und dem gewählten Nitridierungsverfahren sind CaTaO₂N-Proben mit stark unterschiedlichen Morphologien zugänglich. Zunächst wurden zur Bestimmung von Kristallitgrößen und Gitterverspannungen („strain“-Parameter) Rietveld-Verfeinerungen an den im vergangenen Abschnitt beschriebenen thermisch ammonolysierten H-CaTaO₂N und MO-CaTaO₂N-Proben durchgeführt (Tab. 3.2). Die anhand der Reflexverbreiterung ermittelten Kristallitgrößen variieren dabei zwischen 40 – 70 nm für H-CaTaO₂N und sind signifikant kleiner als die bestimmten Kristallitgrößen von 50 – 110 nm für MO-CaTaO₂N. Aber auch der relative

strain-Parameter liegt für die H-CaTaO₂N-Proben mit Werten zwischen 10 – 20 unterhalb derer der MO-CaTaO₂N (20 – 30), was auf geringere Gitterverspannungen in H-CaTaO₂N hinweist. Die durch Stickstofftieftemperaturadsorption ermittelten spezifischen Oberflächen liegen für die H-Oxidnitride im Bereich 12 – 19 m²/g, was verglichen mit den Oberflächen der MO-Proben (7 – 10 m²/g) und des bei 950 °C für 20 Stunden ammonolysierten C-CaTaO₂N (9 m²/g) eine deutliche Steigerung darstellt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die H-Oxidnitride nach der Nitridierung erwartungsgemäß wesentlich geringere spezifische Oberflächen als der H-Precursor (183 m²/g) aufweisen, während die MO-Proben verglichen mit der oxidischen Ausgangsverbindung (2,7 m²/g) erstaunlicherweise höhere Oberflächen zeigen. Dieser Befund verdeutlicht sich auch in der entsprechenden REM-Aufnahme des MO-CaTaO₂N (Abb. 3.7b), welche eine einsetzende Partikelseparation innerhalb größerer Agglomerate von einigen Mikrometern Größe zeigt, was im Fall des korrespondierenden Oxides nicht zu beobachten war. Ursache dafür könnte der moderate Dichteanstieg von 6,48 g/cm³ (Ca₂Ta₂O₇ [99]) zu 7,20 g/cm³ (CaTaO₂N [100]) und damit eine leichte Volumenabnahme einzelner Partikel unter Bildung von Hohlräumen innerhalb der Agglomerate während der Nitridierung sein.

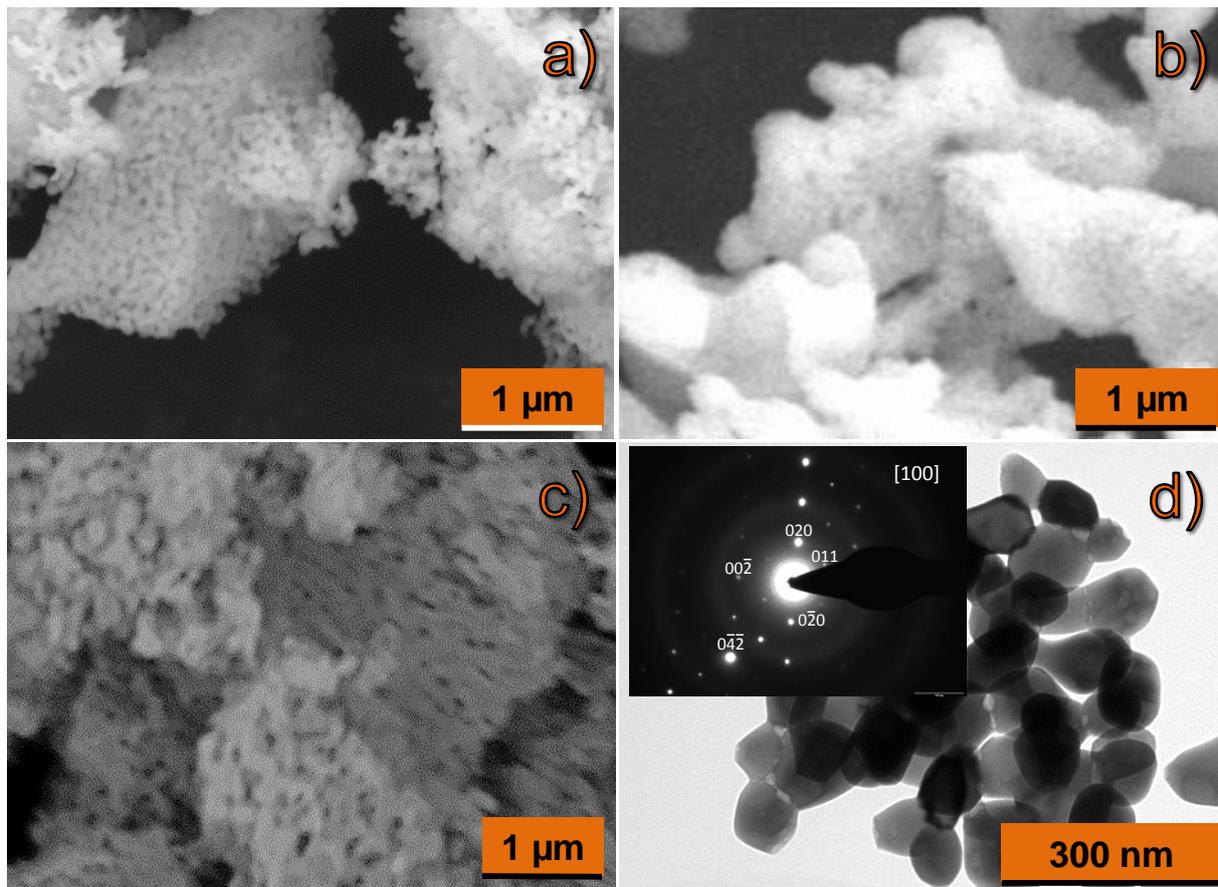


Abb. 3.7: REM-Rückstreuaufnahmen der Proben a) H-CaTaO₂N, b) MO-CaTaO₂N und c) C-CaTaO₂N sowie d) TEM-Aufnahme der Probe H-CaTaO₂N (inset: indiziertes Elektronenbeugungsbild eines Partikels dieser Probe). Ammonolysebedingungen: thermische Ammonolyse, 950 °C, 5 L/h NH₃, 10 h Haltezeit (C-CaTaO₂N: 20 h Haltezeit).

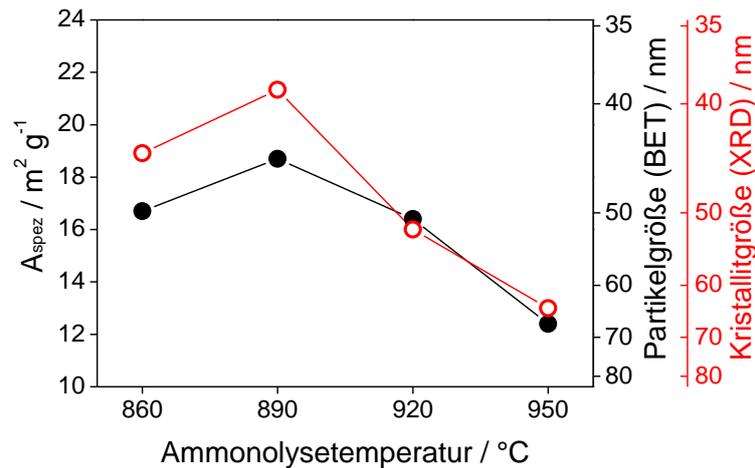


Abb. 3.8: Vergleich der aus Sorptionsexperimenten erhaltenen Partikelgrößen und der aus Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen thermisch ammonolysierter H-CaTaO₂N-Proben in Abhängigkeit der Ammonolysetemperatur.

Tab. 3.2: Ammonolysebedingungen, Kristallitgrößen und relative Strain-Parameter verschiedener thermisch ammonolysierter H-CaTaO₂N und MO-CaTaO₂N-Proben.

oxidische Ausgangsverbindung	Ammonolysetemperatur (10h, 5 L/h NH ₃) / °C	Kristallitgröße (size) / nm	relativer strain / 10 ⁻⁴
MO-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	890	49	22
MO-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	920	72	27
MO-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	950	108	29
H-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	860	44	12
H-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	890	39	9
H-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	920	52	14
H-Ca ₂ Ta ₂ O ₇	950	69	18

Als weiterer Trend ist erwartungsgemäß die Abnahme der spezifischen Oberfläche der H-CaTaO₂N-Proben mit steigender Ammonolysetemperatur festzuhalten (Abb. 3.8). Es zeigt sich weiterhin eine starke Korrelation der aus XRD bestimmten Kristallit- mit den aus Sorptionsexperimenten berechneten Partikelgrößen, die nahelegt, dass in den H-CaTaO₂N-Proben im Prinzip jeder Partikel aus genau einem Kristallit aufgebaut ist und somit einen Einkristall im Nanometermaßstab darstellt. Die im Vergleich zu MO-CaTaO₂N kleineren Partikel- und Kristallitgrößen werden außerdem eindrucksvoll in den REM- und TEM-Abbildungen (Abb. 3.7a, d) der bei 950 °C ammonolysierten Verbindungen verdeutlicht. So ist die Probe H-CaTaO₂N aus kleineren Agglomeraten (Durchmesser < 5 µm) bestehend aus nahezu vollständig separierten Partikeln aufgebaut. Weiterhin erscheinen die Partikel sowohl in den REM- als auch den TEM-Aufnahmen bezogen auf ihre Größe recht homogen, da eine enge Partikelgrößenverteilung im Bereich von rund 50 nm Partikeldurchmesser vorliegt. Wesentlich größere oder kleinere Partikel sind in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht zu erkennen. Durch Elektronendiffraktion (Abb. 3.7d, inset) eines einzelnen Partikels wird die gute Kristallinität dieser Probe verdeutlicht. Ferner wird durch die Indizierung des Beugungsbildes tatsächlich die Annahme bestätigt, dass ein Partikel dieser Probe einen CaTaO₂N-Nano-Einkristall

darstellt. Die ebenfalls über eine soft-chemistry-Synthese hergestellte Probe C-CaTaO₂N besteht aus stark agglomerierten Oxidnitridpartikeln, deren Durchmesser allerdings im Vergleich zu H-CaTaO₂N augenscheinlich etwas größer sind und damit auch die im Vergleich geringere spezifische Oberfläche dieser Probe von 9 m²/g erklären (Abb. 3.7c).

Auch durch die Variation des Nitridierungsverfahrens werden die morphologischen Eigenschaften der Oxidnitride stark beeinflusst. Die spezifischen Oberflächen der im MIP nitridierter MO- und H-Precursoren liegen im Bereich 7–8 m²/g und sind damit unabhängig von der Art der eingesetzten Ausgangsverbindung ähnlich groß. Insbesondere die geringen spezifischen Oberflächen des im MIP ammonolysierten H-CaTaO₂N sind insofern überraschend, da die MIP schon nach 80 Minuten Reaktionszeit abgeschlossen ist und die Probe daher nur kurze Zeit den hohen Temperaturen des Plasmas ausgesetzt war. Durch die Auswertung der REM-Aufnahmen ist die Ursache dieser vergleichsweise geringen spezifischen Oberflächen ersichtlich. Besonders die Partikel der im MIP behandelten MO-, aber auch die der H-Proben weisen einen starken Agglomerationsgrad auf (Abb. 3.9), was sich in der Bildung recht kompakter Strukturen mit bis zu hundert Mikrometern Ausdehnung äußert.

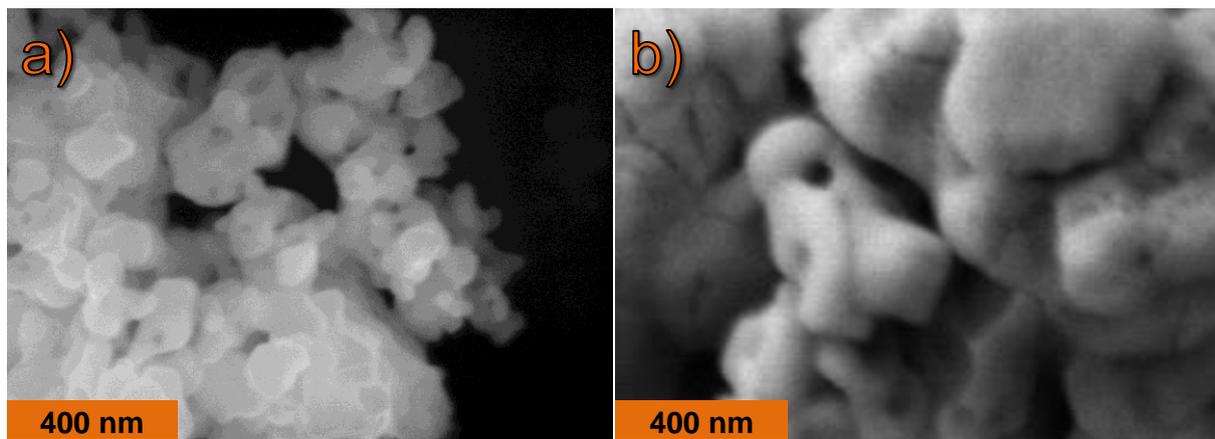


Abb. 3.9: REM-Abbildungen (Rückstreumodus) mittels Plasmaammonolyse synthetisierter CaTaO₂N-Proben. a) H-CaTaO₂N und b) MO-CaTaO₂N nach jeweils 80 Minuten Reaktionszeit.

Durch die systematische Variation der Nitridierungsparameter und den Vergleich der morphologischen Eigenschaften der erhaltenen CaTaO₂N-Proben konnte festgestellt werden, dass bei einem Einsatz eines hydrothermal synthetisierten Ca₂Ta₂O₇-Precursors nach der thermischen Ammonolyse die höchsten spezifischen Oberflächen erreicht wurden, was für photokatalytische Anwendungen an der Katalysatorgrenzfläche vorteilhaft ist. Diese Proben weisen außerdem geringe Gitterverspannung und eine gute Kristallinität auf, da jeder Partikel im Prinzip aus einem Einkristall aufgebaut ist. Trotz der kürzeren Reaktionszeiten konnten bei der Nitridierung mittels MIP keine höheren spezifischen Probenoberflächen erzeugt werden.

3.1.4 Vergleich der thermischen, spektroskopischen und optischen Eigenschaften verschiedener CaTaO_2N -Proben

Zum Vergleich der thermischen Stabilität der Oxidnitride sowie zur Abschätzung der Stickstoffgehalte werden nachfolgend thermogravimetrische Untersuchungen an $\text{H-CaTaO}_2\text{N}$ und $\text{MO-CaTaO}_2\text{N}$ -Proben, welche mittels thermischer Ammonolyse hergestellt wurden, diskutiert. Exemplarisch sind dazu in Abb. 3.10 die thermisch induzierten Massenänderungen in synthetischer Luft der bei 950°C ammonolysierten MO- und H-Proben gezeigt. Das Reoxidationsverhalten an synthetischer Luft kann grob in vier Abschnitte eingeteilt werden. Unterhalb einer Temperatur von etwa 400°C ist ein minimaler Massenverlust zu beobachten, welcher auf die Freisetzung physisorbierten Wassers und möglicherweise auf einsetzende Carbonatzersetzung zurückzuführen ist. Der nachfolgende Massenzuwachs (bis etwa 650°C) kann mit der beginnenden Reoxidation und einer damit einhergehenden Bildung einer Zwischenstufe erklärt werden, welche chemisch gebundene Distickstoffspezies beinhaltet [101,102]. Schließlich basiert der letzte Massenverlust auf der Stickstofffreisetzung, wobei das vollständig reoxidierte Produkt zurückbleibt. Wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, können aus dem Massenzuwachs zwischen dem Ende des ersten Schrittes und dem Anfang des letzten Abschnittes im Prinzip die Stickstoffgehalte der Proben berechnet werden (Tab. 3.3). Vorangegangene Untersuchungen zeigten jedoch, dass die thermogravimetrisch ermittelten Stickstoffgehalte polykristalliner Proben stark von deren thermischen Vorgeschichten abhängen und in den meisten Fällen zu gering sind [103]. Beispielsweise weisen röntgenografisch phasenreine LaTiO_2N -Proben nach Auswertung thermisch induzierter Massenänderungen wesentlich zu niedrige Stickstoffgehalte auf [26]. Aus diesem Grund sind die berechneten Stickstoffgehalte eher als untere Grenzwerte aufzufassen. Neutronendiffraktionsexperimente an LaTiO_2N -Proben ergaben O/N-Verhältnisse von nahezu 2/1, obwohl thermogravimetrische Messungen an der gleichen Probe auf einen niedrigeren Stickstoffgehalt hinwiesen [103].

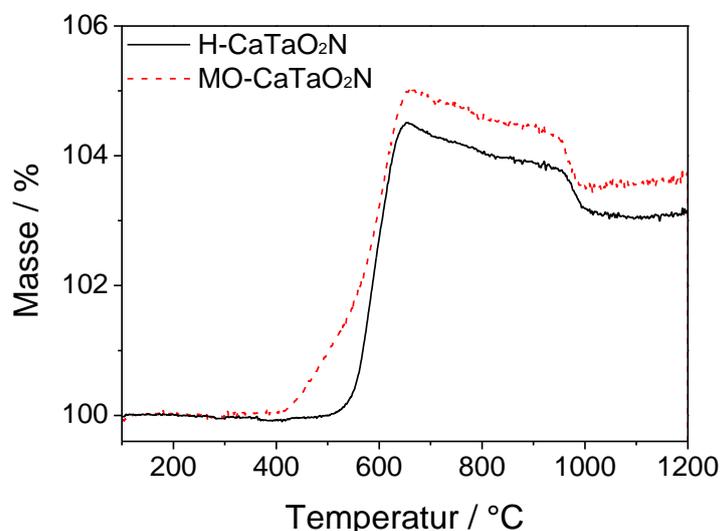


Abb. 3.10: Temperaturabhängige Massenänderungen während des Aufheizens in synthetischer Luft (Heizrate: 10 K/min) der bei 950°C thermisch ammonolysierten Proben $\text{H-CaTaO}_2\text{N}$ und $\text{MO-CaTaO}_2\text{N}$.

Tab. 3.3: Prozentuale Massenzunahmen nach der Reoxidation und daraus berechnete Stickstoffgehalte verschiedener thermisch ammonolysierter CaTaO₂N-Proben.

Probe	Ammonolyse- temperatur / °C	Massenänderung nach Reoxidation / %	Stickstoffgehalt pro Formeleinheit
MO-CaTaO ₂ N	860	0,78	0,21
MO-CaTaO ₂ N	890	2,96	0,80
MO-CaTaO ₂ N	920	2,94	0,79
MO-CaTaO ₂ N	950	3,42	0,92
H-CaTaO ₂ N	860	3,28	0,88
H-CaTaO ₂ N	890	3,20	0,86
H-CaTaO ₂ N	920	3,17	0,85
H-CaTaO ₂ N	950	3,27	0,88

Die thermoanalytisch ermittelten Stickstoffgehalte der MO-CaTaO₂N liegen mit Ausnahme der bei 860 °C ammonolysierten Probe im Bereich 0,79 – 0,92 Nitridionen pro Formeleinheit. Der relative Fehler der Stickstoffbestimmung wird hierbei mit 5% abgeschätzt. Die bei 860 °C ammonolysierte Probe weist einen wesentlich geringeren Stickstoffgehalt von 0,21 auf, was auf eine unvollständige Nitridierung dieser Probe hinweist und schon nach der Auswertung der XRD-Daten ersichtlich war. Die Stickstoffgehalte der H-Proben sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich und liegen im Bereich 0,85 – 0,88 Nitridionen pro Formeleinheit.

Aus den thermischen Reoxidationsexperimenten können außerdem unterschiedliche Stabilitäten der verschiedenen Oxidnitridproben entnommen werden. Die Onset-Temperatur der Reoxidation der bei 950 °C ammonolysierten MO-Probe liegt bei 420 °C, während die Reoxidation des entsprechenden H-Oxidnitrides erst bei wesentlich höheren Temperaturen von 550 °C einsetzt. Obwohl das H-Oxidnitrid eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche aufweist, ist diese Probe dennoch thermisch stabiler als MO-CaTaO₂N. Dies kann mit der besseren Kristallinität von H-CaTaO₂N erklärt werden.

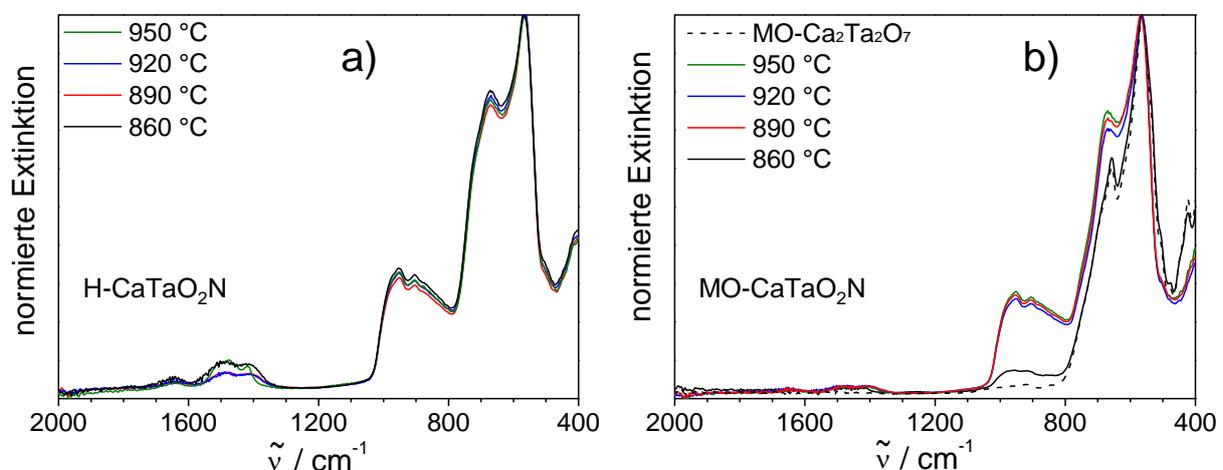


Abb. 3.11: ATR-IR-Spektren a) thermisch ammonolysierter H-CaTaO₂N-Proben und b) thermisch ammonolysierter MO-CaTaO₂N im Vergleich zu MO-Ca₂Ta₂O₇. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die jeweiligen Ammonolysetemperaturen der Proben.

Als weitere Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes kann die IR-Spektroskopie herangezogen werden. Der Vergleich der ATR-IR-Spektren der ammonolysierten Proben mit dem IR-Spektrum der oxidischen Probe $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ zeigt das Auftreten zusätzlicher, recht breiter Schwingungsbanden im Bereich von $1050 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3.11). Zu einer Abschätzung des Stickstoffgehaltes der bei 860 °C ammonolysierten Probe $\text{MO-CaTaO}_2\text{N}$, welche ein Gemisch aus Oxid und Oxidnitrid darstellt (s. Abschnitt 3.1.2), wurde die Intensität der Schwingungsbande bei 952 cm^{-1} herangezogen. Dazu wurden die Intensitäten der IR-Spektren im Wellenzahlenbereich $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ normiert. Durch die unvollständige Ammonolyse dieser Probe ist die relative Peakintensität bei 952 cm^{-1} wesentlich geringer, während die röntgenographisch phasenreinen CaTaO_2N -Proben dort ähnliche Intensitäten aufweisen und qualitativ die TG-Ergebnisse bestätigen. Unter der Annahme vollständiger Nitridierung der phasenreinen CaTaO_2N -Proben sowie der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes liegt für die bei 860 °C ammonolysierte $\text{MO-CaTaO}_2\text{N}$ -Probe ein Oxid/Oxidnitrid-Verhältnis von 0,85/0,15 vor. Dieses Ergebnis steht mit den aus XRD- und TG-Daten berechneten Verhältnissen (16% und 21% Oxidnitrid) gut im Einklang. Alle anderen MO-Proben und insbesondere die H-Serie zeigen unabhängig von der Ammonolysetemperatur nahezu identische IR-Spektren, was mit den TG-Ergebnissen (Nitridionengehalte zwischen 0,8 und 0,9 pro Formeleinheit) recht gut übereinstimmt und die IR- und TG-Ergebnisse somit auf ähnliche Stickstoffgehalte der phasenreinen CaTaO_2N -Proben hinweisen.

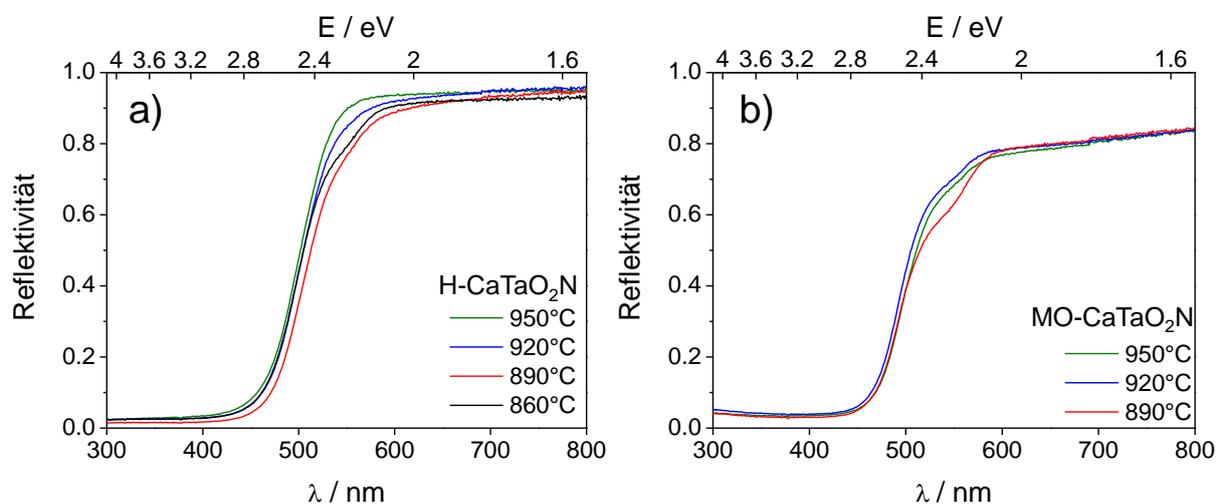


Abb. 3.12: Reflexions-UV/Vis-Spektren thermisch ammonolysierter a) H- CaTaO_2N und b) MO- CaTaO_2N . Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Ammonolysetemperatur der Proben.

Die Wahl des Synthesewegs beeinflusst auch die optischen Eigenschaften der Oxidnitride stark. Die thermisch ammonolysierten H-Proben weisen im UV/Vis-Spektrum eine steilere Bandkante als die entsprechenden phasenreinen MO- CaTaO_2N sowie höhere Reflektivitäten oberhalb $\lambda = 600 \text{ nm}$ auf (Abb. 3.12). Dies macht sich auch im Farbeindruck der H- CaTaO_2N bemerkbar, da diese gelben Pulver im Vergleich heller und brillanter als die MO-Proben erscheinen. Ursächlich für die hellere Färbung ist wiederum die höhere Kristallinität der H- CaTaO_2N -Proben. Insbesondere im UV/Vis-Spektrum der bei 890 °C ammonolysierten MO-Probe ist zusätzlich eine kleine Schulter im Bereich

$\lambda = 550 - 600$ nm zu erkennen, welche auf das Vorhandensein kleinster Mengen ($< 1\%$) Ta_3N_5 hinweist. Ta_3N_5 selbst ist intensiv rotbraun gefärbt und besitzt eine charakteristische Absorptionskante bei $\lambda = 590$ nm. Aufgrund der intensiven Färbung ist die Empfindlichkeit der UV/Vis-Spektroskopie zur Ta_3N_5 -Identifizierung dabei wesentlich höher als die der Röntgenpulverdiffraktometrie. Im Gegensatz zu den thermisch ammonolysierten Proben zeigen die im MIP hergestellten Verbindungen eine grünliche, dunklere Färbung. Dies äußert sich auch in wesentlich geringeren Reflektivitäten verglichen mit den konventionell ammonolysierten Proben, insbesondere bei Wellenlängen größer als die der Bandkante (Abb. 3.13), wobei hier auch die Körnung der Probe die Reflektivitäten beeinflusst. Geringere Reflektivitäten gehen mit stärkeren Absorptionsvorgängen und damit auch mit einem dunkleren Farbeindruck einher. Eine Ursache für diesen dunkleren Farbeindruck der im Ammoniakplasma nitridierten Proben kann in höheren Defektkonzentrationen gefunden werden.

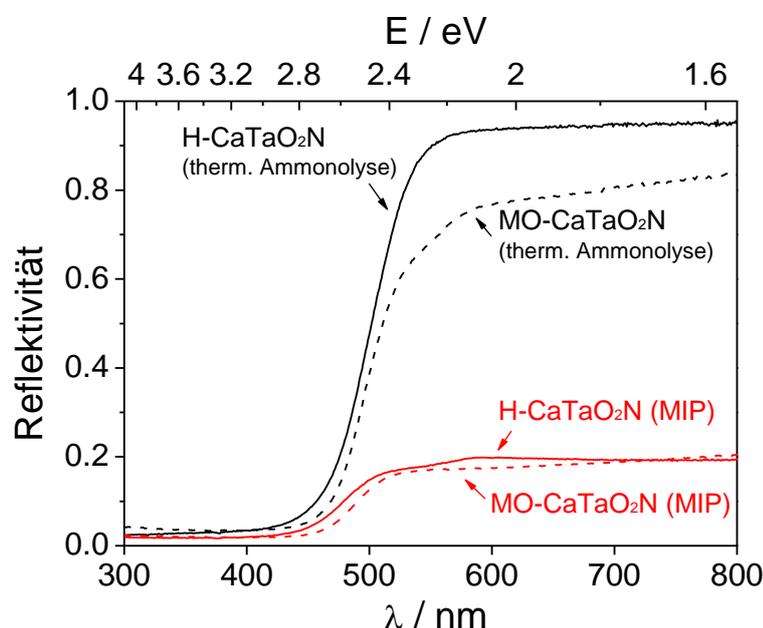


Abb. 3.13: Vergleich der Reflexions-UV/Vis-Spektren auf verschiedene Weise nitridierter H-CaTaO₂N und MO-CaTaO₂N-Proben. Bedingungen in der thermischen Ammonolyse: 950 °C, 10h, 5 L/h NH₃. Bedingungen in der Plasmaammonolyse: Gesamtreaktionszeit: 80 min, Gasdruck: ca 100 mbar.

Tab. 3.4: Vergleich der nach der SHAPIRO-Methode und der KUBELKA-MUNK-Funktion unter Annahme eines indirekt erlaubten Bandüberganges ermittelten Bandlücken verschiedener CaTaO₂N-Proben.

Probe	Ammonolyse- temperatur / °C	E _g (Shapiro) / eV	E _g (Kubelka-Munk) / eV
MO-CaTaO ₂ N	860	2,46	2,50
MO-CaTaO ₂ N	890	2,42	2,51
MO-CaTaO ₂ N	920	2,43	2,50
MO-CaTaO ₂ N	950	2,41	2,47
MO-CaTaO ₂ N	(MIP)	2,46	2,50
H-CaTaO ₂ N	860	2,41	2,49
H-CaTaO ₂ N	890	2,40	2,48
H-CaTaO ₂ N	920	2,39	2,46
H-CaTaO ₂ N	950	2,40	2,44
H-CaTaO ₂ N	(MIP)	2,46	2,52
C-CaTaO ₂ N	950	2,35	2,39

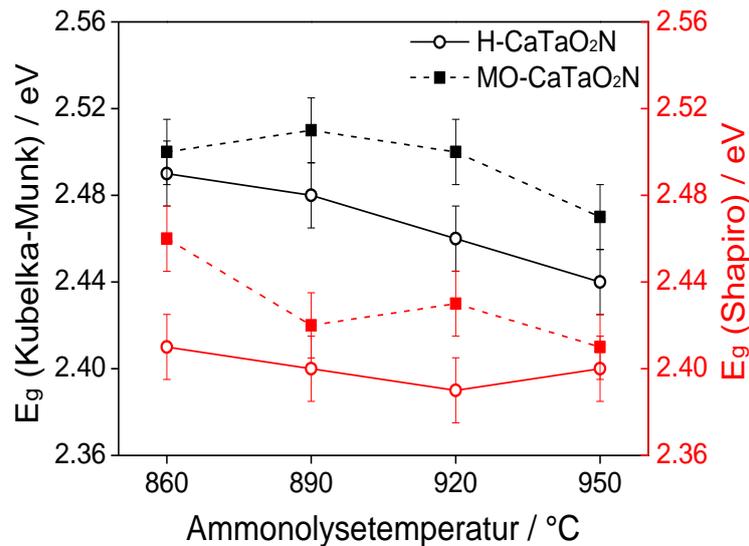


Abb. 3.14: Abhängigkeit der optischen Bandlücken verschiedener thermisch ammonolysierter CaTaO₂N-Proben von der Ammonolysetemperatur.

Die optischen Bandlücken der verschiedenen hergestellten Oxidnitride wurden sowohl mit der SHAPIRO- als auch der KUBELKA-MUNK-Methode bestimmt und liegen alle im Bereich 2,35 – 2,5 eV, wobei kein klarer Unterschied basierend auf der verschiedenartigen Natur des Precursors oder des gewählten Nitridierungsverfahrens zu erkennen ist (Tab. 3.4). Diese Bandlücken fügen sich gut in Literaturwerte ein (2,4 – 2,5 eV; [21,24]). Unabhängig vom eingesetzten Precursor verringert sich die Bandlücke konventionell ammonolysierter H- und MO-Proben moderat mit steigender Ammonolysetemperatur (Abb. 3.14), jedoch liegt diese Differenz knapp oberhalb des angenommenen Fehlers der Bandlückenbestimmung (0,03 eV) und ist deshalb kaum signifikant. Für eine solche Bandlückenverringering mit steigender Ammonolysetemperatur können zwei Begründungen aufgeführt werden. Einerseits führt die höhere Ammonolysetemperatur zu größeren Partikeln, was in vielen Fällen mit einer Bandlückenverringering einhergeht [83,104] und hier bei Partikelgrößen zwischen 40 und 70 nm eine Rolle spielen kann. Andererseits können sinkende Bandlücken auch mit höheren Stickstoffgehalten der Proben korrelieren, wie es an der Verbindung LaTiO₂N systematisch ermittelt wurde [26].

3.1.5 Photokatalyseexperimente an ausgewählten CaTaO₂N-Proben

Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität der CaTaO₂N-Proben erfolgte über den Methylorangeabbau in wässriger Lösung unter Bestrahlung. Der Azofarbstoff Methylorange, welcher wie viele weitere Vertreter der Azofarbstoffe krebserregend ist, dient dabei als Modellsubstanz für organische Kontaminationen in Abwässern wie beispielsweise Pestizide oder Medikamentenrückstände. Im Vorfeld wurde der gelöste Farbstoff Methylorange auf seine Stabilität während der Bestrahlung hin untersucht. Methylorange selbst zeigt nach dreistündiger Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge $\lambda \geq 300$ nm keine nachweisbare Zersetzung, sodass eine Konzentrationsverringerung während einer Photokatalyse ausschließlich auf die Katalysatoraktivität und nicht auf die Photolyse des Farbstoffes selbst zurückzuführen ist. Daher wurden die photokatalytischen Zersetzungsexperimente mit verschiedenen Wellenlängenfiltern ($\lambda \geq 300$ nm für Bestrahlung mit UV/Vis-Licht sowie $\lambda \geq 420$ nm für Bestrahlung mit ausschließlich sichtbarem Licht) durchgeführt. Durch genaue Kontrolle verschiedener Parameter wie Katalysatorkonzentration (200 mg/L), Bestrahlungsintensität (120 W) und -zeit (3h) wurde eine Vergleichbarkeit der Experimente gewährleistet. Der relative Fehler der ermittelten Aktivitäten wird mit etwa 10% abgeschätzt. Weiterhin wurde die Stabilität eingesetzter CaTaO₂N-Photokatalysatoren nach den Experimenten mittels XRD nachgewiesen. Im Folgenden werden die Einflüsse der Synthesemethode und Nitridierungsbedingungen auf reine Verbindungen sowie CoO_x-Co-katalysatorbeladene CaTaO₂N-Photokatalysatoren diskutiert und verglichen.

Alle eingesetzten CaTaO₂N-Proben zeigen nach dreistündiger Bestrahlung mit UV/Vis-Licht eine nachweisbare photokatalytische Aktivität (Abb. 3.15). Dabei liegen die Aktivitäten thermisch ammonolyzierter H-CaTaO₂N-Proben höher als die der MO-CaTaO₂N-Proben, wobei die Abbauraten insgesamt recht niedrig sind (< 2%). Zusätzlich konnte kein Methylorangeabbau nach der Bestrahlung nur mit sichtbarem Licht festgestellt werden. Die Zersetzungsraten korrelieren sowohl mit der Synthesemethode der oxidischen Ausgangsverbindung, als auch mit der Ammonolysetemperatur. Die Aktivitäten der MO-CaTaO₂N-Proben zeigen bei einer Ammonolysetemperatur von 920 °C ein Maximum (0,58%) und verringern sich mit weiter zunehmender Ammonolysetemperatur (Abb. 3.15b). Ähnliche Ergebnisse wurden für LaTiO₂N in der Acetonzersetzung [26] und für nitridierte Sr₂Nb₂O₇-Katalysatoren für die Wasserstoffherzeugung aus Wasser/Methanol-Gemischen beobachtet [42], da auch dort unvollständig nitridierte Proben die höchste Aktivität aufweisen. Neben dem Stickstoffgehalt können aber auch die spezifische Probenoberfläche, die optische Bandlücke und die Kristallinität der Proben einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität ausüben. Da die Bandlücken der CaTaO₂N-Proben sehr ähnliche Werte aufweisen (s. Abschnitt 3.1.4), kann anhand der vorliegenden Daten der Einfluss der spezifischen Probenoberfläche und der Kristallinität systematisch ermittelt werden. Die unbeladenen H-Proben mit der größten Aktivität sind solche mit einer geringen Ammonolysetemperatur (860 °C, 890 °C), die bis zu 1,77% Abbau bei Bestrahlung mit UV/Vis-Licht zeigen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die H-CaTaO₂N verglichen mit den MO-

Proben aufgrund ihrer guten Kristallinität, ihren höheren spezifischen Oberflächen und ihren steileren Bandkanten ein größeres Potenzial zur Photokatalyse aufweisen. Zusätzlich spielt auch die Morphologie dieser Proben eine Rolle, da die H-CaTaO₂N aus kleinen Einkristallen mit recht geringer Gitterverspannung bestehen. Durch den kleineren Strain weisen die H-Proben geringere Defektkonzentrationen und somit weniger potenzielle Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare auf, womit die insgesamt höhere Aktivität der unbeladenen H-Proben begründet werden kann.

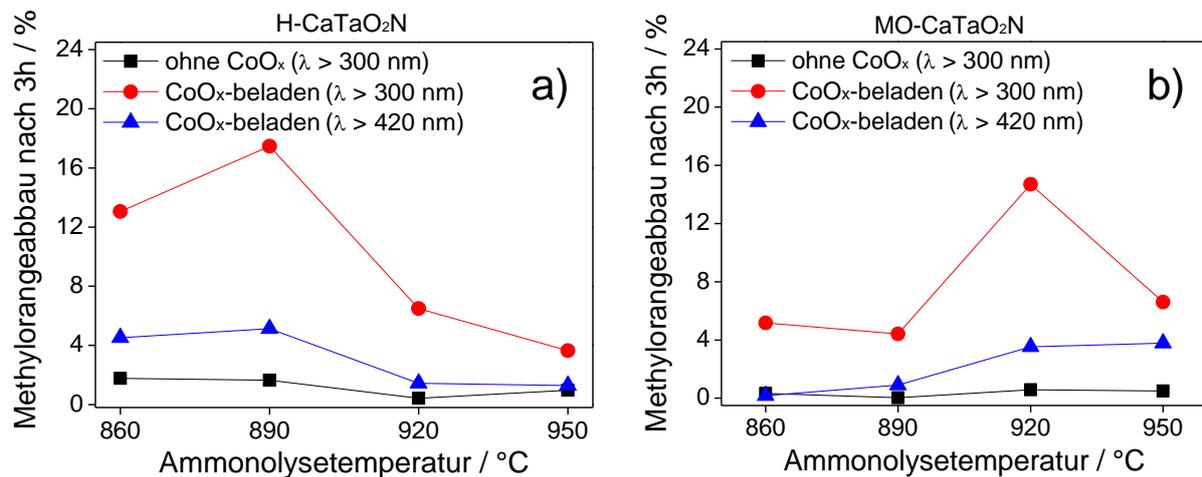


Abb. 3.15: Photokatalytischer Methylorangeabbau thermisch bei verschiedenen Temperaturen ammonolysierter a) H-CaTaO₂N und b) MO-CaTaO₂N-Proben nach dreistündiger Bestrahlung.

Im Gegensatz zu thermisch ammonolysierten Proben konnten bei den mittels MIP nitridierten CaTaO₂N-Proben selbst mit UV-Bestrahlung keine nennenswerten photokatalytischen Aktivitäten nachgewiesen werden. Vermutlich liegen aufgrund recht hoher Defektkonzentrationen (s. Abschnitt 3.1.4) zu viele potenzielle Rekombinationszentren der Elektron-Loch-Paare vor, welche dann zu einem deutlichen Aktivitätsrückgang führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Co-Katalysatoren wie RhCrO_y, NiO oder CoO_x, aber auch Pt [84] systematisch an aktiven Oxidnitridproben untersucht. Eine Diskussion dazu ist in Abschnitt 3.2.4 zu finden. Ein deutlicher Anstieg der photokatalytischen Aktivitäten verschiedener Oxidnitride wurde dabei mit einer CoO_x-Cokatalysatorbeladung erzielt, welcher offenbar die besten Elektron-Loch-Übertragungseigenschaften aufweist. So werden durch eine CoO_x-Beladung thermisch ammonolysierter MO-CaTaO₂N-Proben die photokatalytischen Aktivitäten unter UV/Vis-Bestrahlung deutlich verbessert (≤ 14,7% Methylorangeabbau), wobei hier keine eindeutige Abhängigkeit der Aktivität von der Ammonolysetemperatur der Proben zu erkennen ist. Bei Bestrahlung mit ausschließlich sichtbarem Licht (λ ≥ 420 nm) sind Abbauraten bis zu 3,8% für CoO_x-beladene MO-CaTaO₂N-Proben nachweisbar. Hier ist ein Anstieg der Aktivitäten mit zunehmender Ammonolysetemperatur festzustellen. Die bei 860 °C ammonolysierte (und unvollständig umgesetzte), CoO_x-beladene MO-Probe zeigt bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht keine nennenswerte Aktivität. Dieses Ergebnis belegt, dass CoO_x selbst keine photokatalytische Aktivität aufweist, sondern als Co-Katalysator die Elektron-Loch-Übertragung aktiver Proben verbessert.

Tab. 3.5: Vergleich der stoffmengenbezogenen photokatalytischen Aktivitäten einiger unbeladener und CoO_x-beladener CaTaO₂N-Proben mit TiO₂ bei Bestrahlung mit UV/Vis-Licht ($\lambda \geq 300$ nm).

Probe	Ammonolyse- temperatur / °C	Co- Katalysator	$\Delta c/c_0$ (Methylorange) nach 3h / %	A_{mol} / $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
MO-CaTaO ₂ N	950	CoO _x	6,60	5,93
H-CaTaO ₂ N	890	CoO _x	17,47	15,55
MO-CaTaO ₂ N	950	-	0,50	0,45
H-CaTaO ₂ N	890	-	1,64	1,47
TiO ₂ (Merck 808)	-	-	64,55	17,01
TiO ₂ (P25)	-	-	72,80 (30 min)	116,28

Tab. 3.6: Vergleich der stoffmengenbezogenen photokatalytischen Aktivitäten einiger unbeladener und CoO_x-beladener CaTaO₂N-Proben mit TiO₂ bei Bestrahlung mit ausschließlich sichtbarem Licht ($\lambda \geq 420$ nm).

Probe	Ammonolyse- temperatur / °C	Co- Katalysator	$\Delta c/c_0$ (Methylorange) nach 3h / %	A_{mol} / $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
MO-CaTaO ₂ N	950	CoO _x	3,79	3,41
H-CaTaO ₂ N	890	CoO _x	5,13	4,57
TiO ₂ (Merck 808)	-	-	0	0
TiO ₂ (P25)	-	-	0	0

Nach der CoO_x-Beladung der H-CaTaO₂N-Proben ist ein starker Anstieg der photokatalytischen Aktivität festzustellen (Abb. 3.15a). Sogar unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht konnten Abbauraten < 4% für die bei 860 °C und 890 °C ammonolysierten Proben beobachtet werden. Bei zusätzlicher Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda \geq 300$ nm) erhöht sich die Abbaurrate auf einen Maximalwert von 18%. Sowohl bei Bestrahlung mit UV- als auch mit sichtbarem Licht weisen die H-CaTaO₂N höhere photokatalytische Aktivitäten als die entsprechenden MO-CaTaO₂N-Proben auf. Allerdings wurden für beide Probenserien unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten gefunden. Tendenziell steigt die Aktivität CoO_x-beladener MO-CaTaO₂N mit zunehmender Ammonolysetemperatur, während die Aktivitäten der beladenen und unbeladenen H-CaTaO₂N mit steigender Ammonolysetemperatur eher abnehmen. Die größte photokatalytische Aktivität zeigt allerdings die bei 890 °C ammonolysierte Probe H-CaTaO₂N, welche auch die größte spezifische Oberfläche (18,7 m²/g) besitzt. Der Einsatz reaktiver H-Oxidprecursoren führt dabei, wie anhand der strain-Parameter nachgewiesen, zu einer geringeren Gitterspannung der Oxidnitride und in der Folge zu einer geringeren Zahl an Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine gute Kristallinität gepaart mit einer hohen spezifischen Oberfläche die wahrscheinlich wichtigsten Parameter zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität von CaTaO₂N darstellen. Durch Verwendung eines hydrothermal hergestellten oxidischen Precursors mit hohen spezifischen Oberflächen und anschließender thermischer Ammonolyse bei möglichst geringen Reaktionstemperaturen können die genannten Parameter gut eingestellt werden. Die daraus erhaltenen Oxidnitride weisen ein hohes Potenzial für photokatalytische Abwasseraufbereitung und

möglicherweise auch für die photokatalytische Wasserspaltung auf. Allerdings zeigt ein Vergleich der experimentell bestimmten Aktivitäten unter UV/Vis-Bestrahlung der aktivsten CaTaO₂N-Proben mit TiO₂-Pigmenten den weiteren Optimierungsbedarf hinsichtlich der photokatalytischen Eigenschaften perowskitischer Oxidnitride (Tab. 3.5 und 3.6) auf. Im Gegensatz dazu sind für CoO_x-beladene CaTaO₂N-Proben im sichtbaren Bereich Aktivitäten nachweisbar, was bei den untersuchten TiO₂-Proben nicht der Fall ist. Aufgrund der großen Bandlücke von TiO₂ (3,2 eV) reicht Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 420$ nm nicht aus, um dort ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband anzuregen. Aus diesem Grund konnte auch keine photokatalytische Aktivität von TiO₂ im sichtbaren Bereich nachgewiesen werden. Im nachfolgenden Kapitel 3.2 wird die hier etablierte und optimierte Oxidnitridsynthese auf eine Vielzahl anderer Perowskit-Oxidnitride erweitert, um eine Steigerung der photokatalytischen Aktivitäten im UV/Vis, als auch im sichtbarem Bereich zu erzielen und ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschaften-Beziehungen der untersuchten Verbindungen zu erhalten.

3.2 Vergleich und Optimierung der photokatalytischen Aktivität verschiedener Perowskit-Oxidnitride

Teile des vorliegenden Kapitels wurden publiziert in:

F. Oehler and S. G. Ebbinghaus, *Solid State Sci.* **2016**, *54*, 43 – 48.

Im vorangegangenen Kapitel konnte der Einsatz der Hydrothermalsynthese zur Darstellung eines $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Precursors etabliert werden, welcher anschließend zu CaTaO_2N mit guter Kristallinität und vergleichsweise hohen spezifischen Oberflächen umgesetzt werden konnte. Als weiterer zentraler Syntheseparameter konnte die Wahl des Nitridierungsverfahrens optimiert werden. So zeigen phasenreine Hydrothermalproben, welche thermisch bei möglichst geringen Temperaturen ammonolysiert wurden, die größten Abbauraten hinsichtlich der photokatalytischen Methylorangezersetzung.

Im Folgenden wird die Hydrothermalsynthese auf verschiedene weitere Perowskit-Oxidnitride der Zusammensetzung $AB(\text{O},\text{N})_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$, $B = \text{Ta}, \text{Nb}$) erweitert. Neben der Beschreibung der Syntheseoptimierung finden wie im vorangegangenen Kapitel eine umfassende Probencharakterisierung sowie eine ausführliche Diskussion verbindungsspezifischer Besonderheiten statt. Die Nitridierung wird insofern optimiert, als dass die oxidischen Precursoren thermisch bei möglichst geringen Ammonolysetemperaturen zu den phasenreinen Oxidnitriden umgesetzt wurden, um so möglichst hohe spezifische Oberflächen und hohe photokatalytische Aktivitäten zu generieren. Anschließend werden anhand einer besonders aktiven Probe durch Variation des Co-Katalysators und des Synthesewegs weitere mögliche Strategien zur Aktivitätssteigerung perowskitischer Oxidnitride vorgestellt. Zuletzt wird exemplarisch das Potenzial einer weiteren Möglichkeit zum Maßschneidern physikalischer Eigenschaften der Oxidnitride durch Ionensubstitution oder Dotierung aufgezeigt.

3.2.1 Zur Optimierung der Syntheseparameter oxidischer Precursoren

Verglichen mit der Hydrothermalsynthese der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ stellen sich bei der Erweiterung dieser Synthesemethode auf andere ternäre Oxide eine Reihe von Herausforderungen. So kommt es aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte der Hydroxide (Tab. 3.7) zu einer mehr oder weniger unvollständigen Fällung der entsprechenden Elementhydroxide.

Tab. 3.7: Löslichkeitsprodukte einiger Elementhydroxide bei Raumtemperatur in demineralisiertem Wasser [105,106].

Hydroxid	K_L	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	mol^3/L^3
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	mol^3/L^3
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	mol^3/L^3
$\text{La}(\text{OH})_3$	$6,9 \cdot 10^{-17}$	mol^4/L^4

Während aufgrund der extrem geringen Löslichkeiten Nb- und Ta-haltiger Oxidhydroxide diese Elemente quantitativ gefällt werden, müssen aufgrund der nicht unwesentlichen Löslichkeit der A-Hydroxide einige Syntheseparameter genau eingestellt werden. Folgende Parameter begünstigen dabei die Fällung der A-Ionen:

- Erhöhung des Lösungsmittelverhältnisses Ethanol/Wasser
- Erhöhung der OH^- -Ionen-Konzentration durch Zugabe von KOH
- Einsatz eines größeren A-Ionen-Überschusses

In einer Vielzahl von Vorversuchen wurden diese Parameter optimiert und wie in Tab. 3.8 aufgelistet eingestellt (siehe auch Abschnitt 2.1: Allgemeine Synthesevorschriften). Als Kriterien zur Beurteilung des Syntheseerfolgs dienten dabei die mittels XRD detektierten Phasenzusammensetzungen der bei 1100 °C kalzinierten Precursoren, der entsprechenden Oxidnitriden sowie deren Reoxidationsprodukte. Insbesondere sollte einerseits die Bildung K-haltiger Verbindungen sowie andererseits von Ta/Nb-reicher Nebenphasen, welche sich nach der Nitridierung zu binären Nitriden umsetzen würden, unterbunden werden.

Tab. 3.8: Eingesetzte A/B-Verhältnisse, KOH-Mengen und Lösungsmittelzusammensetzungen zur Hydrothermalsynthese verschiedener oxidischer Precursoren (Ansatzgröße: 3 mmol).

Precursor (A/B) in „ ABO_x “	A-Ionen-Überschuss / mol%	m(KOH) / g	(v/v) Ethanol/Wasser
Ca/Ta	10	2,0	20/80
Sr/Ta	10	4,6	50/50
Ba/Ta	10	4,4	50/50
La/Ta	2	3,1	20/80
Ca/Nb	10	3,1	20/80
Sr/Nb	10	3,4	50/50
Ba/Nb	10	7,3	50/50

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Nitrate $A(NO_3)_x$ in Ethanol mussten, abhängig von der zu synthetisierenden Verbindung, zwei verschiedene Reaktionswege eingeschlagen werden. Sowohl die Nitrate $A(NO_3)_x$ ($A = Ca, La$), als auch die Chloride BCl_5 ($B = Nb, Ta$) sind in Ethanol gut löslich und konnten deshalb vor der Hydroxidfällung homogen miteinander vermischt werden. Im Gegensatz dazu konnten die Nitrate $A(NO_3)_x$ ($A = Sr, Ba$) nur in demineralisiertem Wasser gelöst werden, sodass eine Vermischung dieser Elemente mit Nb/Ta erst zeitgleich mit der Hydroxidfällung stattfand. Eine nennenswerte Beeinflussung physikalischer Eigenschaften der Produkte aufgrund der leicht verschiedenen Synthesewege konnte allerdings nicht beobachtet werden.

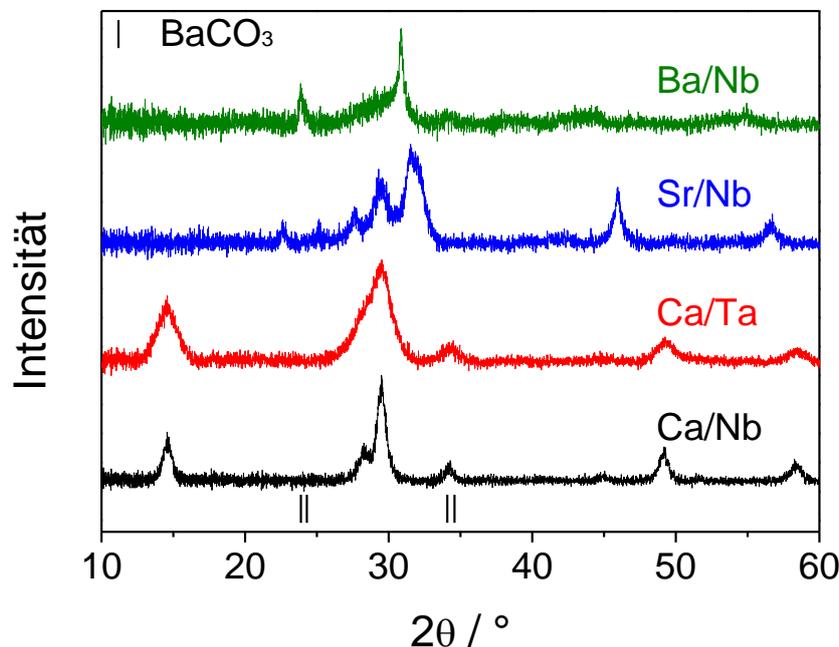


Abb. 3.16: Röntgenpulverdiffraktogramme einiger oxidischer H-Precursoren. PDF-Referenz: 45-1471 ($BaCO_3$).

In Abb. 3.16 sind exemplarisch einige Röntgenpulverdiffraktogramme repräsentativer Precursoren nach der Hydrothermalsynthese (110 °C, 18h) gezeigt. Die großen Reflexhalbwidthen und geringen Signal/Rausch-Verhältnisse weisen auf einen hohen amorphen Anteil in den Proben sowie sehr geringe Kristallitgrößen hin, die beispielsweise für den $Ca_2Ta_2O_7$ -Precursor mit 5 nm bestimmt wurden (vgl. auch Kapitel 3.1). Zusätzlich können in einigen Fällen aufgrund der erwähnten hohen

Reflexhalbwertsbreiten keine eindeutige Zuordnung der Diffraktogramme vorgenommen werden, da die zu erwartenden weniger intensiven Reflexe aufgrund der geringen Signal/Rausch-Verhältnisse nicht zu erkennen waren. Aus diesem Grund wurden die Diffraktogramme der bei 1000 - 1200 °C kalzinierten oxidischen Precursoren ebenfalls zur Beurteilung der Phasenzusammensetzung hinsichtlich eventuell auftretender Nebenphasen herangezogen. Die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme der kalzinierten oxidischen Precursoren sind im Anhang zu finden (Abb. A8). Nach Kalzination der Ca- und Sr-haltigen Precursoren wurden phasenreine Verbindungen der Zusammensetzung $A_2B_2O_7$ erhalten. Hingegen führte die Kalzination des Ba/Ta-haltigen Precursors zu einem $Ba_5Ta_4O_{15}$ / $Ba_3Ta_5O_{15}$ -Gemisch und die Kalzination des Ba/Nb-haltigen Precursors führte zur Bildung von $Ba_5Nb_4O_{15}$ und $BaNb_2O_6$. Die XRD-Diagramme der unkalzinierten Ba-haltigen Proben zeigen breite Reflexe einer Fremdphase auf, die als $BaCO_3$ identifiziert wurde. Obwohl die Hydrothermalsynthese unter Luftausschluss abläuft und das KOH vor dem Einsatz mit demineralisiertem Wasser gewaschen wurde, kam es entweder in der stark alkalischen Umgebung oder oberflächlich während des Waschvorganges zur Fällung von schwerlöslichem $BaCO_3$, welches letztlich auch die im Folgenden diskutierten morphologischen Eigenschaften der Ba-haltigen Precursoren beeinflusst.

Tab. 3.9: Spezifische Oberflächen der oxidischen Precursoren und daraus berechnete Partikelgrößen unter der Annahme sphärischer, unagglomerierter Partikel.

oxidischer Precursor (A/B)	spezifische Oberfläche / $m^2 g^{-1}$	Partikelgröße (BET) / nm
Ca/Ta	183	5
Sr/Ta	156	5
Ba/Ta	57	13
La/Ta	179	4
Ca/Nb	155	9
Sr/Nb	184	6
Ba/Nb	117	8

Mittels Hydrothermalsynthese konnten oxidische Precursoren mit spezifischen Oberflächen bis zu $184 m^2/g$ ($Sr_2Nb_2O_7$) synthetisiert werden. Die daraus für die unkalzinierten Precursoren berechneten Partikelgrößen sind wie die spezifischen Oberflächen in Tab. 3.9 aufgelistet und liegen alle im Bereich 4 – 13 nm. Bemerkenswert sind in dem Zusammenhang die vergleichsweise kleinen spezifischen Oberflächen der Ba-haltigen Precursoren, was mit der Bildung der bereits erwähnten Nebenphase $BaCO_3$ zusammenhängen kann. Möglicherweise führt diese insbesondere bei einer oberflächlichen Bildung auch zu einem moderaten Partikelwachstum während der Hydrothermalsynthese.

3.2.2 Charakterisierung der Oxidnitride hinsichtlich ihrer Morphologie, optischen Eigenschaften und thermischen Stabilitäten

Die Hydrothermalsynthese wurde zur Darstellung von insgesamt sieben verschiedenen Perowskit-Oxidnitriden eingesetzt, deren Eigenschaften im nachfolgenden Abschnitt systematisch diskutiert werden. In allen Fällen wurden röntgenografisch phasenreine Verbindungen erhalten (Abb. 3.17a), wobei die bei 950 °C ammonolytierte Probe BaNbO₂N zum Entfernen von BaCO₃-Spuren zuletzt einem Waschschriff mit verdünnter Essigsäure unterzogen wurde. Die optischen und photokatalytischen Eigenschaften der Oxidnitride werden durch die Reaktivität der oxidischen Precursoren während der thermischen Ammonolyse, welche wesentlich von der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen und der spezifischen Probenoberfläche abhängt, beeinflusst. Alle Oxidnitride wurden nach zehnstündiger Ammonolyse der Precursoren bei Temperaturen zwischen 740 °C (CaNbO₂N) und 1000 °C (BaTaO₂N) erhalten. Bemerkenswerterweise kann durch den Einsatz eines hydrothermal synthetisierten Precursors CaNbO₂N als ein röntgenografisch phasenreines Produkt erhalten werden, was durch Mischoxidsynthese sowohl bei Einsatz eines CaCO₃/Nb₂O₅-Gemisches, als auch aus Ca₂Nb₂O₇ nicht gelingt. Bei niedrigen Ammonolysetemperaturen unter 750 °C fand keine Reaktion statt, während nach zehnstündiger thermischer Ammonolyse bei Temperaturen über 750 °C als Nebenphasen NbO_xN_y und Ca₄Nb₂O₇ auftraten. Bei einer deutlichen Verlängerung der Reaktionszeiten (> 60 h) sind ausschließlich die oben genannten unerwünschten Verbindungen zu finden.

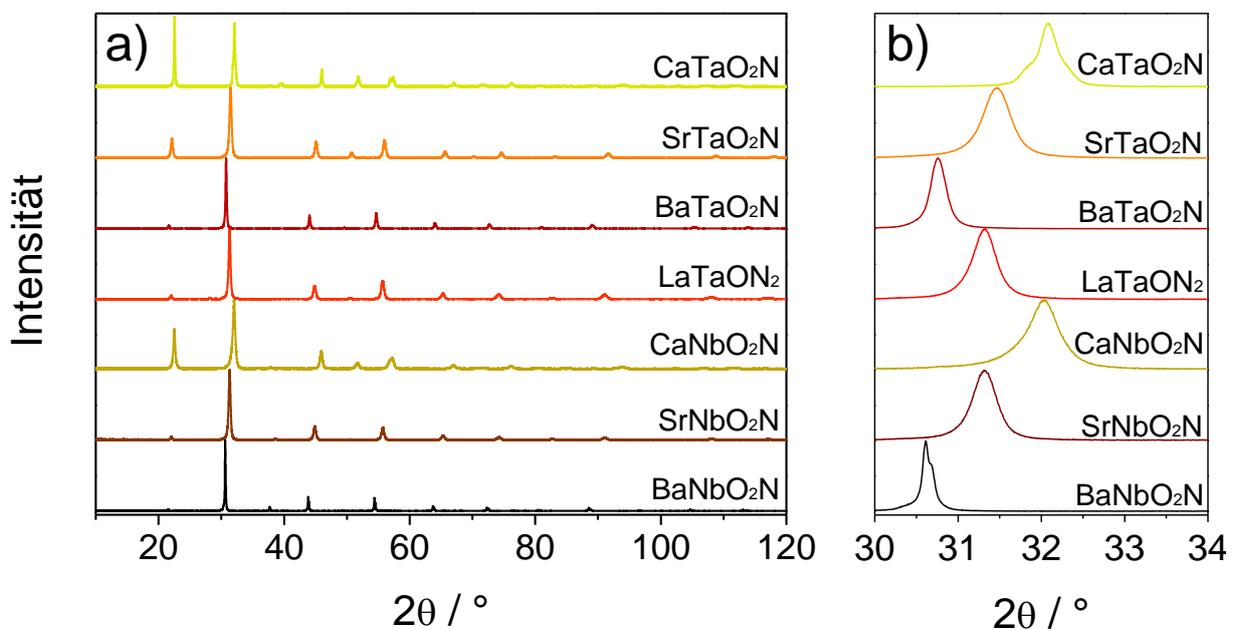


Abb. 3.17: a) Röntgenpulverdiffraktogramme der über Hydrothermalsynthese und anschließender Ammonolyse synthetisierten Perowskit-Oxidnitride. b) Illustration der Reflexverbreiterung bei 30° (2θ) in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung.

Generell sind die Nb-haltigen Oxidnitride aufgrund der höheren Reaktivität der zugrundeliegenden Precursoren im Vergleich zu den jeweils tantalanalogen Verbindungen bei geringeren Ammonolysetemperaturen phasenrein zugänglich, was letztlich in einer Verringerung der Kristallit- und Partikelgrößen (Tab. 3.10) dieser oxidnitridischen Proben resultiert. In Abb. 3.17b ist die Reflexverbreiterung des intensivsten Peaks bei 30° (2θ) aufgrund der voneinander verschiedenen Kristallitgrößen, der Gitterverspannungen sowie der Raumgruppe illustriert. Die Kristallitgrößenbestimmung und die Quantifizierung der Gitterverspannungen der Proben wurden wiederum über Rietveld-Verfeinerungen vorgenommen. Die Ca, Sr und La-haltigen Oxidnitride weisen recht kleine Kristallitgrößen im Bereich 20 – 40 nm auf. Hingegen erreichen die Kristallitgrößen der Ba-haltigen Verbindungen Werte von über 100 nm (BaNbO_2N) bzw. 76 nm (BaTaO_2N). Wahrscheinliche Ursachen hierfür sind erstens die wesentlich höheren notwendigen Ammonolysetemperaturen von 950°C (BaNbO_2N) und 1000°C (BaTaO_2N) sowie zweitens die deutlich geringeren spezifischen Oberflächen der oxidischen Ausgangsverbindungen. Die ermittelten strain-Parameter hängen ebenfalls von der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen sowie deren Ammonolysetemperaturen ab. Die Ba-haltigen Oxidnitride zeigen vergleichsweise hohe strain-Parameter (18 – 22) im Vergleich zu den übrigen Oxidnitriden (5-15). Deren relativ geringe strain-Parameter weisen auf vergleichsweise wenige Kristalldefekte und Gitterverspannungen in den Ca-, Sr- und La-haltigen Oxidnitriden hin.

Tab. 3.10: Ammonolysetemperaturen (Reaktionszeiten: jeweils 10 h), Raumgruppen der zugrundeliegenden Strukturmodelle in den Rietveld-Verfeinerungen zur Bestimmung der aufgeführten size- und strain-Parameter sowie spezifische Oberflächen und daraus unter der Annahme separierter, spärlicher Partikel berechnete Partikelgrößen der untersuchten perowskitischen Oxidnitride.

Oxidnitrid	Ammonolyse- temperatur / °C	Kristallit- größe / nm	relativer strain / 10^{-4}	Raumgruppe (Literatur- stelle)	spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Partikel- größe (BET) / nm
CaTaO_2N	890	39	9	Pnma [107]	19	45
SrTaO_2N	900	20	5	I4/mcm [108]	28	27
BaTaO_2N	1000	76	22	Pm-3m [109]	9	78
LaTaON_2	950	31	7	C2/m [100]	15	43
CaNbO_2N	740	25	13	Pnma [21]	37	34
SrNbO_2N	750	28	15	I4/mcm [21]	20	53
BaNbO_2N	950	99	18	Pm-3m [109]	6	146

Wie in Tab. 3.10 zu sehen, weisen die Ca- und Sr-haltigen Oxidnitride vergleichsweise große spezifische Oberflächen bis zu $37 \text{ m}^2/\text{g}$ (CaNbO_2N) auf. Auch die durch Physisorptionsexperimente ermittelten spezifischen Oberflächen von SrNbO_2N und SrTaO_2N liegen oberhalb von $20 \text{ m}^2/\text{g}$, was für Oxidnitride aufgrund der notwendigen hohen Nitridierungstemperaturen recht große Werte darstellen. Mit steigender Ammonolysetemperatur und sinkender spezifischer Oberfläche des Precursors nehmen auch die spezifischen Oberflächen der daraus erhaltenen Oxidnitride deutlich ab und folglich die berechneten Partikelgrößen zu. Ein Vergleich der aus Sorptionsexperimenten ermittelten Partikelgrößen mit den aus Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Kristallitgrößen zeigt eine

starke Korrelation dieser beiden Werte (Abb. 3.18). Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist deshalb auch bei den hier diskutierten Proben grundsätzlich von einer Einkristallinität der Partikel auszugehen. Eine Ausnahme bildet dabei die Probe BaNbO_2N , deren Partikelgröße mit 146 nm deutlich über der ermittelten Kristallitgröße von 99 nm liegt. Die Partikelgrößenverteilung kann dabei – mit Ausnahme von BaNbO_2N – als in einem recht engen Bereich liegend angesehen werden, wie es im Kapitel 3.1 schon für CaTaO_2N gezeigt wurde.

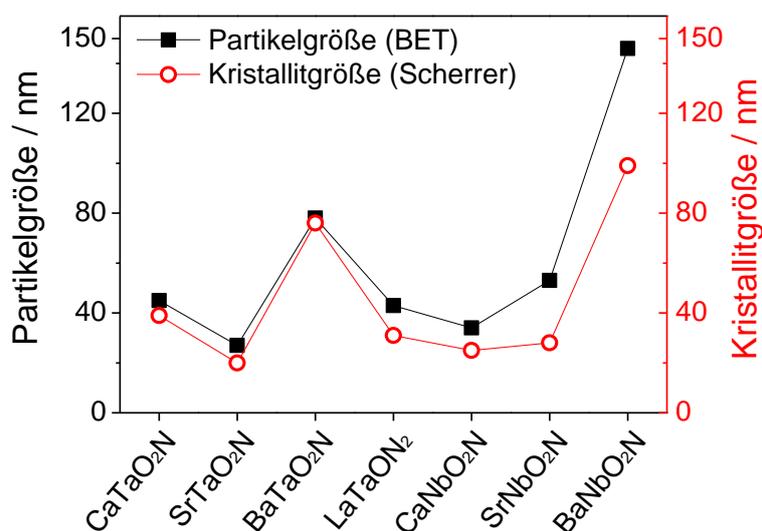


Abb. 3.18: Vergleich der mittels XRD bestimmten Kristallitgrößen mit den aus Physisorptionsexperimenten ermittelten Partikelgrößen verschiedener aus hydrothermal synthetisierten oxidischen Precursoren erhaltenen Oxidnitrid-Proben.

Zur Einschätzung der thermischen Stabilitäten der Oxidnitride werden thermogravimetrische Reoxidationsexperimente herangezogen. In Abb. 3.19 sind exemplarisch die Thermogramme der Verbindungen LaTaON_2 , CaNbO_2N sowie BaTaO_2N in synthetischer Luft gezeigt. Für eine genaue Diskussion des Kurvenverlaufes einer Reoxidation sei auf Abschnitt 3.1.4 verwiesen.

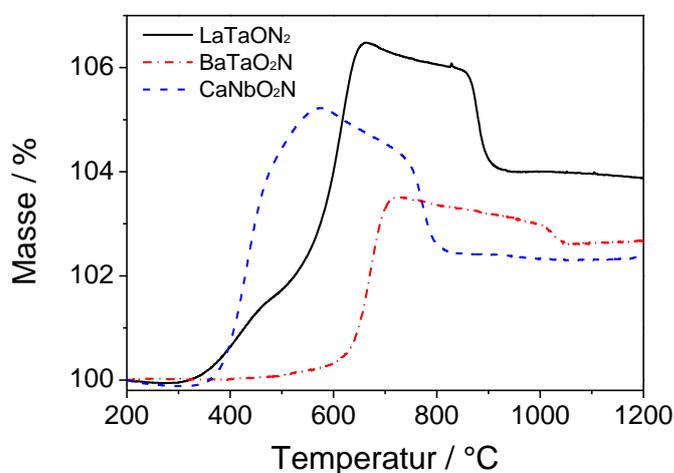


Abb. 3.19: Temperaturabhängige Massenänderung während der unter synthetischer Luft ablaufenden Reoxidation der Proben LaTaON_2 , BaTaO_2N und CaNbO_2N .

Tab. 3.11: Onset-Temperaturen der Reoxidation und mittels verschiedener Verfahren bestimmte optische Bandlücken aus Hydrothermalprecursoren synthetisierte Oxidnitridproben.

Oxidnitrid	Onset-Temperatur der Reoxidation / °C	Eg (Shapiro) / eV	Eg (Kubelka-Munk) / eV
CaTaO ₂ N	410	2,40	2,48
SrTaO ₂ N	490	2,09	2,16
BaTaO ₂ N	600	1,87	1,89
LaTaON ₂	320	1,96	1,99
CaNbO ₂ N	350	2,10	2,16
SrNbO ₂ N	370	1,88	1,90
BaNbO ₂ N	600	1,75	1,79

Alle thermischen Reoxidationen sind in der Gesamtbetrachtung mit einem Massenzuwachs der Probe verbunden, da während der Reaktion jeweils eine Formeleinheit Stickstoff durch anderthalb Formeleinheiten Sauerstoff ausgetauscht wird. Die thermische Stabilität der Oxidnitride in synthetischer Luft, welche anhand der onset-Temperaturen der Reoxidation (Tab. 3.11) abgeschätzt wird, nimmt mit steigender Ammonolysetemperatur zu. Eine Ausnahme bildet die Verbindung LaTaON₂, welche auch die einzige untersuchte Verbindung mit zwei Nitridionen pro Formeleinheit ist. Diese stickstoffreiche Verbindung unterliegt bereits bei Temperaturen oberhalb 320 °C einer Zersetzung (vgl. CaNbO₂N: 350 °C; BaTaO₂N: 600 °C). Die Auswertung des DTA-Signals von LaTaON₂ im Temperaturbereich zwischen 320 – 700 °C zeigt, dass die Zersetzung von LaTaON₂ in zwei sich überlagernden Schritten abläuft, was sich auch in Abb. 3.19 in unterschiedlich starken Massenanstiegen im Temperaturbereich von 320 – 500 °C verglichen mit dem Bereich 500 – 700 °C äußert. Die Reoxidation der Probe CaNbO₂N ist bereits bei einer Temperatur von 800 °C abgeschlossen, was die hohe Reaktivität bzw. vergleichsweise geringe Stabilität dieser Verbindung unterstreicht. Prinzipiell kann die Aussage getroffen werden, dass die Reaktivität der Oxidnitride mit der der oxidischen Ausgangsverbindungen korreliert. Proben, die eine höhere Ammonolysetemperatur benötigen, weisen auch eine höhere onset-Temperatur der Reoxidation auf. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die über Hydrothermalsynthese und anschließender Ammonolyse hergestellten Oxidnitride ähnliche oder leicht erhöhte onset-Temperaturen bei der Reoxidation und folglich ähnliche thermische Stabilitäten aufweisen wie Oxidnitride, die über andere Wege hergestellt wurden (z. B. die Mischoxidmethode) [23,110–112].

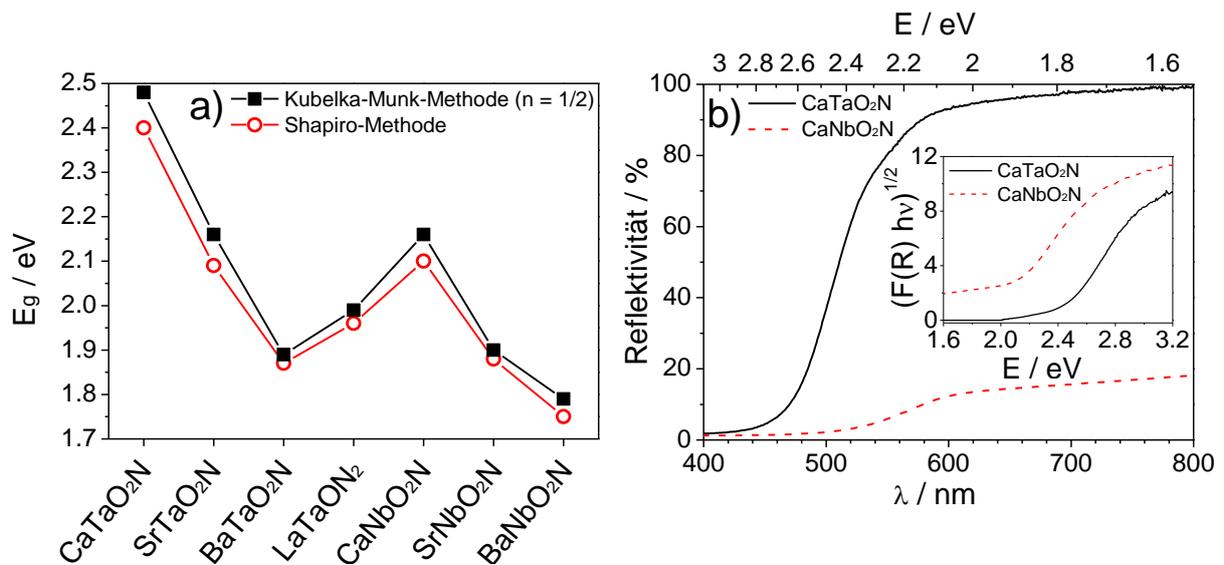


Abb. 3.20: a) Durch KUBELKA-MUNK-Auftragungen ($n = 1/2$) und SHAPIRO-Methode ermittelte optische Bandlücken verschiedener Oxidnitridproben. b) Vergleich der Reflexionsspektren sowie der KUBELKA-MUNK-Auftragungen (inset) der Proben CaTaO₂N und CaNbO₂N.

Die optischen Eigenschaften der Oxidnitride hängen stark von ihrer chemischen Zusammensetzung ab. Die über KUBELKA-MUNK-Funktion unter Annahme eines indirekt erlaubten Bandüberganges ermittelten Bandlücken liegen im Bereich 1,79 – 2,48 eV, sodass alle Proben prinzipiell für photokatalytische Anwendungen unter Einsatz von Licht im sichtbaren Bereich geeignet sind. Die Bandlücken der Ta-haltigen Proben sind größer verglichen mit denen der Nb-analogen Verbindungen und nehmen in der Reihenfolge Ba < Sr < Ca zu (Tab. 3.11; Abb. 3.20a). Diese Trends sind in älteren Veröffentlichungen ebenfalls beobachtet worden [21,27,50,55,113], wobei leichte Unterschiede in den Zahlenwerten auf verschiedene Auswerteverfahren zurückzuführen sind [79], welche leider in einigen Veröffentlichungen nicht einmal genau beschrieben werden. Die Reflektivitäten der Ta-haltigen Verbindungen bei Energien $h\nu < E_g$ sind höher als die der Nb-haltigen, sodass in der Folge die Ta-haltigen Proben hellere Farben aufweisen (Abb. 3.20b). Deshalb wurden die dunkleren Nb-haltigen Proben bei den UV/Vis-Messungen zusätzlich auch mit BaSO₄-Weißstandard verdünnt, was jedoch im Rahmen des Methodenfehlers (0,03 eV) zu gleichen Ergebnissen für die Bandlücken führte. Zusätzlich zeigen die Ta-haltigen Proben aus den hydrothermal hergestellten Precursoren im Vergleich zu den entsprechenden Mischoxid-Oxidnitriden einen helleren, klareren Farbeindruck (siehe auch Kapitel 3.1).

3.2.3 Photokatalytische Eigenschaften nanokristalliner Oxidnitride

Die photokatalytische Methylorangezersetzung in Lösung erlaubt eine detaillierte systematische Untersuchung des Einflusses der spezifischen Oberfläche, der Kristallinität, der Bandlücke der Oxidnitride sowie der CoO_x-Cokatalysatorbeladung auf die Aktivitäten. Nach dreistündiger

Bestrahlung zeigen die unbeladenen Oxidnitridproben vergleichsweise geringe photokatalytische Aktivitäten im UV/Vis-Bereich ($\lambda \geq 300$ nm, Abb. 3.21a). Die höchsten Abbauraten bis zu 2% konnten dabei für CaTaO_2N , CaNbO_2N und SrNbO_2N gefunden werden, diese sind jedoch ausschließlich unter UV/Vis-Bestrahlung nachweisbar, d. h. für Bestrahlung mit $\lambda \geq 420$ nm wurde kein Methylorangeabbau gefunden. Interessanterweise ist keine systematische Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der Größe der Bandlücke zu erkennen. Allerdings hängen die beobachteten Abbauraten wesentlich von der spezifischen Oberfläche und damit korrelierend von der Ammonolysetemperatur (Tab. 3.10) der Oxidnitride ab. Die photokatalytisch aktivsten unbeladenen Proben sind solche mit spezifischen Oberflächen größer als $18 \text{ m}^2/\text{g}$ (CaTaO_2N , CaNbO_2N und SrNbO_2N), die bei den geringsten Ammonolysetemperaturen (kleiner als $890 \text{ }^\circ\text{C}$) hergestellt wurden. Schon bei den unbeladenen Proben zeigt sich somit, dass eine möglichst geringe Ammonolysetemperatur einen wichtigen Parameter zur Optimierung der photokatalytischen Eigenschaften darstellt.

Die Beladung der Oxidnitride mit dem Co-Katalysator CoO_x führt zu einer deutlichen Erhöhung der photokatalytischen Aktivitäten. Sechs der sieben untersuchten Verbindungen zeigen deutliche Abbauraten (bis zu 29 %) hinsichtlich der photokatalytischen Methylorangezersetzung. Einzig LaTaON_2 führt auch nach CoO_x -Beladung zu keinen nachweisbaren Abbauraten, obwohl die Bandlücke von 1,99 eV zur Photokatalyse unter sichtbarem Licht gut geeignet ist. Offensichtlich ist hier die Bandlage für fehlende photokatalytische Aktivitäten ausschlaggebend, da diese wahrscheinlich nicht mit den Redoxpotenzialen der Methylorangezersetzung übereinstimmt [85,114]. Zusätzlich wird durch dieses Experiment abermals die ausschließliche Co-Katalysator-Funktion des CoO_x nachgewiesen. Wäre CoO_x selber photokatalytisch aktiv, so müsste sich nach Beladung stets eine gewisse Abbauraten finden lassen. Zur Wasseroxidation kann LaTaON_2 jedoch laut Literaturangaben eingesetzt werden, wenngleich auch dort recht geringe Aktivitäten beobachtet wurden [54].

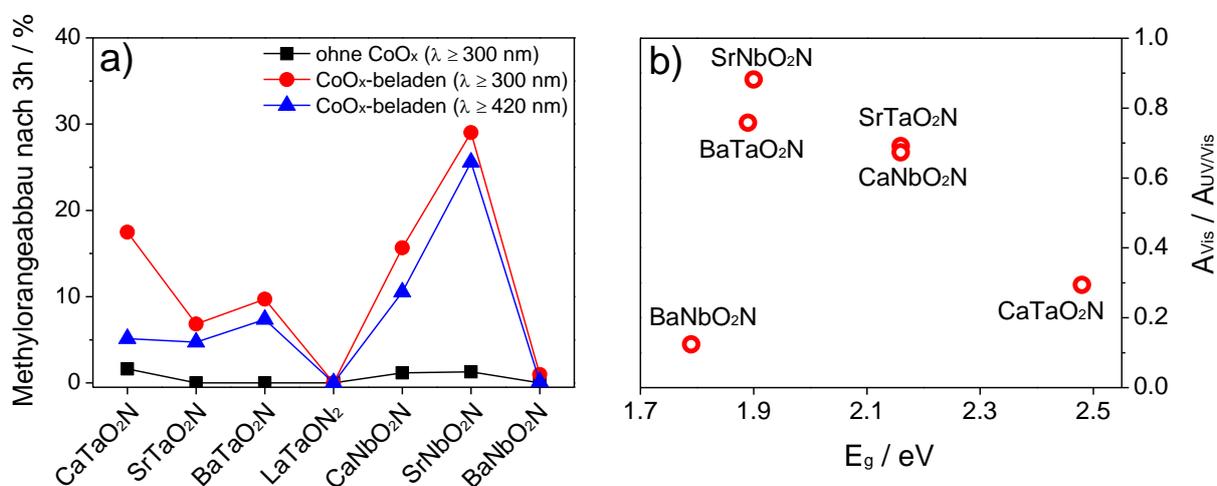


Abb. 3.21: a) Photokatalytische Aktivitäten der unbeladenen und CoO_x -beladenen Oxidnitride nach dreistündiger Bestrahlung. b) Aktivitätsverhältnis $A_{UV/Vis} / A_{Vis}$ der Oxidnitride unter Bestrahlung mit $\lambda \geq 420$ nm zu $\lambda \geq 300$ nm in Abhängigkeit der optischen Bandlücke.

Wie in Abb. 3.21a gezeigt, konnten mehr als 25% Methylorangeabbau unter Verwendung von CoO_x -beladenem SrNbO_2N nach dreistündiger Bestrahlung mit ausschließlich sichtbarem Licht ($\lambda \geq 420$ nm) erzielt werden. Auch CaNbO_2N und BaTaO_2N zeigen deutliche Abbauraten größer als 5%. Bei zusätzlicher UV-Bestrahlung ($\lambda \geq 300$ nm) ist ein Anstieg der Aktivitäten auf 30% (SrNbO_2N), 18% (CaNbO_2N) und 16% (CaNbO_2N) festzustellen. SrTaO_2N und BaTaO_2N weisen unter UV/Vis-Bestrahlung Abbauraten zwischen 5 – 10% auf. Die photokatalytischen Aktivitäten der beladenen Proben weisen als generellen Trend eine Zunahme mit abnehmender Ammonolysetemperatur und damit auch mit größeren spezifischen Oberflächen der Proben auf. Wie schon bei den unbeladenen Proben kann keine Korrelation zwischen optischer Bandlücke und photokatalytischer Aktivität gefunden werden. Es ist ebenfalls kein klarer Zusammenhang zwischen dem strain-Parameter (Gitterverspannung) und den photokatalytischen Eigenschaften der Proben zu erkennen. Jedoch kann ein anderer Zusammenhang zwischen den optischen Bandlücken der Proben und den photokatalytischen Aktivitäten im UV/Vis ($A_{UV/Vis}$) und im sichtbaren Bereich (A_{Vis}) beobachtet werden. In Abb. 3.21b ist das Verhältnis $A_{UV/Vis} / A_{Vis}$ als Funktion der Bandlücke dargestellt. SrNbO_2N und BaTaO_2N ($E_g \approx 1,9$ eV) zeigen geringe relative Abnahmen der photokatalytischen Aktivitäten (etwa 10% bzw. 25%) ohne UV-Bestrahlung im Vergleich zur UV/Vis-Bestrahlung. Im Gegensatz dazu nehmen die Aktivitäten von SrTaO_2N und CaNbO_2N ($E_g \approx 2,2$ eV) wesentlich deutlicher um ca. 30% ohne UV-Bestrahlung ab, während CaTaO_2N ($E_g \approx 2,5$ eV) etwa 70% seiner Aktivität ohne UV-Bestrahlung verliert. Als Besonderheit ist zuletzt die Probe BaNbO_2N hervorzuheben, deren Aktivitätsverlust 90% beträgt, jedoch sind die absoluten Abbauraten dieser Proben auch mit UV-Bestrahlung vergleichsweise gering und damit der relative Fehler des Aktivitätsverhältnisses umso größer. Dieser Zusammenhang zeigt, dass die Bandlücken optimaler Photokatalysatoren für die Methylorangezersetzung im sichtbaren Bereich bei 1,9 – 2,2 eV liegen sollten, um effizient Sonnenlicht zu absorbieren und dieses zur Photokatalyse nutzbar zu machen.

Tab. 3.12: Vergleich der stoffmengenbezogenen photokatalytischen Aktivitäten einiger CoO_x -beladenen H-Oxidnitridproben mit TiO_2 -Pigmenten bei Bestrahlung mit UV/Vis-Licht ($\lambda \geq 300$ nm) und ausschließlich sichtbarem Licht ($\lambda \geq 420$ nm).

Probe	Ammonolyse- temperatur / °C	$\Delta c/c_0$ (Methylorange) (UV+Vis) nach 3h / %	A_{mol} (UV+Vis) / $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$\Delta c/c_0$ (Methylorange) (Vis) nach 3h / %	A_{mol} (Vis) / $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
CaTaO_2N	890	17,47	15,55	5,13	4,57
BaTaO_2N	1000	9,71	11,44	7,36	8,68
CaNbO_2N	740	15,66	9,34	10,54	6,23
SrNbO_2N	750	29,02	21,27	25,59	18,76
TiO_2 (Merck 808)	-	64,55	17,01	0	0
TiO_2 (P25)	-	72,80 (30 min)	116,28	0	0

Die vorliegenden Daten zeigen, dass geringe Ammonolysetemperaturen, hohe spezifische Oberflächen, gute Kristallinitäten sowie Bandlücken um 1,9 eV wichtige Parameter für gute photokatalytische Eigenschaften Ta- und Nb-haltiger Oxidnitride darstellen. Insbesondere SrNbO₂N und CaNbO₂N, welche über thermische Ammonolyse eines hydrothermal synthetisierten Precursors hergestellt wurden, erfüllen diese Kriterien. Weitere Anwendungen dieser Substanzen, beispielsweise zur photokatalytischen Wasserspaltung sowie zur photokatalytischen Schadstoffzersetzung in der Gasphase sind denkbar.

In Tab. 3.12 sind die stoffmengenbezogenen photokatalytischen Aktivitäten der aktivsten CoO_x-beladenen Oxidnitride verglichen mit einigen TiO₂-Pigmenten unter UV/Vis-Bestrahlung zusammengestellt, um die ermittelten Aktivitäten der Oxidnitride einordnen zu können. So weist die Probe SrNbO₂N im UV/Vis-Bereich sogar leicht höhere stoffmengenbezogene Aktivitäten (A_{mol}) als das TiO₂-Pigment Merck 808 auf. Selbst unter Bestrahlung mit ausschließlich sichtbarem Licht können für SrNbO₂N noch höhere Aktivitäten erzielt werden, als Merck 808 unter UV/Vis-Bestrahlung zeigt (Tab. 3.12). Auch BaTaO₂N und CaTaO₂N (vor allem unter UV/Vis-Bestrahlung) weisen vergleichsweise gute stoffmengenbezogene Aktivitäten im Vergleich mit Merck 808 auf. Diese Gegenüberstellung zeigt einmal mehr das große Potenzial, welches Oxidnitriden bezüglich ihrer photokatalytischen Eigenschaften zuzuschreiben ist. Jedoch liegt die Aktivität des optimierten UV-Photokatalysators P25 der Fa. Degussa noch weit über denen der Oxidnitride, weshalb auch in Zukunft weitere Optimierungen der photokatalytischen Eigenschaften perowskitischer Oxidnitride nötig sind. In den nachfolgenden beiden Abschnitten werden ausblickend einige weitere denkbare Strategien zur weiteren Einstellung verschiedener physikalischer Eigenschaften oxidnitridischer Perowskite wie beispielsweise optische oder kristallographische Parameter vorgestellt, welche auch einen Einfluss auf deren photokatalytische Aktivitäten ausüben. Zusätzlich wird auch der Einfluss des gewählten Co-Katalysators auf die photokatalytische Aktivität von SrNbO₂N kurz umrissen.

3.2.4 Untersuchungen zur Optimierung der photokatalytischen Aktivität durch Variation des Co-Katalysators und des Syntheseweges an SrNbO₂N.

Da sich im vorangegangenen Abschnitt die Probe SrNbO₂N bei der Methylorangezersetzung als die aktivste herausgestellt hatte, boten sich weitere Optimierungsversuche zur Verbesserung der photokatalytischen Effizienz an dieser Probe an. Eine Möglichkeit besteht darin, durch Variation des Co-Katalysators einen Einfluss auf die Übertragungseigenschaften der Elektron-Loch-Paare und somit auf die Aktivität von SrNbO₂N hinsichtlich der Methylorangezersetzung in Lösung zu nehmen. Zusätzlich zur CoO_x-Beladung wurden daher auch Experimente unter Verwendung anderer Co-Katalysatoren wie Pt, NiO oder RhCrO_y durchgeführt, welche in der Literatur zur Wasserstofferzeugung an nitridiertem La₂Ti₂O₇ (Pt) [115], CO₂-Reduktion in wässriger Umgebung an InVO₄-Katalysatoren (NiO) [48] beziehungsweise zur Wasserspaltung an LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x} (RhCrO_y) [49] eingesetzt wurden. Die Verwendung von Pt als Co-Katalysator erwies sich im Vorfeld für die Methylorangezersetzung an BaTaO₂N-Katalysatoren als ungeeignet [84]. Wie bei der CoO_x-Beladung wurde auch der NiO-Cokatalysator durch Zersetzung von Ni(NO₃)₂ bei erhöhten Temperaturen (350 °C) aufgebracht, wobei die Reaktion direkt an Luft erfolgte. Die Beladung des Oxidnitrides mit RhCrO_y erfolgte durch Zersetzung eines vorher aufgetragenen RhCl₃·3 H₂O / Cr(NO₃)₃·9 H₂O-Gemisches in Inertatmosphäre (Ar) bei 600 °C. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, betrug der Gesamtmetallgehalt der Co-Katalysatoren bezogen auf die Oxidnitridprobe in allen Fällen 2 Ma%. Die photokatalytischen Aktivitäten der so erhaltenen Proben in der Methylorangezersetzung sind in Abb. 3.22 zusammengetragen. Die Beladung von H-SrNbO₂N mit einem geeigneten Co-Katalysator führte in allen untersuchten Fällen zu einer Erhöhung der photokatalytischen Aktivität im UV/Vis-Bereich sowie einem messbaren Methylorangeabbau unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Allerdings liegen die Aktivitäten der NiO- und RhCrO_y-beladenen Proben sowohl mit UV/Vis-Bestrahlung, als auch im sichtbarem Bereich deutlich unter jenen der bereits vorgestellten CoO_x-beladenen Proben, was verschiedene Schlüsse zulässt. Einerseits ist es denkbar, dass NiO und RhCrO_y für die photokatalytische Methylorangezersetzung ungünstigere elektronische Übertragungseigenschaften als CoO_x aufweisen. Andererseits dienen die vorliegenden Untersuchungen lediglich einer ersten Abschätzung der Aktivitätssteigerung unter Verwendung der betrachteten Co-Katalysatoren, ohne Optimierung weiterer Parameter wie beispielsweise die Beladungsprozedur. So könnten möglicherweise die zur Beladung notwendigen Temperaturen (350 °C an Luft, 600 °C an Ar) schon zu einer partiellen Zersetzung des SrNbO₂N führen [112].

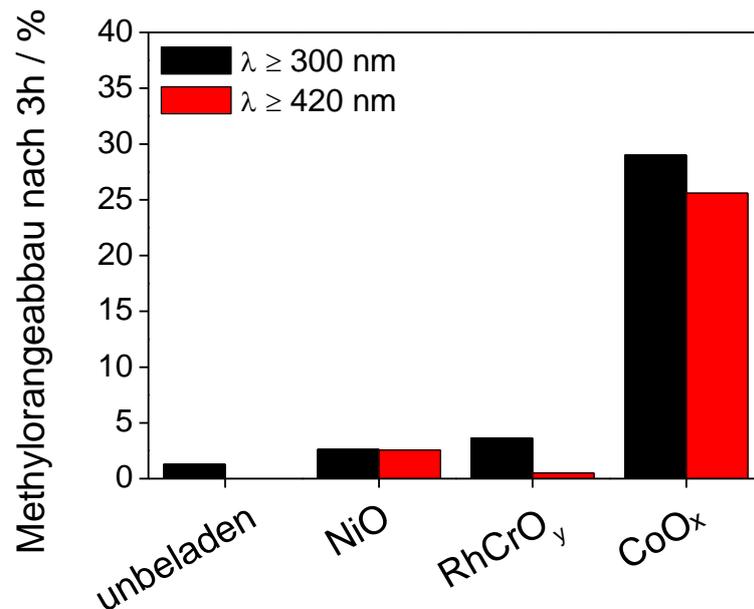


Abb. 3.22: Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten mit verschiedenen Co-Katalysatoren beladenen H-SrNbO₂N unter UV/Vis-Bestrahlung (schwarze Säulen) und ausschließlich sichtbarem Licht (rote Säulen).

Eine weitere im Rahmen dieser Arbeit bereits eingeführte Optimierungsstrategie besteht in der Wahl der Synthesemethode des oxidnitridischen Photokatalysators. Wie bereits am Beispiel CaTaO₂N diskutiert, zeigen über „soft-chemistry“-Verfahren und anschließender Ammonolyse hergestellte Oxidnitride verbesserte photokatalytische Eigenschaften als die analogen MO-Proben. Die Verbindung SrNbO₂N wurde daher zusätzlich mit der Citratsynthese (C-SrNbO₂N) hergestellt, um verschiedene auf „soft-chemistry“-Synthesen basierende Oxidnitride zu vergleichen. Die Probe C-SrNbO₂N weist mit 22 m²/g eine ähnliche spezifische Oberfläche wie die über hydrothermale Synthese (H-SrNbO₂N) erhaltene Probe (20 m²/g) auf, obwohl die notwendigen Ammonolysetemperaturen beider Proben voneinander abweichen (C-SrNbO₂N: 850 °C, H-SrNbO₂N: 750 °C). Dennoch liegt der nach dreistündiger UV/Vis-Bestrahlung ermittelte Methylorangeabbau der CoO_x-beladenen Probe H-SrNbO₂N mit 29,02% wesentlich über der Abbaurate von CoO_x-beladenem C-SrNbO₂N (4,40%), weshalb für zukünftige Optimierungen der photokatalytischen Aktivitäten hydrothermal synthetisierte und anschließend thermisch ammonolysierte oxidnitridische Proben von vorrangigem Interesse bleiben. Eine mögliche Ursache für die höheren Abbauraten der Probe H-SrNbO₂N könnte in der Morphologie dieser Probe liegen, die aus weitestgehend separierten einkristallinen Partikeln aufgebaut ist.

3.2.5 Optische und kristallografische Eigenschaften des Mischsystems



In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits auf die umfangreichen Variationsmöglichkeiten der Perowskitstruktur durch Dotierungen oder Substitutionen und die daraus folgenden Möglichkeiten zur Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften hingewiesen. Analog können auf diese Weise auch eine ungeheure Vielfalt weiterer perowskitischer Oxidnitride hergestellt und bezüglich ihrer Eigenschaften optimiert werden. So weisen beispielsweise Vertreter der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ großes Anwendungspotenzial als umweltfreundliche Pigmente auf [13], da diese Verbindungen je nach Substitutionsgrad x brillante gelbe bis rote Farben aufweisen und die genaue Farbgebung durch die Stöchiometrie eingestellt werden kann. Auch die Variation der photokatalytischen Aktivität ist bei Anwendung einer solchen Substitutionsstrategie denkbar. Daher wird im Folgenden auf die prinzipielle Einsatzmöglichkeit der Mischreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ zur Variation der optischen Bandlücken und kristallografischer Eigenschaften eingegangen. Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits diskutiert, besitzen die Reinsubstanzen CaTaO_2N ($x = 0,0$) und SrTaO_2N ($x = 1,0$) eine orthorhombische bzw. tetragonale Elementarzelle und erscheinen intensiv gelb ($E_g = 2,47$ eV) bzw. orange ($E_g = 2,13$ eV) gefärbt. Alle nachfolgend diskutierten Verbindungen ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) wurden mittels thermischer Ammonolyse (1050 °C, 10h, 5 L/h NH_3) der zuvor bei 1300 °C kalzinierten komplexen Oxide der entsprechenden Zusammensetzung $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{TaO}_2\text{N}$ dargestellt. Die Mischoxidsynthese wurde gewählt, da hier der Substitutionsgrad x dieser Verbindungen durch die Einwaage sehr genau eingestellt werden kann und somit eine recht eindeutige Zuordnung optischer und kristallografischer Eigenschaften zum Substitutionsgrad x getroffen werden kann. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der komplexen Oxide der Zusammensetzung $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{TaO}_2\text{N}$ sind im Anhang (Abb. A9) zusammengestellt. Das Reflexmuster aller Mischverbindungen ($x \geq 0,2$) entspricht dem des $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, welches eine Schichtperowskitstruktur ausbildet [116]. Folglich liegt schon bei einem recht geringen Sr-Gehalt der komplexen Oxide ($\geq 20\%$) eine solche Schichtperowskitstruktur vor. Erwartungsgemäß kommt es zu einer Verschiebung der Reflexe mit zunehmendem Ca-Anteil zu größeren Winkeln, was mit der Verkleinerung der Elementarzelle durch die Substitution eines Teils der Sr-Ionen durch kleinere Ca-Ionen zu begründen ist. Die Probe $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ enthält geringe Mengen einer $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ -Fremdphase, deren Auftreten mit dem eingesetzten Sr-Überschuss von 1 mol% zu begründen ist. Im Gegensatz dazu sind in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Mischverbindungen ($x = 0,2 - 0,8$) jedoch keine Fremdphasen zu erkennen.

In Abb. 3.23a sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ gegenübergestellt. Alle Verbindungen sind phasenrein zugänglich, eine Mischungslücke innerhalb der Substitutionsreihe konnten bei den gewählten Abständen ($\Delta x = 0,2$) nicht identifiziert werden. Somit ist davon auszugehen, dass eine Darstellung der vollständigen Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$

prinzipiell uneingeschränkt möglich ist. Erwartungsgemäß verschieben sich alle Reflexe mit zunehmendem Substitutionsgrad x zu kleineren Winkeln, da das im Vergleich zu Ca größere Sr-Ion eine Vergrößerung der Elementarzelle bewirkt, was nach der BRAGG'schen Gleichung (2.5) eine Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren Winkeln zur Folge hat. Zusätzlich zeigt eine vergrößerte Darstellung der Hauptreflexe (Abb. 3.23b), dass dieser bei CaTaO_2N deutlich sichtbar aufgrund der orthorhombischen Symmetrie aufgespalten ist. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Quantifizierung der Zellparameter der einzelnen Verbindungen sowie die Klärung der Frage, bis zu welchem Substitutionsgrad x die orthorhombische Elementarzelle vorliegt.

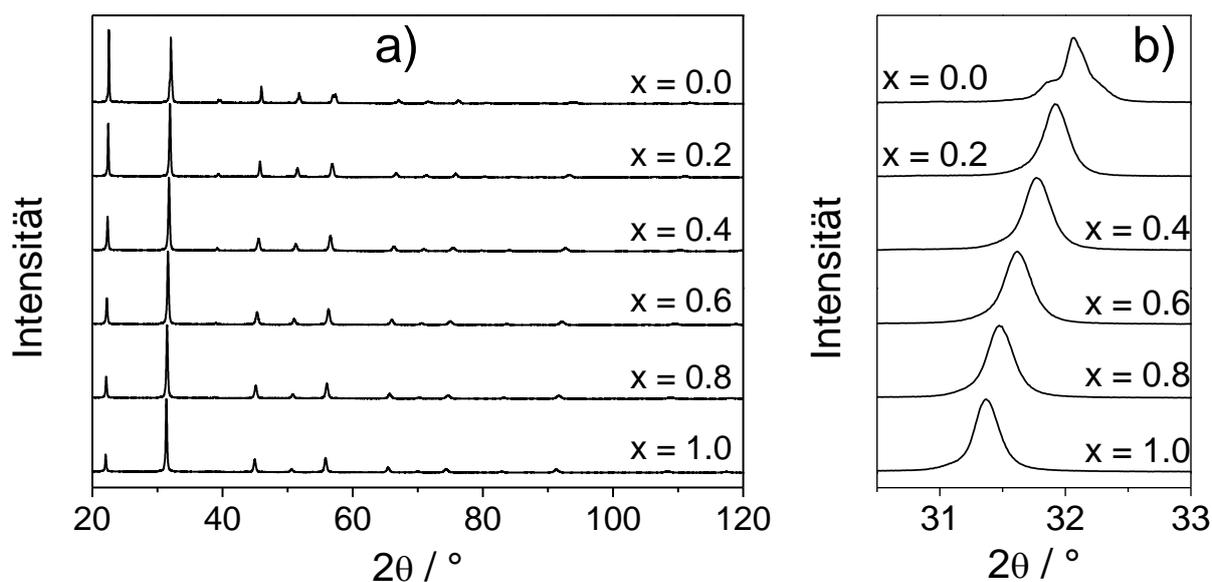


Abb. 3.23: a) Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ (MO-Proben) und b) vergrößerte Darstellung der Reflexaufsplittings und Reflexverschiebungen bei 32° (2θ).

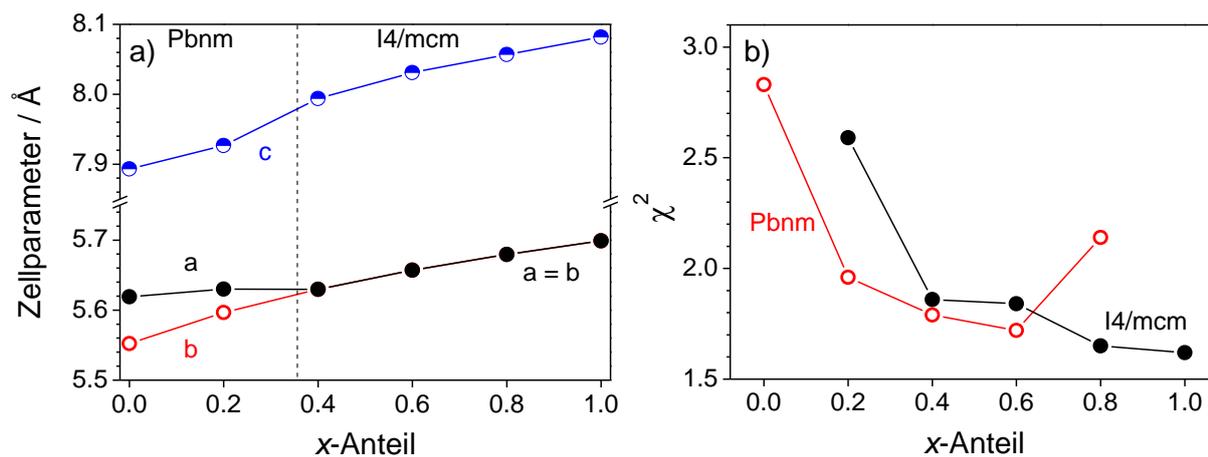


Abb. 3.24: a) Mittels Rietveld-Verfeinerungen ermittelte Zellparameter der Mischreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad x unter Angabe der jeweiligen Raumgruppe (Fehlerbalken der Zellparameter kleiner als Symbole). b) χ^2 -Werte der Rietveld-Verfeinerungen in Abhängigkeit der angenommenen Raumgruppe sowie des Substitutionsgrades x .

Zur genauen Bestimmung der Zellparameter sowie zur Identifizierung der Raumgruppe wurden Rietveld-Verfeinerungen an allen MO-Proben vorgenommen. In Tab. 3.13 sind die Ergebnisse dieser Verfeinerungen zusammengestellt, eine graphische Auftragung der ermittelten Zellparameter ist in Abb. 3.24a zu finden.

Die Bestimmung der Symmetrie der Elementarzelle aller Verbindungen wurde durch Anpassung der entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme ($0,2 \leq x \leq 0,8$) zunächst sowohl mit der orthorhombischen Raumgruppe Pbnm als auch der tetragonalen Raumgruppe I4/mcm durchgeführt. Anhand der erhaltenen Gütefaktoren der Verfeinerungen (χ^2 -Parameter) sowie der a/b -Verhältnisse (in den Verfeinerungen mit der Raumgruppe Pbnm) kann eine Zuordnung zur jeweiligen Symmetrie der Elementarzelle vorgenommen werden. Dabei ist zu beachten, dass Verfeinerungen in der orthorhombischen Raumgruppe Pbnm aufgrund der höheren Zahl der freien Parameter tendenziell zu kleineren χ^2 -Werten führen. Wie Abb. 3.24b entnommen werden kann, sind bei Substitutionsgraden $x \geq 0,4$ die Gütefaktoren trotz der größeren Zahl der Fitparameter im orthorhombischen Strukturmodell ähnlich groß. Für $x = 0,8$ liefert eine Verfeinerung in der Raumgruppe I4/mcm sogar eine etwas bessere Übereinstimmung. Daher kann nach dem Vergleich der Gütefaktoren für einen Substitutionsgrad $x \geq 0,4$ eine tetragonale Symmetrie angenommen werden. Einen weiteren Beleg dafür liefern die ermittelten Zellparameter nach der Verfeinerung im orthorhombischen Strukturmodell. Bei Substitutionsgraden $x \geq 0,4$ sind die dort bestimmten Zellparameter a und b nahezu gleich groß, was eine tetragonale Zellmetrik belegt. Eine Darstellung der Rietveld-Plots liefert Abb. 3.25. Ergänzend dazu ist im Anhang (Abb. A7) ein Vergleich der graphischen Auftragungen der mit tetragonaler bzw. orthorhombischer Symmetrie verfeinerten Röntgenpulverdiffraktogramme aller Mischverbindungen ($0,2 \leq x \leq 0,8$) zu finden.

Wie bereits der rein qualitativen Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme zu entnehmen war, kommt es mit zunehmendem Sr-Gehalt der Proben zu einem Anstieg der Zellparameter und in der Folge auch zu einer Zunahme des Zellvolumens. Dieser Trend verläuft bis zu einem Substitutionsgrad von $x = 0,6$ nahezu linear und schwächt sich mit weiter zunehmendem Sr-Gehalt unwesentlich ab. Somit kommt es bei Sr-Gehalten über 60% zu einer geringfügigen Abweichung von der VEGARD'schen Regel, nach welcher das Zellvolumen der Elementarzelle linear mit zunehmendem Sr-Gehalt ansteigen würde.

Die Rietveld-Verfeinerungen der Mischverbindungen können zur Quantifizierung des Ca/Sr-Verhältnisse der Oxidnitride herangezogen werden. Die aus den Besetzungszahlen errechneten Verhältnisse stimmen dabei recht gut mit den theoretisch aus den Einwaagen zu erwartenden Werten überein (Tab. 3.13). Während insbesondere bei geringen Sr-Gehalten eine gute Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten vorliegt, ist die maximale Abweichung (4%) für die Proben $x = 0,6$ und $x = 0,8$ zu finden. Jedoch ist davon auszugehen, dass diese Abweichungen eher auf Ungenauigkeiten der Rietveld-Analyse als auf eine veränderte Probenzusammensetzung zurückzuführen ist, da die Stöchiometrie der Mischoxide durch die Einwaage sehr genau eingestellt werden kann. Im Verlauf der Mischoxidsynthese kann das Ca/Sr-Verhältnis weder durch Auswaschen, noch durch Abdampfen während der Kalzination bei 1300 °C oder der thermischen Ammonolyse bei 1050 °C beeinflusst werden.

Tab. 3.13: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$. Aufgeführt ist nur die jeweils bevorzugte Strukturvariante.

Parameter	$x = 0,0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$	$x = 1,0$
Raumgruppe	Pbnm	Pbnm	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm
Z	4	4	4	4	4	4
$a / \text{Å}$	5,5524(1)	5,5966(1)	5,6298(1)	5,6570(1)	5,6795(1)	5,6990(1)
$b / \text{Å}$	5,6191(1)	5,6299(1)	5,6298(1)	5,6570(1)	5,6795(1)	5,6990(1)
$c / \text{Å}$	7,8932(1)	7,9267(1)	7,9938(2)	8,0311(2)	8,0602(2)	8,0817(2)
$V / \text{Å}^3$	246,263(3)	249,759(4)	253,356(8)	257,010(8)	259,995(8)	262,478(9)
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	7,202	7,339	7,519	7,688	7,842	7,961
B_{overall}	2,026	1,586	1,430	1,170	1,109	1,577
Ca/Sr	x -0,0228(7)	-0,0153(7)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	y 0,0325(7)	0,0085(16)	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
	z 0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
Ta	x 0,0000	0,0000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
	y 0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
	z 0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O_1/N_1	x 0,0756(24)	0,0574(39)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	y 0,4905(35)	0,4642(41)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	z 0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
O_2/N_2	x 0,7663(21)	0,8050(18)	0,8024(6)	0,7943(6)	0,7863(6)	0,7791(8)
	y 0,3067(15)	0,2495(25)	0,3024(6)	0,2943(6)	0,2863(6)	0,2791(8)
	z -0,0402(13)	-0,0398(17)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Sr/(Ca+Sr)	0,000	0,188(3)	0,416(8)	0,640(8)	0,840(8)	1,000
R_{wp}	11,5	9,24	8,66	8,28	7,86	8,15
R_{p}	13,5	11,4	10,5	9,80	9,35	9,94
χ^2	2,79	1,94	1,82	1,81	1,63	1,62

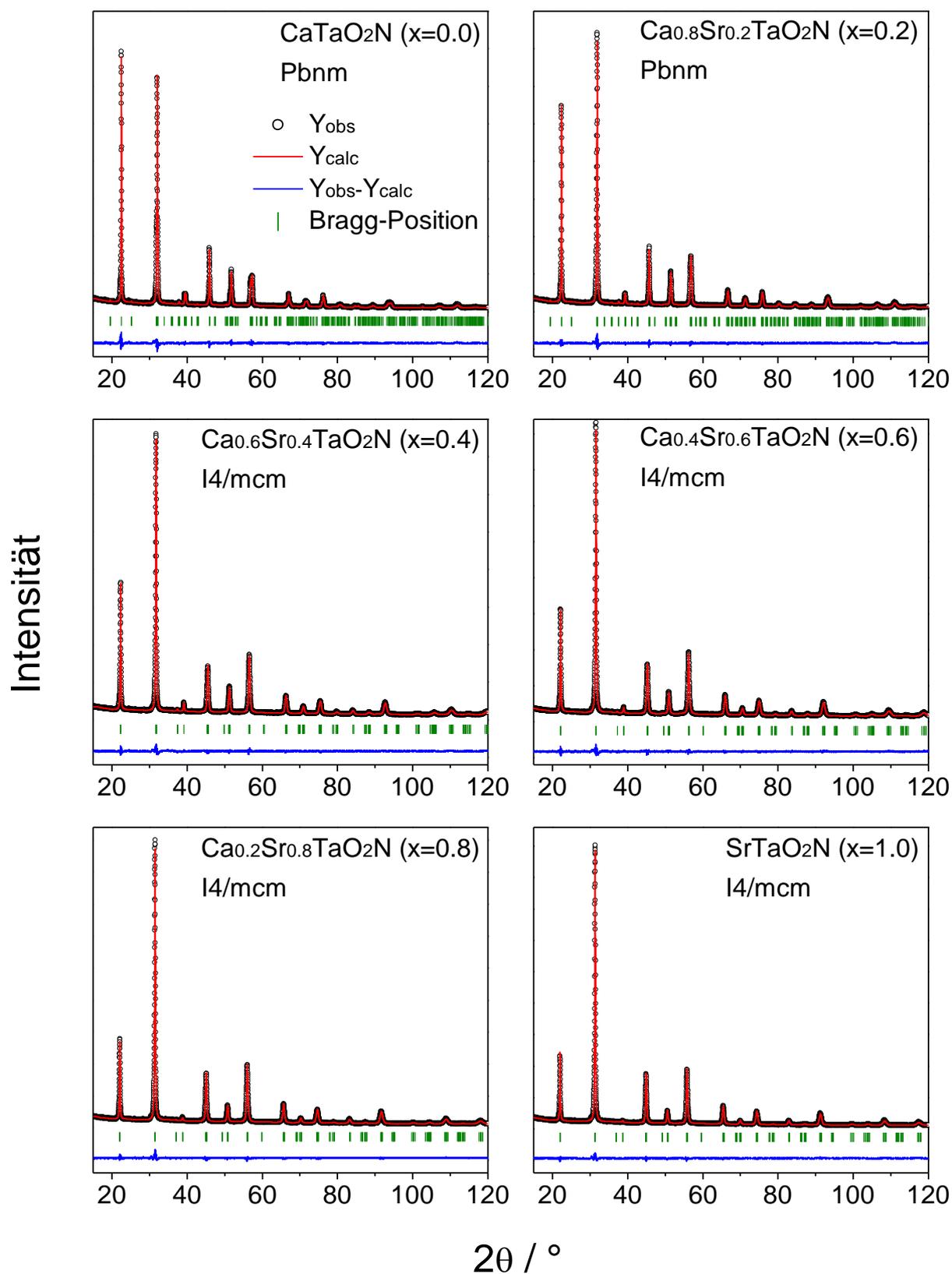


Abb. 3.25: Rietveld-Plots verschiedener Mischoxid-Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ im Winkelbereich $2\theta = 15 - 120^\circ$.

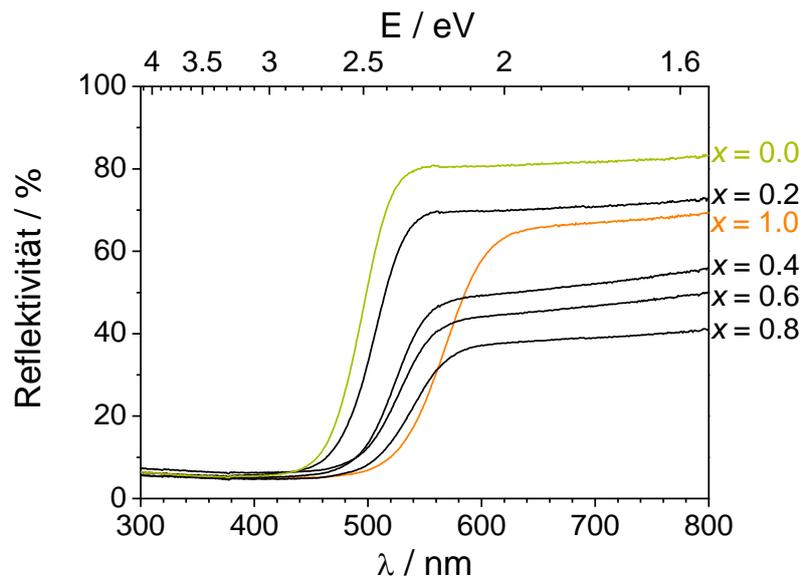


Abb. 3.26: In diffuser Reflexion aufgenommene UV/Vis-Spektren der Mischreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$.

Die untersuchten Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ weisen zudem interessante optische Eigenschaften auf. Der Farbeindruck variiert dabei von gelb ($x = 0,0 - 0,2$) über ocker ($0,4 \leq x \leq 0,8$) nach orange ($x = 1,0$) und ist in Abb. 3.27a gezeigt. Auffällig ist, dass Verbindungen mit mittlerem Sr-Anteil ($0,4 \leq x \leq 0,8$) wesentlich dunkler erscheinen als die übrigen Vertreter der Reihe oder die Reinsubstanzen. Dies äußert sich auch in den entsprechenden Reflexionsspektren (Abb. 3.26) dadurch, dass auch bei Wellenlängen oberhalb der Absorptionskante ($> \lambda_g$) ein bedeutender Teil der Strahlung absorbiert wird. Ähnliche Zusammenhänge wurden am Mischsystem $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}(\text{O},\text{N})_3$ beobachtet, auch dort erscheinen die Mischverbindungen recht dunkel [34]. Im Gegensatz dazu zeigen Mischverbindungen der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ sehr klare Farbeindrücke, sodass diese Verbindungen als umweltfreundliche Pigmente geeignet sind [13]. Eine potenzielle Anwendung der Mischverbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ ($0,4 \leq x \leq 0,8$) als umweltfreundliche gelb/orange Pigmente ist hingegen eher unwahrscheinlich, da sie zu dunkel sind. In Abb. 3.27b sind die optischen Bandlücken der untersuchten Mischverbindungen grafisch zusammengefasst. Sie liegen alle im Bereich 2,1 – 2,5 eV und nehmen mit zunehmendem Sr-Gehalt ab. Im Rahmen des Fehlers der Bandlückenbestimmung ($\approx 0,03$ eV) verläuft die Bandlückenabnahme linear mit steigendem Substitutionsgrad x .

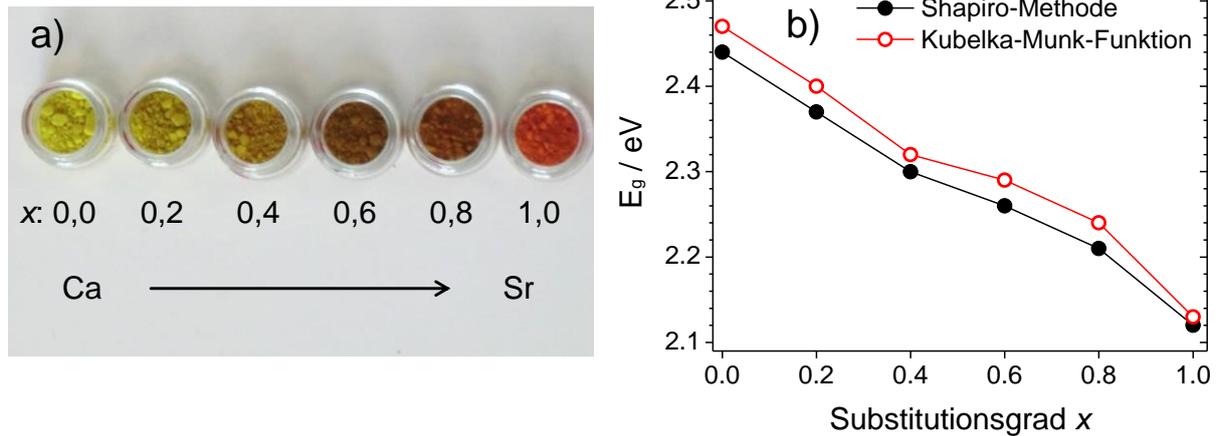


Abb. 3.27: a) Farbeindrücke der Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$. b) Abhängigkeit der über SHAPIRO-Methode und KUBELKA-MUNK-Funktion ermittelten optischen Bandlücken dieser Verbindungen vom Substitutionsgrad x .

In zukünftigen Untersuchungen ist zu klären, inwiefern solche Substitutionsreihen auch über andere Synthesewege, insbesondere über Hydrothermalsynthese zugänglich sind, um an diesen Proben photokatalytische Untersuchungen vornehmen zu können. Insbesondere bieten sich dabei Untersuchungen zur Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_2\text{N}$ an, da, wie im Abschnitt 3.2.3 gezeigt, die Reinsubstanzen CaNbO_2N und SrNbO_2N die größten photokatalytischen Aktivitäten bei der Methylorangezersetzung aufweisen. Erste Experimente am Mischsystem $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_2\text{N}$ zeigen, dass diese Substitutionsreihe tatsächlich über thermische Ammonolyse hydrothermal synthetisierter Oxidprecursoren hergestellt werden kann [117]. Einige Vertreter dieser Mischreihe weisen zusätzlich auch deutlich höhere photokatalytische Aktivitäten als die Reinsubstanzen auf (z.B. $\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{NbO}_2\text{N}$: rund 60% Methylorangeabbau in Lösung nach 3h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 300$ nm), sodass der Einsatz oxidnitridischer Mischverbindungen zur weiteren Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften eine geeignete Strategie darstellt.

3.3 Inbetriebnahme einer Anlage zur photokatalytischen Acetonzersetzung an Oxidnitridkatalysatoren

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde der Einsatz oxidnitridischer Photokatalysatoren zur Zersetzung organischer Moleküle in wässriger Lösung am Modellsystem Methylorange erfolgreich demonstriert. Allerdings ist das potenzielle Anwendungsgebiet solcher Photokatalysatoren wesentlich weiter gefasst. Eine weitere denkbare Einsatzmöglichkeit ist beispielsweise die Zersetzung von Luftschadstoffen in städtischen oder stark industrialisierten Umgebungen. Als Modellsystem für solche Anwendungen eignen sich dabei leicht flüchtige und spektroskopisch gut nachweisbare Substanzen wie beispielsweise Aceton in einer Sauerstoffatmosphäre oder in Luft. Ein wesentlicher Vorteil der photokatalytischen Acetonoxidation als Modellreaktion besteht darin, dass sowohl Aceton, als auch die Oxidationsprodukte CO_2 und H_2O IR-spektroskopisch leicht nachweisbar sind. Da der Katalysator auf einem Träger immobilisiert ist, kann auf diese Weise der Reaktionsverlauf der Acetonoxidation problemlos nachvollzogen werden. Frühere Untersuchungen an über Polyolsynthese und anschließender thermischer Ammonolyse hergestellten $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$ -Proben belegen die photokatalytische Aktivität solcher oxidnitridischen Proben bezogen auf die Acetonoxidation in der Gasphase [26]. Auch durch den Einsatz weiterer Syntheseverfahren, wie Mischoxid- oder Citratsynthese, aber auch Spraypyrolyse sind photokatalytisch aktive Oxidnitride zur Acetonoxidation mittels thermischer Ammonolyse zugänglich [34]. Das folgende Kapitel befasst sich mit dem Aufbau einer Anlage zur Durchführung photokatalytischer Acetonoxidationsexperimente. Dabei wird speziell auf apparative Aspekte, Umgebungseinflüsse sowie Besonderheiten bei der Auswertung der erhaltenen Daten eingegangen. Zuletzt werden Acetonoxidationsexperimente an einigen in Kapitel 3.1 und 3.2 beschriebenen MO- und H-Proben vorgestellt und diskutiert.

3.3.1 Zum Aufbau der Anlage und Optimierung der Versuchsbedingungen der photokatalytischen Acetonoxidation

Um die photokatalytische Acetonoxidation in der Gasphase *in-situ* IR-spektroskopisch zu verfolgen, muss diese in einer definierten Umgebung ablaufen. Dazu diente die in Abb. 3.28 gezeigte Reaktionszelle mit einer Weglänge von rund 7,5 cm und einem Zellenvolumen im unbeschickten Zustand von 32 cm^3 . Der Reaktor selbst besteht aus einem Quarzglasrohr, welches mit einer Probenhalterung versehen werden kann. An den seitlichen Enden des Quarzreaktors schließen sich Metallgehäuse mit Gasanschlüssen an, wobei das Metallgehäuse und das Quarzrohr mit Gummidichtungen abgedichtet sind. An den Stirnseiten des Reaktors sind IR-transparente KBr-Fenster montiert (Abb. 3.28a). Vor der Durchführung eines Photokatalyseexperimentes wurde der Reaktor mit

einer Probenhalterung versehen, welche die auf einem Objektträger mit einer definierten Fläche (1 cm^2) immobilisierte Katalysatorprobe in der Zelle positioniert. Der Reaktor wurde auf einer definierten Position im Strahlengang des IR-Spektrometers platziert. Dabei wurde die eingestellte Position des Reaktors in vorbereitenden Experimenten so optimiert, dass eine möglichst hohe Transmission der IR-Strahlung durch den leeren Reaktor erreicht wurde.

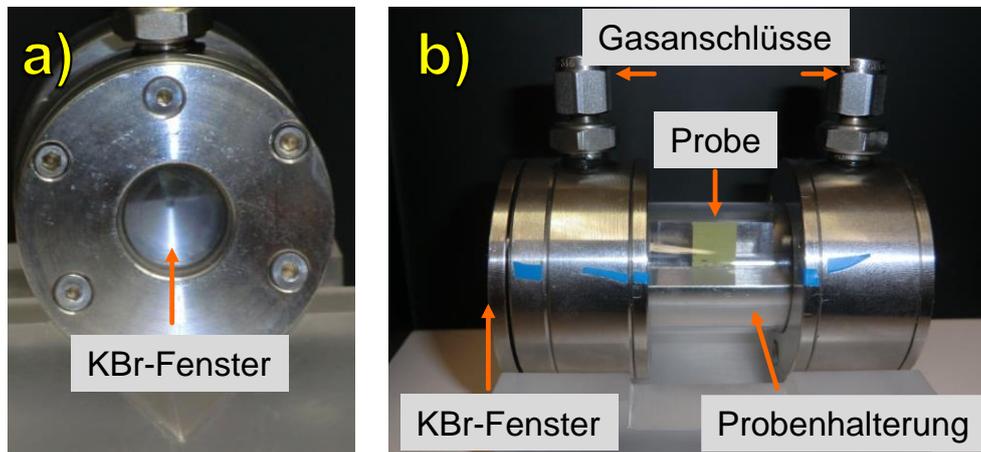


Abb. 3.28: a) Frontansicht und b) Seitenansicht des für die photokatalytische Acetonzerlegung konstruierten Reaktors.

In Abb. 3.29 ist die optische Bank gezeigt, wie sie für die Durchführung der photokatalytischen Acetonoxidation eingesetzt wurde. Wie für alle bisher in dieser Arbeit vorgestellten Photokatalyseexperimente wurde als Strahlungsquelle eine Xe-Bogenlampe (150 W; Fa. LOT-Oriel) genutzt. Dabei wurde mittels eines Filters der UV-Teil des emittierten Lichtes absorbiert, sodass nur sichtbares Licht ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) von vorn auf die Quarzzelle eingestrahlt wurde. Aceton selbst absorbiert im UV-Bereich, jedoch nicht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, sodass eine Wechselwirkung gasförmiger Acetonmoleküle mit dem eingestrahlt Licht auszuschließen ist. Zur Minimierung auftretender Umgebungseinflüsse insbesondere auf die gemessene CO_2 - und H_2O -Konzentration [118] wurde das IR-Spektrometer mit einer Plexiglashaube abgeschirmt. Dabei tritt das Licht der Xe-Bogenlampe durch ein separates, kleines Quarzfenster auf der Vorderseite der Abdeckhaube. Durch eingebaute Gaseinschlüsse auf der Rückseite dieser Haube ist das Einstellen einer definierten Atmosphäre innerhalb der Abdeckung möglich.

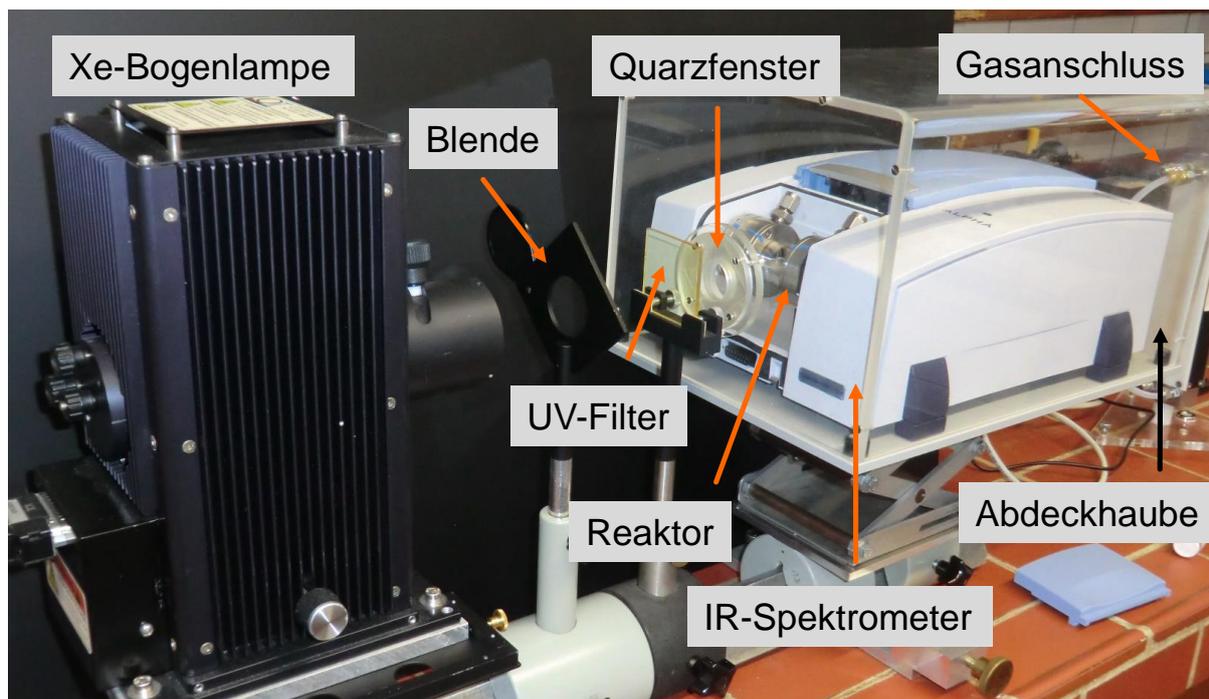


Abb. 3.29: Aufbau der optischen Bank zur Durchführung photokatalytischer Acetonzersetzungsexperimente.

Um den Reaktionsverlauf während eines Bestrahlungsexperimentes nachvollziehen zu können, wurde die vorgelegte (flüssige) Acetonmenge auf 2 μL festgesetzt und mit einer Mikroliterspritze vor jedem Experiment genau abgemessen. Auf der einen Seite führt die gewählte Acetonmenge zu Extinktionswerten im IR-Spektrum unterhalb 1,5; sodass die zeitabhängige Intensitätsänderung der Schwingungsbanden gut nachvollzogen werden kann und ein annehmbares Signal/Rausch-Verhältnis vorliegt. Allerdings sind für die Totaloxidation dieser Acetonmenge etwa 2,5 mL gasförmiger Sauerstoff notwendig, was durch die Größe des Reaktors sicher gewährleistet ist. Der Einsatz größerer Acetonmengen würde hingegen möglicherweise zu unvollständigen Umsetzungen führen. Zur Bereitstellung der benötigten Sauerstoffmenge wurde die Messzelle vor jedem Experiment mit Sauerstoff gespült.

Eine weitere Problemstellung bestand darin, reproduzierbare Umgebungsbedingungen während der gesamten Dauer einer Messung zu schaffen. Dazu zählen insbesondere die Dichtigkeit der Reaktionszelle sowie das Entfernen von CO_2 - und H_2O -Spuren aus dem Strahlengang des Spektrometers, um verlässliche und reproduzierbare zeitabhängige Basislinien für die betrachteten Schwingungen (Aceton: $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{H})$ sowie Wasser: $\nu(\text{O}-\text{H})$ und Kohlendioxid: $\nu(\text{C}=\text{O})$) zu erhalten. In Abb. 3.30a sind zeitabhängig die aus Extinktionsspektren bestimmten Integrale der C-H und C=O-Valenzschwingungsbanden von Aceton während einer Blindmessung aufgetragen. Dabei werden die nach 60 Minuten Equilibrierungszeit erhaltenen Integrale der Extinktionsspektren als Bezugsgröße (100%) definiert. Nach einem raschen Anstieg des Wertes aufgrund der Verdampfung des injizierten flüssigen Acetons innerhalb der ersten 5 Minuten nehmen die Intensitäten beider Schwingungsbanden mit der Zeit langsam ab. Dafür sind verschiedene Ursachen in Betracht zu ziehen.

Zunächst kann eine langsame Abnahme der integrierten Intensitäten auf Konzentrationsverluste durch Undichtigkeiten des Reaktors zurückzuführen sein. Allerdings ist es auch möglich, dass es an den Oberflächen der Reaktorbauteile zu einer Adsorption von Acetonmolekülen kommt. Trotz zahlreicher Optimierungsversuche zum weiteren Abdichten der Gaszelle war in allen Blindmessungen ein ähnlicher zeitabhängiger Verlauf der Kurven zu sehen. Auffällig ist weiterhin, dass die zeitabhängige Abnahme der Intensität der C=O-Valenzschwingungsbande des Acetons stets geringer als die zeitliche Abnahme der C-H-Bande ist. Die Ursache dafür ist, dass die C=O-Valenzschwingungsbande des Acetons im geringen Maße von O-H-Deformationsschwingungen des Wassers überlagert wird. Andererseits liefert die Integration der C=O-Valenzschwingungsbande im Vergleich zu jener der C-H-Valenzschwingung aufgrund ihrer hohen Intensität ein wesentlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis.

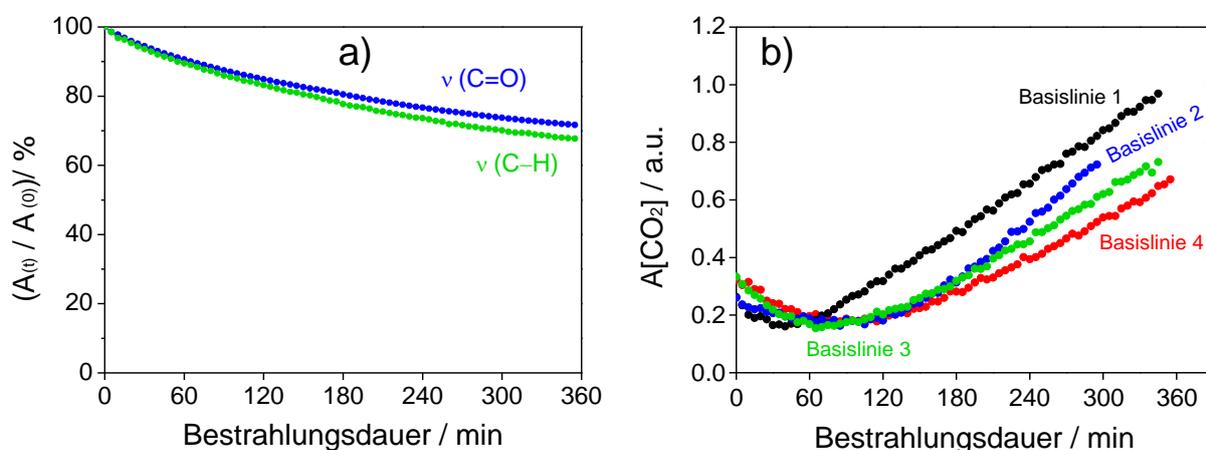


Abb. 3.30: a) Zeitabhängiger Verlauf der Integrale der C=O- und der C-H-Extinktionsbanden von Aceton während einer Blindmessung. b) CO_2 -Basislinien erhalten aus mehreren Blindmessungen unter gleichen Reaktionsbedingungen (2 μL Aceton, 6h Bestrahlung nach 1h Equilibrierung, Spülen der Umgebung mit 150 mL/min N_2 und KOH als Trockenmittel).

Als Nachweis der photokatalytischen Aktivität oxidnitridischer Katalysatoren diene neben der Konzentrationsverringerung des vorgelegten Acetons vor allem die Entstehung der Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid. Insbesondere die Auswertung der vergleichsweise intensiven C=O-Valenzschwingung des Kohlendioxids erlaubt schon die Detektion kleinster Konzentrationsänderungen. Deshalb war es erforderlich, die Wasser- und Kohlendioxidkonzentrationen in der Spektrometerumgebung möglichst gering und konstant zu halten, um Verfälschungen der Ergebnisse auszuschließen. Dazu wurde der Raum innerhalb der Plexiglasabdeckung während der Dauer des gesamten Experimentes mit einem Stickstoffvolumenstrom von 150 mL/min gespült. Zusätzlich wurden als Trockenmittel KOH-Plättchen innerhalb der Abdeckung platziert, da KOH sowohl Feuchtigkeits-, als auch CO_2 -Reste absorbiert. Unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen gelang es, in mehreren Blindmessungen unter Bestrahlung reproduzierbare CO_2 -Basislinien zu erhalten (Abb. 3.30b, Fehler $\leq 0,25$ a.u. nach 6h), sodass die CO_2 -Konzentrationsänderungen in folgenden photokatalytischen Experimenten zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Proben herangezogen werden konnte.

3.3.2 Photokatalytische Acetonoxidation an SrNbO₂N und CaTaO₂N-Katalysatoren

In Abb. 3.31 und 3.32 sind vergleichend die Resultate der photokatalytischen Acetonoxidation einiger repräsentativer CoO_x-beladener Proben (Abb. 3.31: H-SrNbO₂N, s. Kapitel 3.2 und Abb. 3.32: MO-CaTaO₂N, s. Kapitel 3.1) aufgetragen. Für unbeladene Oxidnitridproben konnten keine Aktivitäten nachgewiesen werden. In den Darstellungen sind die aus den Extinktionsspektren erhaltenen Integrale für CO₂ ($A_{korr}[\text{CO}_2]$) und H₂O ($A_{korr}[\text{H}_2\text{O}]$) bereits basislinienkorrigiert. Dabei weist CoO_x-beladenes H-SrNbO₂N eine nachweisbare photokatalytische Aktivität für die Acetonoxidation unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 420$ nm) auf. Es ist sowohl eine Zunahme der CO₂- als auch der H₂O-Konzentration nach sechsständiger Bestrahlung festzustellen, gleichzeitig kommt es zu einer Verringerung der Acetonkonzentration ($A[\text{C}=\text{O}]_{\text{Aceton}}$, $A[\text{C}-\text{H}]_{\text{Aceton}}$). Da auch ohne Bestrahlung eine Abnahme der Acetonkonzentration beobachtet wurde (Abschnitt 3.3.1), ist davon auszugehen, dass zumindest ein Teil des Intensitätsrückganges der C=O- und C-H-Valenzschwingungen auf Adsorptionseffekte zurückzuführen ist. Der Wert von $A_{korr}[\text{CO}_2]$ liegt nach 6h bei 0,5 a.u. und ist damit höher als der im vorherigen Abschnitt ermittelte Standardfehler (0,25 a. u.), sodass hier von einer CO₂-Konzentrationserhöhung durch photokatalytische Acetonzersetzung auszugehen ist. Gestützt wird diese Annahme durch einen ähnlichen zeitabhängigen Verlauf von $A_{korr}[\text{H}_2\text{O}]$, wobei diese Kurve aufgrund des wesentlich geringeren Extinktionskoeffizienten von $\nu(\text{O}-\text{H})$ ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis aufweist. Jedoch ist davon auszugehen, dass die photokatalytische Aktivität von CoO_x-beladenem SrNbO₂N in der Acetonzersetzung insgesamt recht niedrig ist, was insbesondere an der geringen Konzentrationsabnahme des Acetons festgemacht werden kann.

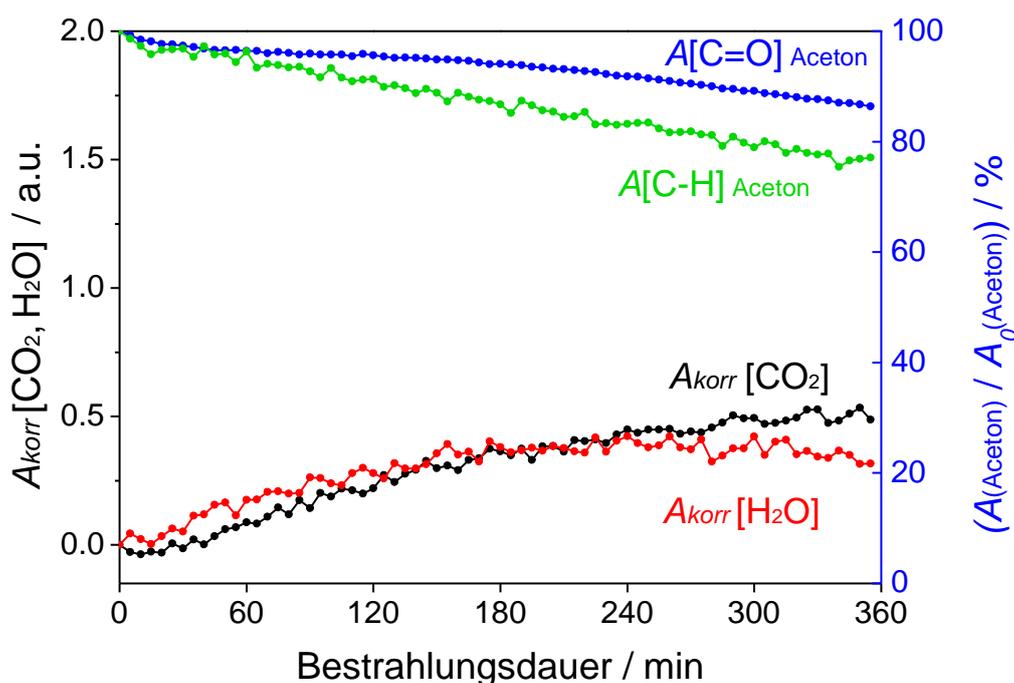


Abb. 3.31: Zeitabhängiger Verlauf der Integrale der C=O- und C-H-Valenzschwingungsbanden des Acetons sowie des Integrals der C=O-Valenzschwingung von CO₂ und der O-H-Valenzschwingung von H₂O während einer sechsständigen Bestrahlung unter Verwendung des CoO_x-beladenen Katalysators H-SrNbO₂N.

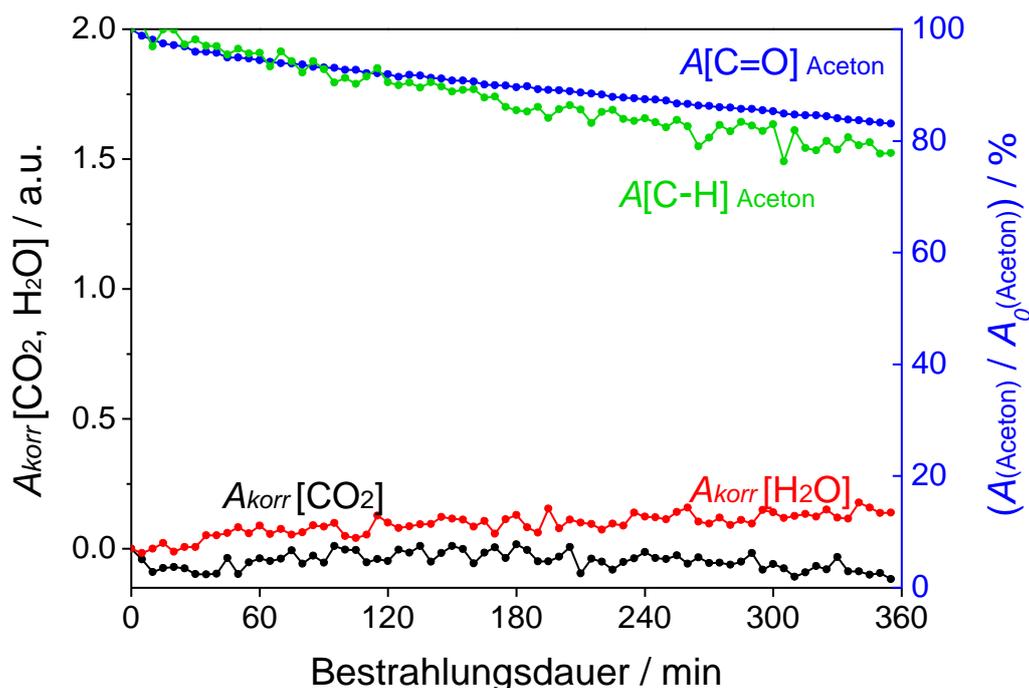


Abb. 3.32: Zeitabhängiger Verlauf der Integrale der C=O- und C-H-Valenzschwingungsbanden des Acetons sowie des Integrals der C=O-Valenzschwingung von CO₂ und der O-H-Valenzschwingung von H₂O während einer sechsständigen Bestrahlung unter Verwendung des CoO_x-beladenen Katalysators MO-CaTaO₂N.

Im Gegensatz zu CoO_x-beladenem H-SrNbO₂N konnte für die Probe CoO_x-MO-CaTaO₂N keine Freisetzung der Oxidationsprodukte Wasser und Kohlenstoffdioxid unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachtet werden (Abb. 3.32). Lediglich eine Abnahme der Acetonkonzentration ist im Experiment festzustellen, was aber auch auf Adsorptionseffekte zurückgeführt werden kann. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist eine Aktivität dieser Probe hinsichtlich der Acetonoxidation in Gasphase jedoch nicht völlig auszuschließen. Allerdings ist diese Aktivität, falls vorhanden, so gering, dass sie mit dem Verfahren der Acetonoxidation, wie sie in diesem Kapitel vorgestellt ist, nicht nachgewiesen werden konnte. Da für weitere Oxidnitridproben ebenfalls sehr geringe Acetonoxidationsraten gefunden wurden, könnten Ursachen auch im Versuchsaufbau selbst liegen. So ist die aufgrund der Dimension des IR-Spektrometers die maximal mögliche Weglänge des IR-Strahls im Reaktor mit 7,5 cm recht klein, was sich im Signal/Rausch-Verhältnis wenig intensiver Schwingungsbanden äußert (z. B. $A[\text{C-H}]_{\text{Aceton}}$) äußert. Durch eine größere Weglänge des IR-Strahls im Reaktor könnten Umgebungseinflüsse deutlich minimiert und somit die Empfindlichkeit dieser Methode sowie insbesondere das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden.

3.3.3 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde mit der Gasphasenoxidation eine weitere Methode zur Bestimmung photokatalytischer Aktivitäten oxidnitridischer Photokatalysatoren vorgestellt. Als Modellreaktion bietet sich dabei aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit und des einfachen IR-spektroskopischen Nachweises der Edukte und Produkte die Acetonoxidation an. Ein großer Vorteil des vorgestellten Verfahrens ist die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf *in-situ* und damit zeitaufgelöst verfolgen zu können. Durch Optimierungen der Versuchsparameter, insbesondere durch die Einstellung einer definierten umgebenden Atmosphäre sowie genauer Aceton- und Sauerstoffkonzentrationen im Reaktor konnte das hier etablierte Verfahren für Proben mit vergleichsweise hoher photokatalytischer Aktivität, wie beispielsweise das in Kapitel 3.2 bereits vorgestellte, CoO_x -beladene H-SrNbO₂N angewandt werden. Dabei konnte die photokatalytisch induzierte Acetonoxidation an dieser Probe durch das gleichzeitige Entstehen der Abbauprodukte CO_2 und H_2O nachgewiesen werden. Der Einsatz dieses Verfahrens ist somit an Proben mit vergleichsweise hohen photokatalytischen Aktivitäten möglich. Entscheidenden Einfluss auf die Empfindlichkeit dieses Verfahrens hat die Weglänge des Gasreaktors, welche hier mit 7,5 cm vergleichsweise gering ist. Für den eindeutigen Nachweis der Oxidationsraten von Proben mit geringer photokatalytischer Aktivität sind daher weitere Optimierungen des Verfahrens notwendig.

3.4 Dielektrische Eigenschaften von Oxidnitrid-Keramiken

Teile des vorliegenden Kapitels wurden zur Publikation akzeptiert

F. Oehler, H. T. Langhammer and S. G. Ebbinghaus: *J. Solid State Chem.* **2016**.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.030>

Die Bestimmung physikalischer und insbesondere elektrischer Transporteigenschaften oxidnitridischer Materialien gestaltet sich aufgrund deren mäßigen Verdichtungseigenschaften schwierig. Idealerweise werden Messungen solcher Transporteigenschaften an einkristallinen Proben vorgenommen, da bei diesen Korngrenzeffekte keine Rolle spielen und sogar eine richtungsabhängige Bestimmung dieser Eigenschaften möglich ist. Alternativ können dichte keramische Formkörper oder dünne Schichten untersucht werden, wobei allerdings die Beeinflussung der Transporteigenschaften durch Korngrenzeffekte berücksichtigt werden muss. In der Einleitung dieser Arbeit ist bereits umfangreich auf die geringe Sinteraktivität der Oxidnitride, welche zusätzlich durch deren thermische Instabilität in verschiedenen Atmosphären limitiert wird [112], eingegangen worden. Verschiedene Lösungsansätze zur Herstellung oxidnitridischer Proben für die Bestimmung von Transportphänomenen, insbesondere der relativen Permittivität oder der elektrischen Leitfähigkeit, wurden ebenfalls in der Einleitung aufgezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiger Syntheseweg oxidnitridischer Keramiken verfolgt. Bei der thermischen Ammonolyse oxidischer Keramiken mit hohen Dichten war eine Bildung einer oxidnitridischen Schicht zu erwarten. Für ausreichend dünne Keramiken ($h \leq 180 \mu\text{m}$) sollte somit eine komplette Nitridierung der Keramiken erreicht werden. Auf diese Weise sind, wie im Folgenden detailliert gezeigt, röntgenographisch phasenreine Oxidnitridkeramiken zugänglich. Diese Proben wurden hinsichtlich ihrer Morphologie sowie ihren optischen Eigenschaften untersucht und zuletzt ihre elektrischen Transporteigenschaften durch frequenz- und temperaturabhängige Impedanzspektroskopie charakterisiert.

3.4.1 Allgemeine Vorbetrachtungen und Synthese dünner oxidnitridischer Keramiken

Die Darstellung phasenreiner oxidnitridischer Keramiken erfolgte mittels eines im Folgenden beschriebenen mehrstufigen Syntheseverfahrens (Abb. 3.33). Zunächst wurden über eine Mischoxidsynthese die entsprechenden Oxidpulver ($\text{MO-A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) mit einem A/B -Stoffmengenverhältnis von 1,01 hergestellt. Wie bereits in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, verhindert ein moderater A -Ionen-Überschuss die Bildung binärer und ternärer B -(Oxid-)nitride während der thermischen Ammonolyse. Die Mischoxidpulver wurden uniaxial in Tabletten mit 6 mm Durchmesser gepresst und diese anschließend in einem Sinterschritt verdichtet. Im Vergleich zu den Oxidnitriden ist die

Sinteraktivität der Oxide wesentlich größer, was hier zur Präparation dichter Keramiken ausgenutzt wurde. Weiterhin sind die Oxide auch bis zu den maximal eingesetzten Sintertemperaturen von 1600 °C stabil. Die erhaltenen Oxidkeramiken wurden beidseitig auf eine Dicke von höchstens 180 µm abgeschliffen und anschließend mindestens für 60 h thermisch ammonolytisch. Nach jeder thermischen Ammonolyse wurde eine Probe der Charge zur Überprüfung der Phasenzusammensetzung gemörsert und mittels XRD untersucht. Die übrigen oxidnitridischen Keramiken wurden für die weiteren Untersuchungen oberflächlich poliert.

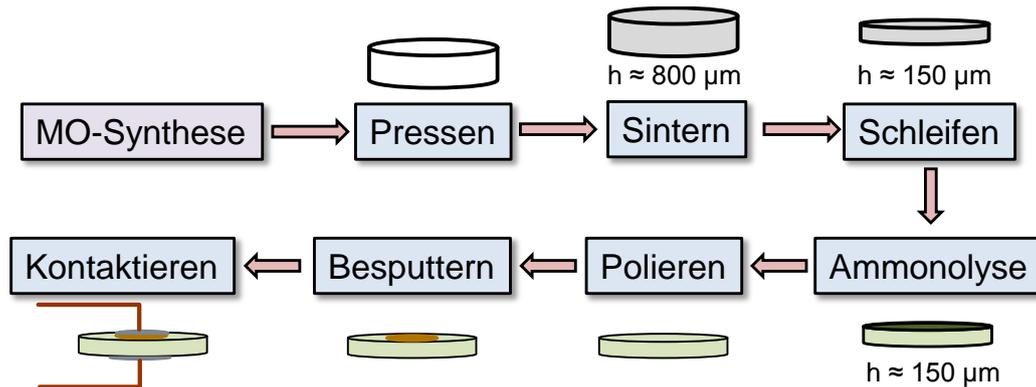


Abb. 3.33: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte zur Präparation dünner oxidnitridischer Keramiken für elektrische Transportuntersuchungen.

Voruntersuchungen zeigten, dass diese Synthesestrategie nicht ohne weiteres auf alle Nb- und Ta-haltigen Oxidnitride der Form ABO_2N angewandt werden kann. Die Darstellung dünner $CaNbO_2N$ -Keramiken ist über diesen Syntheseweg nicht möglich, da die thermische Ammonolyse von $Ca_2Nb_2O_7$ bei Temperaturen $T \geq 740$ °C zur Bildung verschiedener Niob(oxid-)nitride als Nebenphasen führt [21,119,120] und bei niedrigeren Temperaturen keine Nitridierung stattfand. Nach der thermischen Ammonolyse einer solchen $Ca_2Nb_2O_7$ -Keramik für 60 h bei 1000 °C lagen ausschließlich $Ca_4Nb_2O_9$ und NbO_xN_y vor; das gewünschte Produkt $CaNbO_2N$ war nicht einmal in Spuren enthalten. Weiterhin ist auch die Synthese Ba-haltiger Oxidnitridkeramiken mit Herausforderungen verbunden, da die entsprechenden oxidischen Vorstufen der Zusammensetzung $Ba_2B_2O_7$ nicht existieren. Vielmehr liegt hier ein Oxidgemisch bestehend aus $Ba_5B_4O_{15}$ und $Ba_3B_5O_{15}$ vor [121]. Die thermische Ammonolyse der B-reichen Verbindungen führt zunächst u.a. zur Bildung binärer Nitride, die sich nur nach sehr langen Ammonolysezeiten weiter zu den Oxidnitriden umsetzen lassen [122]. Da sich die Ba-haltigen Oxide sich ohnehin als die am wenigsten reaktiven bezüglich der thermischen Ammonolyse erwiesen haben, wäre eine phasenreine Synthese der $BaBO_2N$ -Keramiken aus den genannten Gründen mit sehr langen Reaktionszeiten (> 60 h) und hohen Reaktionstemperaturen (> 1100 °C) verbunden. Eine Möglichkeit, die Reaktivitäten der Ba-haltigen Oxide heraufzusetzen und die Bildung nitridischer Nebenphasen zu unterbinden, wäre die thermische Ammonolyse amorpher Oxidprecursoren, wie beispielsweise in Tablettenform gepresste H-Oxide. Durch deren hohen spezifischen Oberflächen würde auch der Sinterprozess erheblich begünstigt werden, da wie in Kapitel 3.1 und 3.2 ersichtlich ist, die spezifischen Oberflächen der H-Proben während der thermischen Ammonolyse stark

abnehmen. Tatsächlich war eine Schrumpfung nach der thermischen Ammonolyse solcher Grünkörper erkennbar, jedoch waren die daraus entstehenden phasenreinen Oxidnitridtabletten mechanisch so instabil, dass sie nicht weiter bearbeitet werden konnten. Eine weitere Alternativmethode zur Nitridierung dünner oxidischer Keramiken besteht in der Ammonolyse mittels mikrowelleninduziertem Plasma (MIP), welche am System $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ausprobiert wurde. Nach 5 Reaktionszyklen zu je 30 Minuten im MIP wurde dabei eine schwarze Tablette erhalten, deren Oberfläche anschließend oberflächlich mittels XRD untersucht wurde (Abb. 3.34). Wie zu erkennen ist, fand im MIP allenfalls eine Bildung einer sehr dünnen oxidnitridischen Schicht statt, welche durch oberflächliches Polieren dieser Probe wieder entfernt werden konnte. Im Scheibeninneren lag ausschließlich weißes, nicht umgesetztes Oxid vor. Aus diesem Grund wurden Umsetzungen zu oxidnitridischen Keramiken im MIP nicht weiter verfolgt.

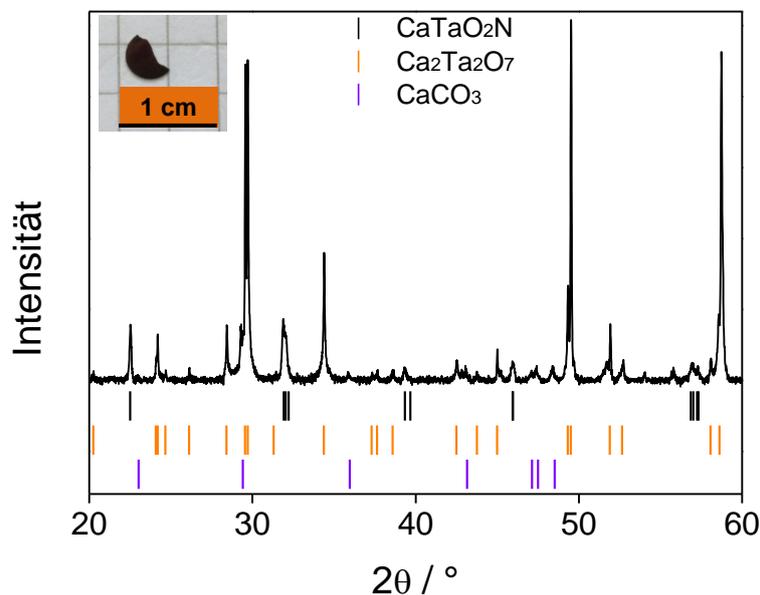


Abb. 3.34: XRD einer ungemörserten, für insgesamt 150 Minuten im MIP behandelten $\text{MO-Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Scheibe (PDF-Referenzen: 50-1174 (CaTaO_2N), 44-1008 ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), 05-0586 (CaCO_3)). Die Nebenphase CaCO_3 ist in der zur Befestigung der Scheibe auf dem Probenträger genutzte Knetmasse enthalten. Inset: Fotografische Abbildung eines Fragmentes dieser Scheibe.

Durch die im Folgenden beschriebenen Optimierungen der Sinter- und Syntheseparameter konnten phasenreine CaTaO_2N - und SrNbO_2N -Keramiken erhalten werden. Die analoge Synthese von SrTaO_2N -Keramiken war jedoch nicht erfolgreich, da in diesen Tabletten der innere Teil stets als nicht umgesetztes Oxid vorlag. Versuche mit dem Mischsystem $\text{Ca}_{2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{Ta}_2\text{O}_7$ phasenreine Oxidnitridkeramiken herzustellen, führten zwar in manchen Fällen zu einem höheren Umsatz während der thermischen Ammonolyse, jedoch letztlich nicht zur erfolgreichen Synthese phasenreiner Oxidnitridkeramiken.

Die Reaktivitäten dünner keramischer $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ - und $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Scheiben mit Dicken um 150 μm werden stark durch die Sinterbedingungen und damit einhergehend durch ihre relativen Dichten beeinflusst. In Abb. 3.35a ist die Abhängigkeit der relativen Dichte verschiedener $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -

Keramiken von der Sinter Temperatur bei ansonsten konstanten Sinterbedingungen (30 min Haltezeit; siehe auch Abschnitt 2.1: Allgemeine Synthesevorschriften) aufgetragen. Die relativen Dichten (bis zu 95%) beziehen sich auf die Einkristalldichte von $6,48 \text{ g/cm}^3$ [99]. Systematische Ammonolyseexperimente zeigten, dass die relative Dichte der eingesetzten Oxidkeramiken im engen Bereich von 85% – 90% liegen muss, um nach der Nitridierung bei 1100 °C für 60h phasenreine CaTaO_2N -Keramiken zu erhalten. Diese Ammonolysebedingungen wurden ebenfalls in einer Reihe vorausgehender Experimente optimiert. Bei Temperaturen über 1100 °C können binäre Nitride wie Ta_3N_5 als Nebenphase entstehen, während längere Reaktionszeiten bei 1100 °C keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsfortschritt ausüben. Zu große relative Dichten der eingesetzten oxidischen Ausgangskeramiken führten nur zu einer oberflächlichen Nitridierung, während der Kern der Scheiben auch nach der thermischen Ammonolyse als $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ vorlag. Offensichtlich ist eine Porosität der Keramiken von 10 – 15% (ergibt sich aus $100\% - \text{relative Dichte der Keramik}$) erforderlich, um die Ammoniakdiffusion in die inneren Bereiche der Keramik zu begünstigen. Andererseits führten zu geringe relative Dichten der Ausgangskeramiken ($< 85\%$) während der thermischen Ammonolyse zu einem deutlichen Anschwellen oder sogar zur Zerstörung der Keramikscheiben. Optimale Dichten der Oxidkeramiken (für $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) konnten in einem recht engen Sinter Temperaturbereich $T_S = 1540 - 1560 \text{ °C}$ erhalten werden. Aus Abb. 3.35a ist weiterhin zu entnehmen, dass die höchsten relativen Dichten der nach der Nitridierung erhaltenen Oxidnitridkeramiken aus oxidischen Proben, welche bei $T_S = 1550 \text{ °C}$ gesintert wurden, resultieren. Daher wurde diese Probe für die in Abschnitt 3.4.3 diskutierten elektrischen Transportmessungen eingesetzt.

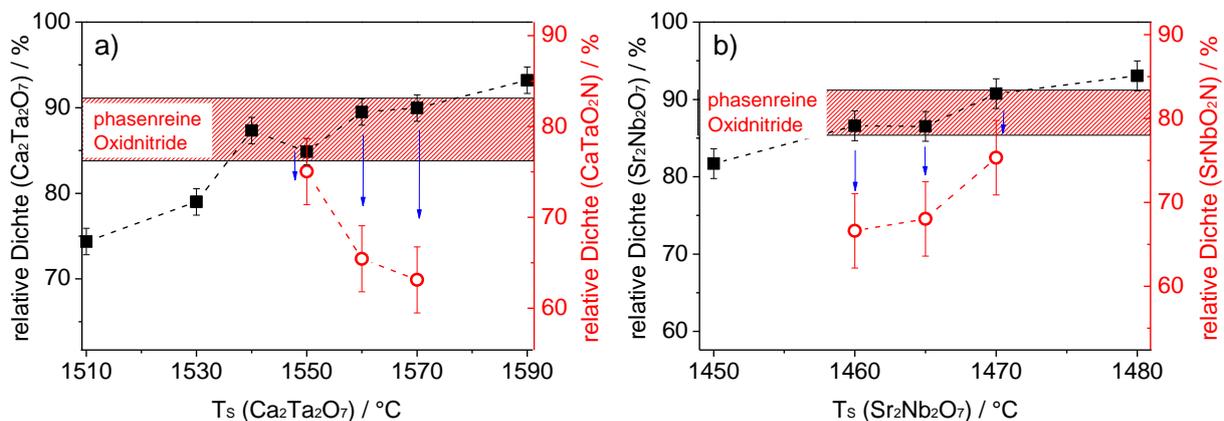


Abb. 3.35: Relative Dichten gesinterteter a) $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Keramiken (schwarze geschlossene Vierecke) und daraus erhaltenen CaTaO_2N -Keramiken (rote offene Kreise) sowie b) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Keramiken (schwarze geschlossene Vierecke) und nach Nitridierung erhaltenen SrNbO_2N -Keramiken (rote offene Kreise) in Abhängigkeit der Sinter Temperaturen der Oxide (Haltezeiten: 30 min ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) und 2h ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)). Die optimalen relativen Dichten der Oxidscheiben für die Synthese phasenreiner Oxidnitridkeramiken liegen in den rot schraffierten Bereichen.

Für die Verbindung SrNbO_2N konnten bezüglich der Reaktivität oxidischer Ausgangskeramiken ganz ähnliche Zusammenhänge gefunden werden. Auch hier wurden phasenreine SrNbO_2N -Keramiken nach der thermischen Ammonolyse dünner oxidischer Scheiben mit relativen Dichten von ungefähr 85 – 90% (Einkristalldichte $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: $5,21 \text{ g/cm}^3$ [123]) erhalten. Mit $T_S = 1460 - 1470 \text{ °C}$ bei

zweistündiger Haltezeit wurden solche relative Dichten erhalten (Abb. 3.35b). Auch im Fall der Nitridierung von $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ wurden in vorangegangenen Experimenten die optimalen Ammonolysebedingungen (950 °C, 60h) ermittelt, welche einerseits einen möglichst vollständigen Reaktionsverlauf gewährleisten und andererseits die Entstehung der Fremdphase Nb_4N_5 vermeiden. Auch an diesen Proben wurde eine leichte Verringerung der absoluten Dichte beobachtet, welche auf eine geringe Ausdehnung während der thermischen Ammonolyse zurückzuführen ist, sodass letztlich Oxidnitridkeramiken mit relativen Dichten bis zu 78% erhalten wurden (Abb. 3.35, Einkristalldichten der Oxidnitride CaTaO_2N : 7,2 g/cm³ [100]; SrNbO_2N : 5,61 g/cm³ [21]). Für SrNbO_2N wurden die größten Dichten nach der Nitridierung der bei 1470 °C gesinterten Oxidtabletten erhalten, weshalb eine solche Probe für die elektrischen Messungen verwendet wurde. Die relativen Dichten der verschiedenen Oxidnitridkeramiken sind vergleichsweise hoch und mit Proben vergleichbar, welche über heißes isostatisches Pressen und anschließender Ammonolyse erhalten wurden [63]. Außerdem liegen die relativen Dichten wesentlich höher als die von Kim et al. in ihren impedanzspektroskopischen Messungen an CaTaO_2N , SrTaO_2N und BaTaO_2N veröffentlichten Werte von 55% [21].

3.4.2 Morphologie, optische Eigenschaften und thermische Stabilitäten keramischer Oxidnitride

In Abb. 3.36 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme aufgemörserter oxidnitridischer CaTaO_2N - und SrNbO_2N -Keramiken gezeigt. Sie belegen die röntgenografische Phasenreinheit der hergestellten Oxidnitridkeramiken sowohl an der Oberfläche, als auch im Inneren der Keramikscheibe.

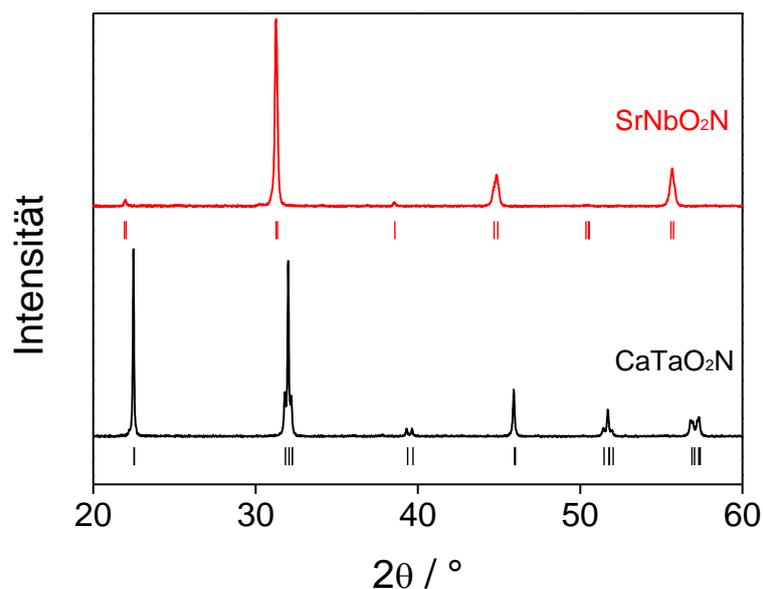


Abb. 3.36: Röntgenpulverdiffraktogramme einer aufgemörserteren CaTaO_2N - sowie SrNbO_2N -Keramik.

Zur Abbildung der Oberflächentopografie wurden polierte oxidische Keramiken sowie die polierten Oberflächen der nach der Ammonolyse erhaltenen oxidnitridischen Keramiken mittels REM untersucht (Abb. 3.37). Aufgrund der relativen Dichten der oxidischen Keramiken von 85 – 90% erscheinen deren Oberflächen natürlich nicht kompakt, sondern sind mit Poren von wenigen Mikrometern Ausdehnung durchsetzt. Dabei weist $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ eine im Vergleich höhere Anzahl kleinerer Poren auf (Abb. 3.37a), während $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ mit insgesamt weniger, dafür etwas größeren Poren durchsetzt ist (Abb. 3.37b). Auf die Reaktivität während der Ammonolyse scheint diese unterschiedliche Morphologie der Oxidkeramiken allerdings keinen Einfluss auszuüben, da in beiden Fällen phasenreine Oxidnitride erhalten werden konnten. Die unterschiedlichen Morphologien der Ausgangskeramiken spiegeln sich in den Morphologien der Oxidnitridkeramiken wider. Auch hier weist CaTaO_2N eine zufällige Verteilung recht kleiner Poren auf, während SrNbO_2N eine insgesamt glatte Probenoberfläche mit weniger, dafür größeren Poren besitzt (Abb. 3.37c, d). Zusätzlich angefertigte EDX-Untersuchungen polierter Oberflächen der Oxidnitridkeramiken zeigen eine homogene Elementverteilung über den ganzen Messbereich (Abb. 3.38). Es konnten keine Anreicherungen bestimmter Kationen nachgewiesen werden, was das Vorhandensein beispielsweise binärer Nitride ausschließt. Die Intensitätsunterschiede innerhalb der EDX-Aufnahmen treten für alle Elemente einer Probe immer an den gleichen Stellen auf, sodass diese ausschließlich auf Topografie- bzw. Dichteeffekte zurückzuführen sind. Auch die durch EDX-Analyse bestimmten Ca/Ta- bzw. Sr/Nb-Elementverhältnisse liegen nahe 1, sodass insgesamt die mittels EDX gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Probenhomogenität mit den XRD-Ergebnissen gut im Einklang stehen.

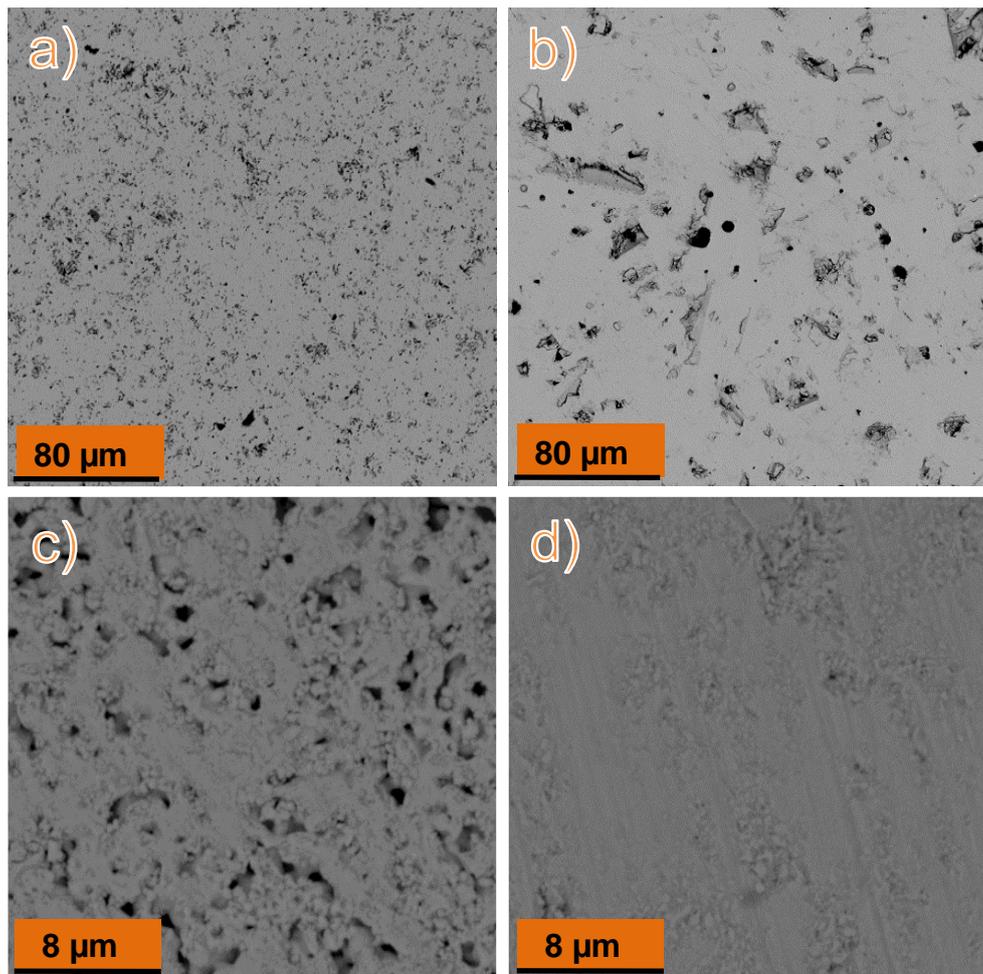


Abb. 3.37: REM-Abbildungen der polierten Keramikoberflächen von a) $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und b) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sowie der zugehörigen Oxidnitridkeramiken c) CaTaO_2N und d) SrNbO_2N (höhere Vergrößerung).

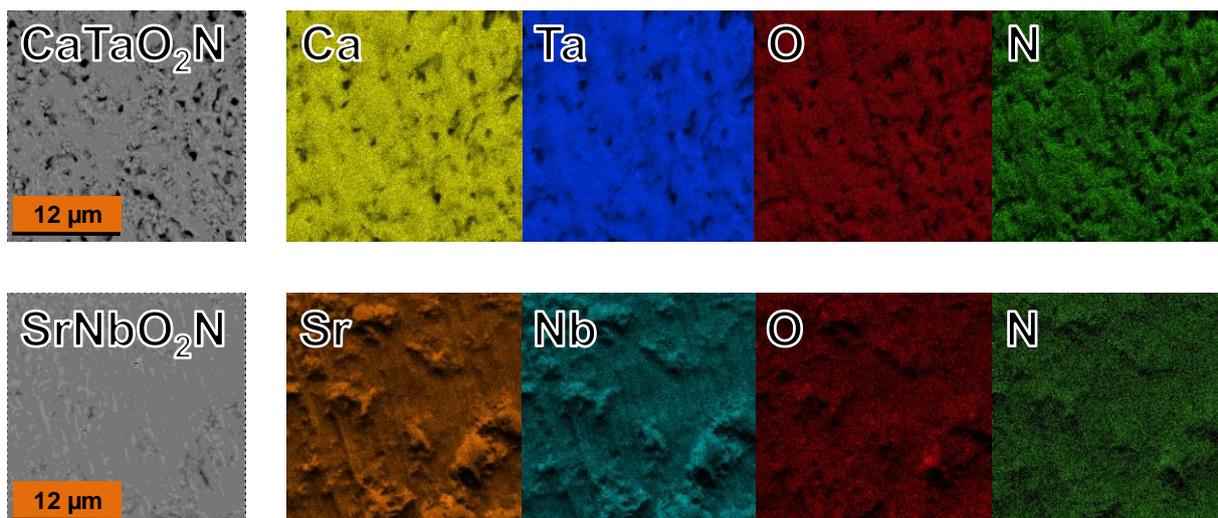


Abb. 3.38: EDX-Mapping polierter CaTaO_2N - (oben) und SrNbO_2N -Keramiken (unten) zur Veranschaulichung der Elementzusammensetzung der Keramikoberflächen.

Um die thermische Stabilität der Oxidnitridkeramiken zu beurteilen sowie deren Stickstoffgehalt zu quantifizieren, wurden thermogravimetrische Reoxidationsexperimente in synthetischer Luft durchgeführt. Dabei wurden die Keramiken ungemörsert eingesetzt. Wie den thermogravimetrischen Daten in Abb. 3.39 entnommen werden kann, unterscheiden sich die Oxidnitridkeramiken hinsichtlich ihrer thermischen Stabilitäten. Während die Reoxidation der CaTaO_2N -Keramik erst bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt, beginnt die Zersetzung der SrNbO_2N -Keramik schon bei Temperaturen von etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$. Es zeigt sich hier wieder der bereits im Kapitel 3.2 angesprochene Zusammenhang, dass die thermische Stabilität der Oxidnitride mit der Reaktivität der entsprechenden oxidischen Ausgangsverbindung einhergeht. Allgemein sind solche Oxidnitride stabiler, die auch bei höheren Ammonolysetemperaturen hergestellt werden müssen. Weiterhin ist im Vergleich zu polykristallinen Proben keine signifikante Veränderung der Onset-Temperatur der Reoxidation festzustellen. Diese thermische Instabilität oxiditridischer Keramiken limitiert ihre potenziellen Anwendungen wie beispielsweise in Kondensatoren auf den Temperaturbereich unterhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$.

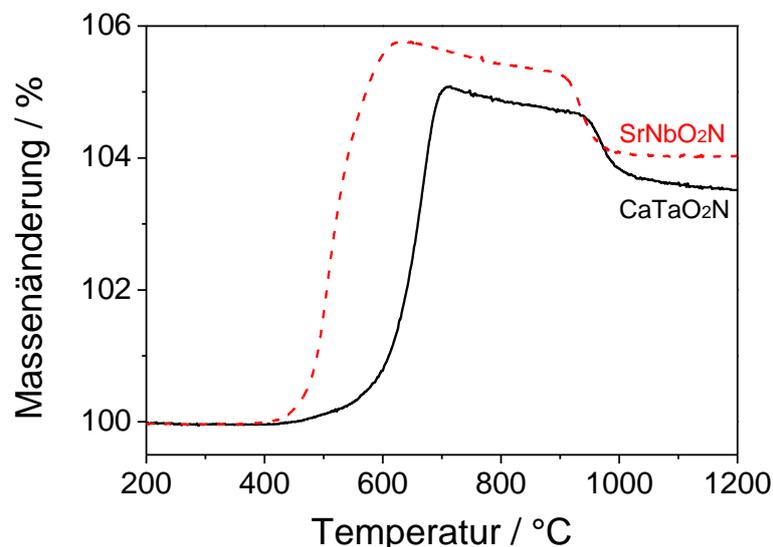


Abb. 3.39: Temperaturabhängige Massenänderungen während der Reoxidation einer CaTaO_2N - und einer SrNbO_2N -Keramik in synthetischer Luft.

Die Massendifferenz der Proben zwischen dem Beginn und dem Ende der Reoxidation korrespondiert mit dem Stickstoffgehalt der Proben. Aus den Massendifferenzen von 3,79% (CaTaO_2N) bzw. 4,18% (SrNbO_2N) ergibt sich für die Keramiken ein Stickstoffgehalt pro Formeleinheit von 1,01 (CaTaO_2N) und 0,95 (SrNbO_2N), was mit dem theoretischen Wert gut übereinstimmt. Damit zeigen diese Messungen, dass für dichte Oxidnitridkeramiken die thermische Analyse eine geeignete Methode zur quantitativen Stickstoffgehaltsbestimmung darstellt. Im Gegensatz dazu liefert die Thermogravimetrie für polykristalline Proben aufgrund der Freisetzung oberflächlich adsorbierter Spezies und gegebenenfalls der Carbonatzersetzung (siehe auch Abschnitt 3.1.4) üblicherweise systematisch zu niedrige Werte [103]. Auch der Verlauf der Reoxidationskurven entspricht den sowohl in dieser Arbeit als auch der Literatur beschriebenen typischen Reoxidationsverläufen polykristalliner Oxidnitridproben [101,102,124]. Der erste Massenzuwachs basiert auf der einsetzenden Reoxidation und der

Bildung eines distickstoffhaltigen Intermediates, das während der letzten Massenabnahme molekularen Stickstoff freisetzt.

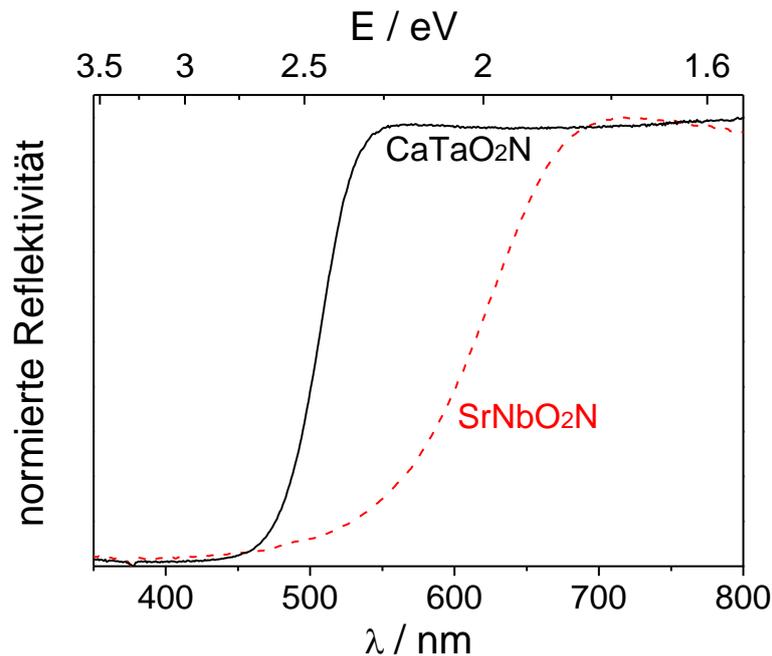


Abb. 3.40: Normierte UV/Vis-Reflexionsspektren aufgemörselter CaTaO_2N - und SrNbO_2N -Keramiken.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften oxidnitridischer Keramiken erfolgte durch die in Abb. 3.40 gezeigten UV/Vis-Messungen in diffuser Reflexion an zuvor pulverisierten Proben. Die Keramiken erscheinen im Fall des CaTaO_2N gelblich-grün, während die SrNbO_2N -Proben dunkelbraun sind. Die mittels KUBELKA-MUNK-Auftragungen ermittelten optischen Bandlücken betragen 2,39 eV für CaTaO_2N und 1,87 eV für SrNbO_2N und sind sowohl mit denen der MO-Pulverproben (CaTaO_2N : 2,47 eV; SrNbO_2N : 1,87 eV) als auch mit Literaturwerten ähnlicher polykristalliner Proben vergleichbar [21,23,27,50,113]. Trotz der leicht grünlichen Verfärbung der Probe CaTaO_2N liegen nach Auswertung des UV/Vis-Spektrums keine Hinweise auf das Vorhandensein der Fremdphase Ta_3N_5 vor. Dieses binäre Nitrid wäre aufgrund seiner charakteristischen Absorptionskante bei $\lambda = 590$ nm im Reflexionsspektrum sehr leicht zu identifizieren. Die dunkle Farbe und der leichte Abfall der Reflektivität des SrNbO_2N für $\lambda > 700$ nm wird möglicherweise durch Sauerstoffdefekte verursacht, welche möglicherweise auch die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen, da sie mit einer partiellen Reduktion entsprechend z. B. Gleichung 3.1 eingehen können.



Daneben ist die Reflektivität bei Wellenlängen $\lambda > \lambda_g$ der CaTaO_2N -Keramik wesentlich geringer als die der Pulverproben (s. Anhang, Abb. A6), was letztlich ursächlich für die dunklere Färbung der Keramiken ist.

3.4.3 Auswertung und Diskussion der impedanzspektroskopischen Daten von CaTaO_2N und SrNbO_2N

Impedanzmessungen an dünnen CaTaO_2N - und SrNbO_2N -Keramiken wurden sowohl frequenz- (10 Hz – 13 MHz) als auch temperaturabhängig (25 °C – 200 °C) durchgeführt. Dabei wurden keine signifikanten Abweichung der gewonnenen Messergebnisse von der angelegten Messspannung (0,5 V; 1 V) beobachtet. Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf Messungen mit einer Messspannung von 0,5 V. Zur Auswertung und zur Bestimmung der relativen Permittivitäten werden die Proben zunächst als Kondensatoren mit verlustbehaftetem Dielektrikum aufgefasst, wobei in diesem einfachen Modell die im Allgemeinen Teil der Arbeit vorgestellten Gesetzmäßigkeiten (Gleichungen 2.35 – 2.39) gelten. Die Frequenzabhängigkeit des Realteils der relativen Permittivität (ϵ') sowie des dielektrischen Verlustes ($\tan \delta$) sind in Abb. 3.41a für CaTaO_2N und in Abb. 3.41b für SrNbO_2N gezeigt. Dabei wird in Abb. 3.41b auf die Darstellung der Messwerte bei hohen Frequenzen ($f > 4$ MHz) verzichtet, da hier aufgrund Zuleitungseffekte keine verwertbaren Messergebnisse erhalten werden konnten.

Bei Raumtemperatur weist die relative Permittivität sowie der dielektrische Verlust von CaTaO_2N im Frequenzbereich 100 Hz – 10 MHz nur eine geringe Abhängigkeit von der Messfrequenz auf. Exemplarisch dafür liegt ϵ' bei einer Frequenz von 1 kHz bei 100. Dieser Wert ist um eine Größenordnung höher als die Literaturergebnisse, die an mittels PLD hergestellten CaTaO_2N -Schichten erhalten wurden [58]. Zusätzlich weist CaTaO_2N vergleichsweise geringe dielektrische Verluste im Bereich $\tan \delta = 0,04 - 0,2$ auf, was für eine potenzielle Anwendung als Dielektrikum vorteilhaft ist. Hier zeigt sich eine moderate Frequenzabhängigkeit, wobei die dielektrischen Verluste mit zunehmender Messfrequenz abnehmen. Diese vergleichsweise geringen relativen Permittivitäten und dielektrischen Verluste sind typisch für Isolatoren wie beispielsweise viele oxidische Materialien. Auch für die oxidischen Ausgangskeramiken ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) wurden ähnliche geringe ϵ' - und $\tan \delta$ -Werte sowie Frequenzabhängigkeiten bei Raumtemperatur gefunden (Tab. 3.14).

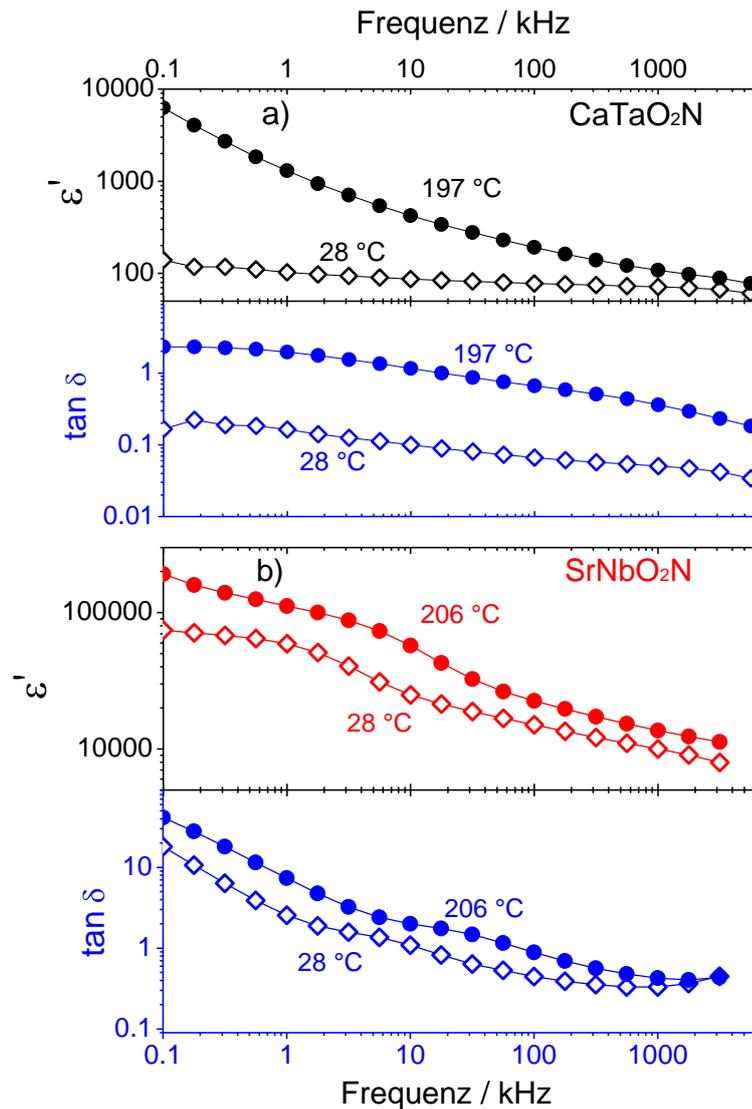


Abb. 3.41: Frequenzabhängigkeit des Realteils der relativen Permittivität (ϵ') und des dielektrischen Verlustes ($\tan \delta$) bei Raumtemperatur (offene Rauten) und rund 200 °C (geschlossene Kreise von a) CaTaO_2N und b) SrNbO_2N nach dem Modell eines Kondensators mit verlustbehaftetem Dielektrikum.

Tab. 3.14: Vergleich der relativen Permittivitäten bei Raumtemperatur und $f = 1$ kHz bzw. $f = 100$ kHz sowie der entsprechenden dielektrischen Verluste dünner CaTaO_2N -Keramiken mit gesintertem $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

f	1 kHz		100 kHz	
	ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
CaTaO_2N	103	0,16	78	0,07
$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	34	0,04	34	0,01
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	50	0,07	46	0,02

Im Gegensatz zur Raumtemperaturmessung sind bei höheren Temperaturen um 200 °C bei CaTaO_2N sowohl für ϵ' als auch für $\tan \delta$ deutlich ausgeprägte Frequenzabhängigkeiten zu finden. Die relative Permittivität der Probe nimmt mit zunehmender Messfrequenz von 6000 ($f = 100$ Hz) auf 80 ($f = 10$ MHz) ab. Für den dielektrischen Verlust wird eine ähnliche Frequenzabhängigkeit wie bei

Raumtemperatur gefunden, wobei jedoch die $\tan \delta$ -Werte um den Faktor 10 höher liegen (Abb. 3.41a). Wie im Folgenden gezeigt wird, korreliert der starke Anstieg von ε' bei niedrigen Frequenzen mit einem ebenfalls stark ausgeprägten temperaturabhängigen Anstieg der Gleichstromleitfähigkeit dieser Probe.

Anders als CaTaO_2N zeigen die relative Permittivität und auch der dielektrische Verlust für SrNbO_2N bereits bei Raumtemperatur ausgeprägte Frequenzabhängigkeiten. Es fanden sich sehr hohe ε' -Werte von 75000 ($f = 0,1$ kHz), welche mit zunehmender Messfrequenz bis auf Werte von ungefähr 15000 mit einer ausgeprägten Stufe im Frequenzbereich $f = 1 - 10$ kHz abnehmen. Weiterhin zeigt SrNbO_2N sehr hohe dielektrische Verluste von rund 20 ($f = 0,1$ kHz), welche mit zunehmender Frequenz auf immer noch recht hohe Werte um 1 abfallen. Wie in der weiteren Diskussion dargelegt wird, ist dieses Verhalten der Probe auf ihre halbleitenden Eigenschaften zurückzuführen. Mit steigender Temperatur nehmen sowohl die ε' - als auch die $\tan \delta$ -Werte des SrNbO_2N noch weiter zu. Obwohl diese Zunahme dieser Größen bei niedrigen Frequenzen stärker ausgeprägt ist als bei hohen, bleibt der prinzipielle frequenzabhängige Verlauf, wie in Abb. 3.41b ersichtlich, erhalten.

In der bisherigen Betrachtung ausgehend vom Modell eines verlustbehafteten Kondensators wurden mögliche Einflüsse der Gleichstromleitfähigkeiten der Proben vernachlässigt. Um diese zu berücksichtigen, wird im Folgenden das Ersatzschaltbild auf eine Parallelschaltung eines Widerstandes mit einem verlustbehafteten Kondensator erweitert (RC-Glied). Für ein solches RC-Glied ergibt sich die Admittanz Y aus Gleichung 3.2 (R_{dc} : Gleichstromwiderstand).

$$Y = \frac{1}{R_{dc}} + i\omega C^* \quad (3.2)$$

Die komplexe Kapazität C^* des verlustbehafteten Kondensators setzt sich aus Real- (C') und Imaginärteil (C'') zusammen (Gleichung 3.3).

$$Y = \frac{1}{R_{dc}} + i\omega(C' - iC'') \quad (3.3)$$

Obige Gleichung kann mit dem Real- und Imaginärteil der komplexen Admittanz gleichgesetzt werden (Gleichung 3.4).

$$Y^* = \frac{1}{R_{dc}} + \omega C'' - i\omega C' = G + i \cdot B \quad (3.4)$$

Die auf die Probengeometrie bezogene komplexe Leitfähigkeit σ^* ergibt sich nach Gleichung 3.5 (ε_0 : elektrische Feldkonstante).

$$\sigma^* = \sigma_{dc} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' - i\omega \varepsilon_0 \varepsilon' = \sigma' + i\sigma'' \quad (3.5)$$

Aus Gleichung 3.5 folgt, dass bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung von σ'' gegen die Frequenz eine Gerade mit einem Anstieg von 1 resultieren sollte, falls ε' eine vernachlässigbare Frequenzabhängigkeit zeigt. Falls die Probe ein Isolator ist ($R_{dc} \rightarrow \infty$, bzw. $\sigma_{dc} \rightarrow 0$) und ε'' ebenfalls als frequenzunabhängig angenommen wird, muss auch der Realteil der Leitfähigkeit σ' eine Gerade mit Anstieg 1 ergeben. Im Falle einer deutlich vorhandenen Gleichstromleitfähigkeit läuft σ' bei sehr geringen Frequenzen gegen einen konstanten Wert, welcher mit σ_{dc} gleichgesetzt werden kann.

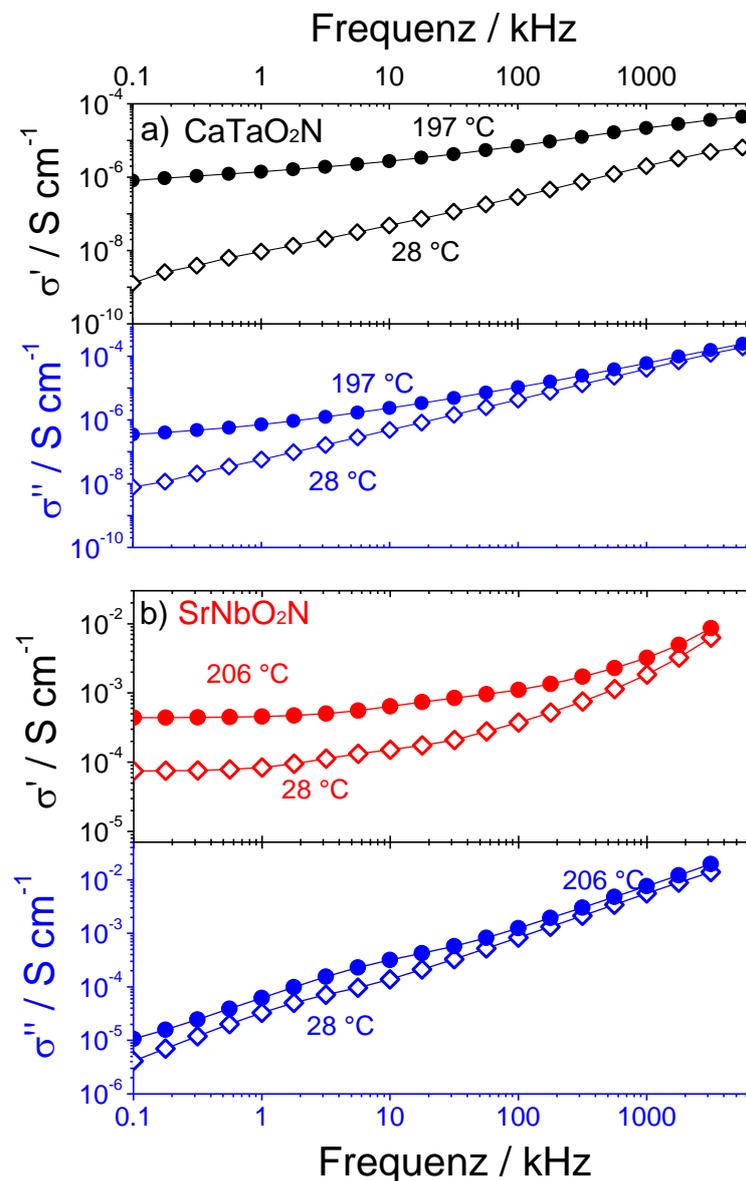


Abb. 3.42: Frequenzabhängigkeit des Realteils (σ') und des Imaginärteils (σ'') der elektrischen Wechselstromleitfähigkeit bei Raumtemperatur und etwa 200 °C von a) CaTaO₂N und b) SrNbO₂N.

Der Realteil (σ') und der Imaginärteil (σ'') der elektrischen Wechselstromleitfähigkeiten von CaTaO₂N und SrNbO₂N sind sowohl für Raumtemperatur, als auch für rund 200 °C in Abb. 3.42 frequenzabhängig aufgetragen. Beide Verbindungen zeigen stark unterschiedliche Frequenzabhängigkeiten ihrer Wechselstromleitfähigkeiten. Für CaTaO₂N nehmen bei Raumtemperatur sowohl σ' als auch σ'' mit steigender Frequenz stetig zu. In der in Abb. 3.42a gewählten doppelt-

logarithmischen Auftragung ist sowohl ein annähernd linearer Anstieg des Real-, als auch des Imaginärteils der Wechselstromleitfähigkeit zu erkennen. Der Realteil der Leitfähigkeit liegt bei 100 Hz in der Größenordnung von 10^{-9} S/cm und die lineare Frequenzabhängigkeit besteht auch bei den niedrigsten zugänglichen Messfrequenzen. Daher ist davon auszugehen, dass die Gleichstromleitfähigkeit dieser Verbindung noch um mehrere Größenordnungen geringer sein muss und es sich bei CaTaO₂N bei Raumtemperatur tatsächlich um einen Isolator handelt. Aus diesem Grund ist die Approximation eines einfachen verlustbehafteten Kondensators zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von CaTaO₂N bei Raumtemperatur zulässig. Die frequenzabhängigen Leitfähigkeitsmessungen dieser Probe bei einer Temperatur von 197 °C zeigen ein abweichendes Bild, da in Abb. 3.42a der Anstieg der Leitfähigkeitskurven sowohl für σ' als auch für σ'' im Vergleich zur Raumtemperaturmessung geringer und auch nicht mehr konstant sind, was auf einen neu auftretenden Leitungsmechanismen bei hohen Temperaturen hindeutet.

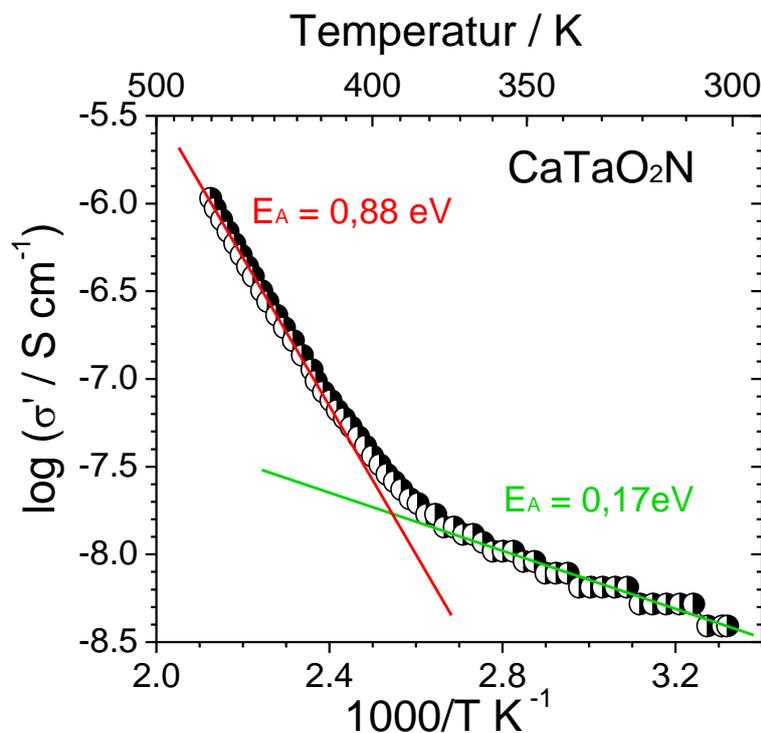
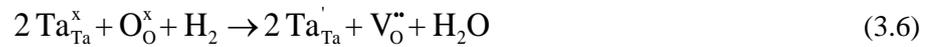


Abb. 3.43: Arrhenius-Plot des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit von CaTaO₂N bei $f = 316$ Hz.

Der Leitfähigkeitsanstieg mit zunehmender Temperatur weist auf Halbleiterverhalten des CaTaO₂N hin. In Abb. 3.43 ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von CaTaO₂N bei geringen Frequenzen als Arrhenius-Plot dargestellt. Dabei wurde der Realteil der komplexen Leitfähigkeit σ' als Approximation für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} verwendet. Als aussagekräftige Frequenz wurde $f = 316$ Hz ausgewählt, da dies die niedrigste Frequenz war, bei der im gesamten Temperaturbereich verlässliche Werte gemessen werden konnten.

Für CaTaO₂N sind im Arrhenius-Plot zwei verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Anstiegen zu unterscheiden. Für $T > 130$ °C wurde eine Aktivierungsenergie E_A von 0,88 eV bestimmt, während bei

$T < 100$ °C der Wert für $E_A = 0,17$ eV beträgt. Wahrscheinlich tragen bei Raumtemperatur Ta^{4+} -Zentren als intrinsische Defekte zur elektrischen Leitfähigkeit von $CaTaO_2N$ bei. Diese Ta^{4+} -Zentren korrelieren mit dem Auftreten von Sauerstofffehlstellen, welche während der thermischen Ammonolyse aufgrund der reduzierenden Atmosphäre gemäß Gleichung 3.6 gebildet werden.



Die Bildung des Wasserstoffs resultiert aus einer partiellen Zersetzung des Ammoniaks. Die leicht grüne Färbung der $CaTaO_2N$ -Proben ist ein Indiz für das Vorliegen partiell reduzierter Ta-Ionen bei Verwendung hoher Ammonolysetemperaturen. Oberhalb $T > 130$ °C (entspricht $1000/T < 2,48$ K⁻¹) führen vermutlich thermisch induzierte Elektron-Loch-Paare zu einem deutlichen Leitfähigkeitsanstieg. Diese Interpretation wird durch den Vergleich der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit mit der optischen Bandlücke gestützt. Für einen intrinsischen Halbleiter gilt $E_A = E_g/2$ (Gleichung 2.40). Aus der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ($E_A = 0,88$ eV) kann somit eine Bandlücke von $E_g = 1,76$ eV bestimmt werden, was in etwa dem aus UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen ermittelten Wert ($E_g = 2,4$ eV) entspricht. Die Abweichung liegt vermutlich darin begründet, dass es nicht möglich war, Gleichstromleitfähigkeiten von $CaTaO_2N$ direkt zu messen. Tatsächlich fand sich, dass je höher die zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verwendete Messfrequenz war, desto niedrigere Werte für E_A im Hochtemperaturbereich gefunden wurden. Daraus lässt sich schließen, dass für $f = 0$ Hz der Wert von $2 E_A$ näher an der optischen Bandlücke E_g liegen wird.

$SrNbO_2N$ zeigt ein völlig anderes Verhalten der frequenzabhängigen Wechselstromleitfähigkeit (Abb. 3.42b). Der Realteil der Leitfähigkeit ist bei allen Messtemperaturen im niederfrequenten Bereich nahezu konstant und nimmt erst mit Frequenzen $f > 1$ kHz deutlich zu. Unterhalb dieser Frequenz bildet sich ein Plateau mit einem σ' von $7 \cdot 10^{-5}$ S/cm aus. Dieser Wert entspricht der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} von $SrNbO_2N$. Somit beträgt bei Raumtemperatur für $SrNbO_2N$ $\sigma_{dc} = 7 \cdot 10^{-5}$ S/cm und der spezifische Gleichstromwiderstand $\rho_{dc} = 14000$ $\Omega \cdot cm$. Bei einer Temperaturerhöhung auf 206 °C steigt die Gleichstromleitfähigkeit um etwa eine Größenordnung auf $\sigma_{dc} = 5 \cdot 10^{-4}$ S/cm ($\rho_{dc} = 2000$ $\Omega \cdot cm$). Ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur weist auf Halbleiterverhalten in $SrNbO_2N$ hin. Im Gegensatz zu σ' ist für σ'' in Abb. 3.42b bei allen Temperaturen ein stetiger Anstieg über den gesamten Frequenzbereich zu erkennen. Verglichen mit den entsprechenden σ'' -Werten von $CaTaO_2N$ liegen diese für $SrNbO_2N$ um etwa drei Größenordnungen höher.

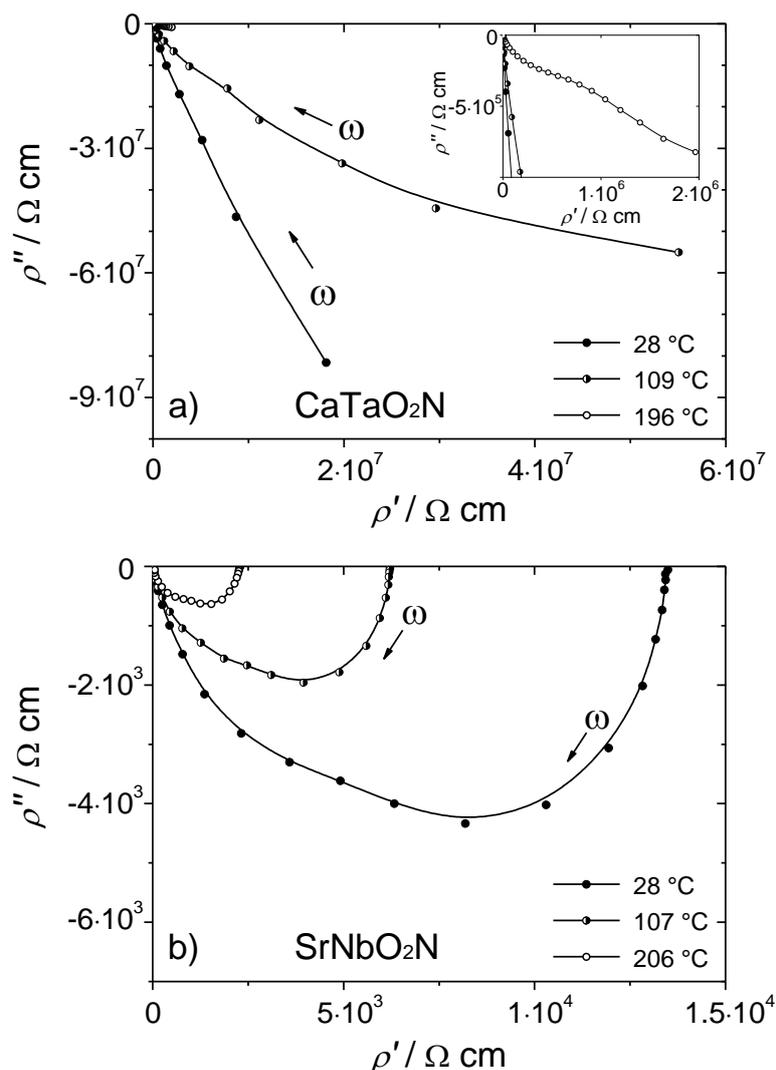


Abb. 3.44: Cole-Cole-Plots von a) CaTaO₂N (inset: Ausschnitt bei geringen spezifischen Widerständen) und b) SrNbO₂N bei Raumtemperatur (geschlossene Kreise), ca. 110 °C (halbgefüllte Kreise) und ca. 200 °C (offene Kreise).

Da SrNbO₂N schon bei Raumtemperatur eine deutliche Gleichstromleitfähigkeit von $\sigma_{dc} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ S/cm aufweist, ist eine Beschreibung der elektrischen Eigenschaften mit dem einfachen Modell des verlustbehafteten Kondensators nicht geeignet. Um den Einfluss der Gleichstromleitfähigkeiten aller oxidnitridischen Keramiken zu berücksichtigen, wird im Folgenden dieses Modell erweitert. Üblicherweise werden die elektrischen Transporteigenschaften impedanzspektroskopisch untersuchter Proben durch verschiedene in Reihe oder parallel geschaltete Widerstände, Kapazitäten oder Induktivitäten beschrieben. Diese Äquivalenzschaltkreise können im Idealfall verschiedenen Phänomenen wie beispielsweise Bulk- oder Korngrenzeneigenschaften keramischer Proben zugeordnet werden [125,126]. Häufig sind solche Zuordnungen allerdings nicht eindeutig und basieren eher auf Erfahrungswerten an ähnlich beschaffenen Proben. Hinweise für die Auswahl eines geeigneten Äquivalenzschaltbildes können Cole-Cole-Auftragungen geben. Dabei wird der Imaginärteil der Impedanz Z'' in Abhängigkeit vom Realteil Z' (bzw. ρ' und ρ'' bei Verwendung spezifischer Größen) dargestellt, wie in Abb. 3.44 für CaTaO₂N und SrNbO₂N gezeigt. Ein RC-Glied führt in einer solchen Auftragung zu einem Halbkreis. Entsprechend der Anzahl der in den Cole-Cole-

Plots auftretenden Halbkreise werden zur Auswertung die entsprechende Anzahl in Reihe geschalteter RC-Glieder in einem Ersatzschaltbild behandelt [127]. Dabei können sich die Halbkreise auch überlagern, was in der Folge die Auswertung sehr komplex werden lässt. Die zur Beschreibung eines RC-Gliedes erhaltenen Widerstände und Kapazitäten lassen sich anschließend zu bestimmten Phänomenen, wie beispielsweise bulk-Effekten, Korngrenzeneffekten oder auch Probenoberflächeneffekten zuordnen.

Aufgrund der insgesamt hohen spezifischen Widerstände der Probe CaTaO_2N können hier keine quantitativen Aussagen über Größe und Anzahl der Halbkreise im Cole-Cole-Plot (Abb. 3.44a) getroffen werden. Zu beachten ist hierbei, dass aufgrund der starken Abnahme der spezifischen Widerstände bei $196\text{ }^\circ\text{C}$ die Messpunkte des entsprechenden Cole-Cole-Plots im untersuchten Frequenzbereich sehr nahe beieinander liegen. Aufgrund der großen Ausdehnung des dominierenden Halbkreises, der die isolierende Natur des bulk- CaTaO_2N zeigt, ist dieser im Cole-Cole-Plot nur unvollständig zu erkennen. Da der niederfrequente Teil des bzw. der Halbkreise fehlt, können keine Aussagen zu den Größen von R und C getroffen werden. Nur bei den höchsten Messtemperaturen ist ein zweiter Halbkreis andeutungsweise erkennbar, jedoch gelang es in keinem Fall, die Impedanzspektren mathematisch anzupassen.

In den Cole-Cole-Plots der Probe SrNbO_2N sind bei allen Messtemperaturen zwei sich überlappende Halbkreise innerhalb des Messfrequenzbereiches (100 Hz – 8 MHz) zu erkennen. Folglich können die Impedanzspektren von SrNbO_2N in zwei Phänomene separiert werden. Ein dafür geeignetes Äquivalenzschaltbild ist die Kombination zweier RC-Glieder (Abb. 3.45a, inset), wobei jedes RC-Glied sich, wie bereits angedeutet, einem Effekt wie Bulk- oder Korngrenzenbeiträgen der elektrischen Transporteigenschaften zuordnen lässt. Die Quantifizierung der einzelnen Beiträge R und C jedes RC-Gliedes bezogen auf die Gesamtprobe wurde durch Anpassung der Impedanzspektren mittels des ZARC-Modells [128] vorgenommen. Dieses Modell berücksichtigt durch die Einführung eines konstanten Phasenelementes (CPE) und dem damit verknüpften β -Parameter eine gewisse Variation der elektrischen Eigenschaften aufgrund z. B. der Korngrößenverteilung, weshalb es sich zur Beschreibung keramischer Proben anbietet. Die komplexe Impedanz ergibt sich nach Gleichung 3.7.

$$\rho^* = \frac{\rho_{dc}}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad \text{mit} \quad \tau = \rho_{dc} \varepsilon_0 \varepsilon \quad (3.7)$$

Der Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz wird aus Gleichung 3.8 erhalten.

$$\rho' = \frac{\rho_{dc} \left(1 + (\omega\tau)^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) \right)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad \text{und} \quad \rho'' = \frac{\rho_{dc} (\omega\tau)^\beta \sin\left(\frac{\pi}{2}\beta\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad (3.8)$$

Exemplarisch sind in Abb. 3.45 die bei $T = 28\text{ °C}$ und 206 °C gemessenen Impedanzspektren und die entsprechenden mathematischen Anpassungen der spezifischen Impedanzen ρ' und ρ'' gezeigt. Wie zu erkennen ist, liefert die Anpassung nach dem ZARC-Modell unter Verwendung zweier RC-Glieder eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

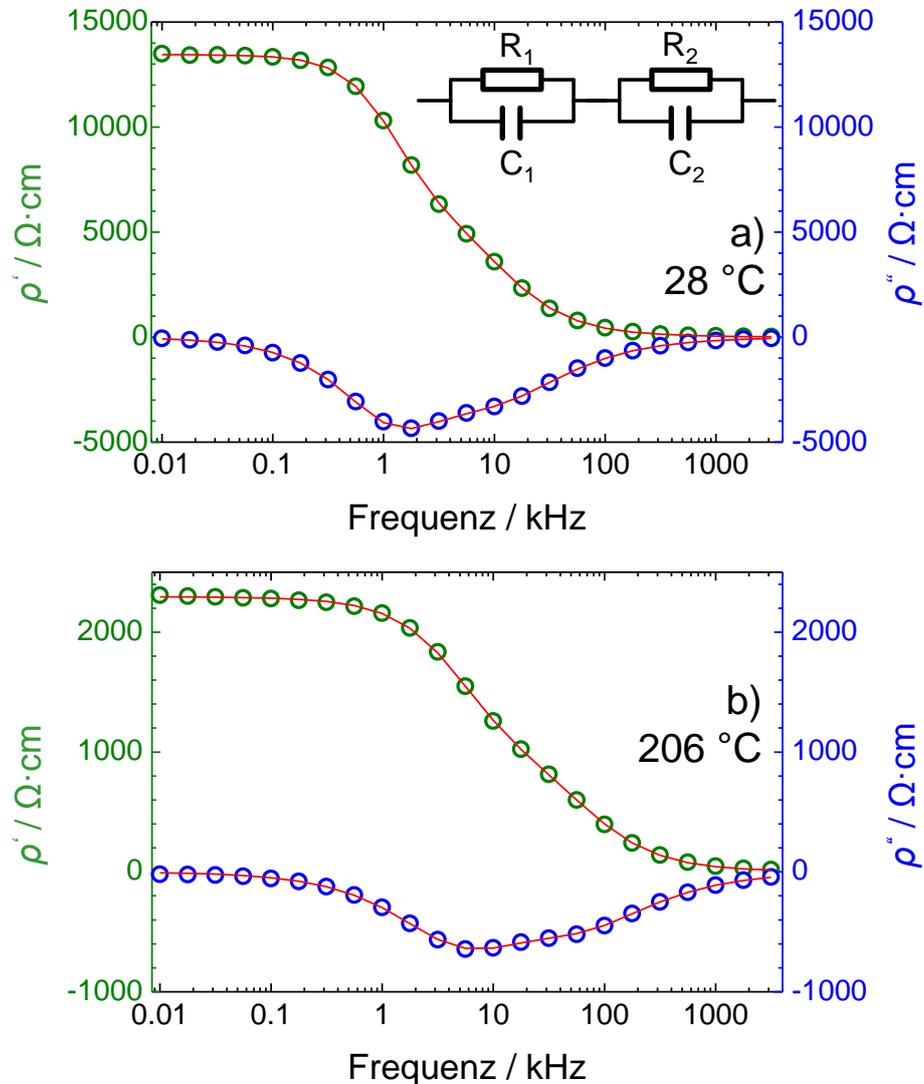


Abb. 3.45: Darstellung des Fits nach dem ZARC-Modell (rote Linien) an die Messdaten von SrNbO_2N bei a) Raumtemperatur und b) 206 °C (inset: Ersatzschaltbild).

In dem genannten Fit erfolgte die Anpassung der Impedanzspektren von SrNbO_2N durch zwei RC-Glieder, welche jeweils einen verlustbehafteten Kondensator beinhalten. Es zeigte sich, dass die Realteile der komplexen Kapazitäten (C') durch die Anpassung gut zu bestimmen waren, während die mathematische Regressionen für die entsprechenden Imaginärteile (C'') extrem kleine Werte ($< 10^{-11}\text{ F/cm}$) ergaben, wobei die Standardabweichungen der Anpassungen von C'' teilweise sogar größer als die Werte selbst waren. Aus diesem Grund wurden die Imaginärteile der komplexen Kapazitäten auf 0 festgesetzt und die Verfeinerungen mit dieser Restriktion noch einmal durchgeführt.

Tab. 3.15: Übersicht der nach Anpassung der Impedanzspektren erhaltenen Beiträge der Bulk- und Korngrenzenwiderstände sowie der relativen Permittivitäten für ausgewählte Temperaturen.

Parameter	28 °C		123 °C		206 °C	
$\rho_1 / \Omega \cdot \text{cm}$	7165	± 130	2890	± 110	1343	± 34
ε_1	$2,00 \cdot 10^5$	$\pm 0,06 \cdot 10^5$	$2,30 \cdot 10^5$	$\pm 0,15 \cdot 10^5$	$2,58 \cdot 10^5$	$\pm 0,13 \cdot 10^5$
β_1	0,967	$\pm 0,005$	0,950	$\pm 0,010$	0,852	$\pm 0,007$
$\rho_2 / \Omega \cdot \text{cm}$	6294	± 120	2530	± 110	975	± 40
$\varepsilon_2 /$	$2,22 \cdot 10^4$	$\pm 0,28 \cdot 10^4$	$2,63 \cdot 10^4$	$\pm 0,28 \cdot 10^4$	$2,70 \cdot 10^4$	$\pm 0,21 \cdot 10^4$
β_2	0,822	$\pm 0,005$	0,794	$\pm 0,010$	0,814	$\pm 0,009$

Weiterhin tritt der mathematischen Anpassung nach dem ZARC-Modell der Parameter β auf, welcher die Verteilung der Korneigenschaften berücksichtigt, ansonsten allerdings nur begrenzt interpretierbar ist. Idealerweise liegt dieser Wert unter 1, wobei niedrigere Werte eine größere Streuung der Korneigenschaften anzeigen. In Tab. 3.15 sind exemplarisch einige Fitresultate der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Impedanzspektren von SrNbO_2N zusammengestellt.

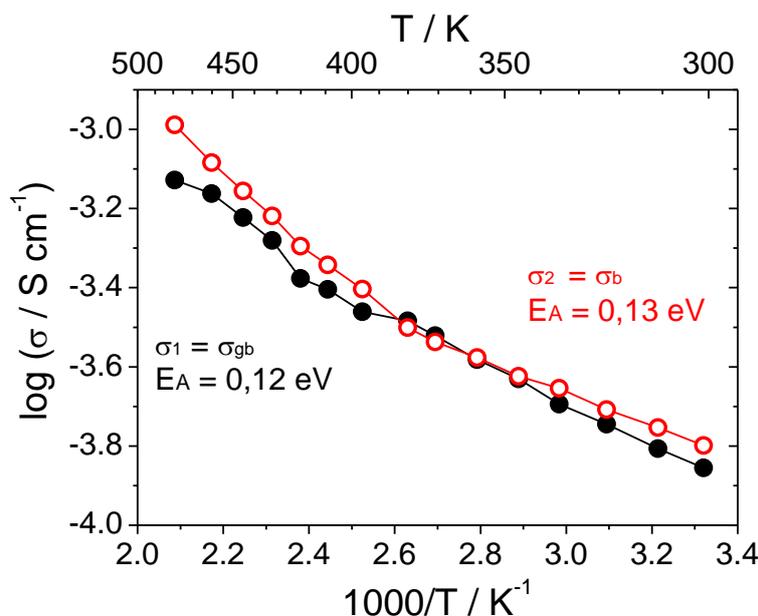


Abb. 3.46: Arrhenius-Auftragung der Bulk-Leitfähigkeit und der Korngrenzenleitfähigkeit von SrNbO_2N .

Die Anpassung der Raumtemperatur-Impedanzspektren zeigt, dass beide spezifischen Widerstandsbeiträge ρ_1 und ρ_2 zu etwa gleichen Teilen zum spezifischen Gleichstromwiderstand ρ_{dc} bzw. zur Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} ($= \rho_{dc}^{-1}$) von SrNbO_2N beitragen. Erwartungsgemäß nehmen ρ_1 und ρ_2 mit zunehmender Temperatur ab, da auch wie bereits gezeigt, der Widerstand der Probe abnimmt. Durch eine Arrheniusauftragung (Abb. 3.46) kann die Gesamtaktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit der Probe E_A in ihre Beiträge $E_{A,1}$ und $E_{A,2}$ separiert werden. Der Arrhenius-Plot liefert für beide Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 ein ähnliches Verhalten, wobei die Kurve von σ_2 bei $1000/T = 2,6 \text{ K}^{-1}$ (entspricht $T = 110 \text{ °C}$) einen leichten Knick aufweist. Die durch die Arrhenius-Auftragungen in Abb. 3.46 bestimmten Aktivierungsenergien betragen für $E_{A,1} \approx 0,12 \text{ eV}$ und für $E_{A,2} \approx 0,13 \text{ eV}$. Somit liegt der Wert für $2 E_A$ bei rund $0,25 \text{ eV}$, was eine deutliche Abweichung von der

optischen Bandlücke des SrNbO_2N (1,87 eV) darstellt. Dies legt den Schluss nahe, dass thermisch aktivierte Elektron-Loch-Paare nicht vorrangig für die Leitfähigkeit verantwortlich sind. Vielmehr liegen wahrscheinlich aufgrund einer partiellen Reduktion von Nb^{5+} und damit verbundenen Sauerstofffehlstellen Elektronen als Ladungsträger vor. Ähnliche Ergebnisse wurden an SrTaO_2N - ($E_A = 0,013$ eV) und BaTaO_2N -Keramiken ($E_A = 0,010$ eV) gefunden, wobei auch dort die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten deutlich unter den dort bestimmten optischen Bandlücken (2,1 eV bzw. 1,8 eV) liegen [21].

Beide Transportmechanismen tragen aufgrund ihrer sehr ähnlichen Aktivierungsenergien temperaturunabhängig zu gleichen Teilen zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit von SrNbO_2N bei. Eine Zuordnung der Leitfähigkeiten (Index 1 bzw. Index 2) zu den verschiedenen Mechanismen kann über die relativen Kapazitätswerte C_1 zu C_2 erfolgen. Für gesinterte, keramische Proben entspricht in der Regel der Halbkreis (entsprechend einem RC-Glied) im Cole-Cole-Plot mit der höheren Kapazität den Korngrenzeneffekten (hier C_1), während jener mit dem kleineren kapazitiven Anteil (C_2) den Bulk-Effekten der Probe zuzuordnen ist. Die Zuordnung erfolgte ausgehend von „brickwork-model“, welches von Irvine et al. am Beispiel BaTiO_3 vorgestellt wurde. Dabei wird die räumliche Ausdehnung des Bulks verglichen mit der der Korngrenzen als deutlich größer angenommen. Der Wert der Bulk- und Korngrenzenkapazität ist umgekehrt proportional zu den Bulk- und Korngrenzendimensionen, weshalb folglich die Kapazität der Korngrenzen deutlich über der des Bulks liegt [125].

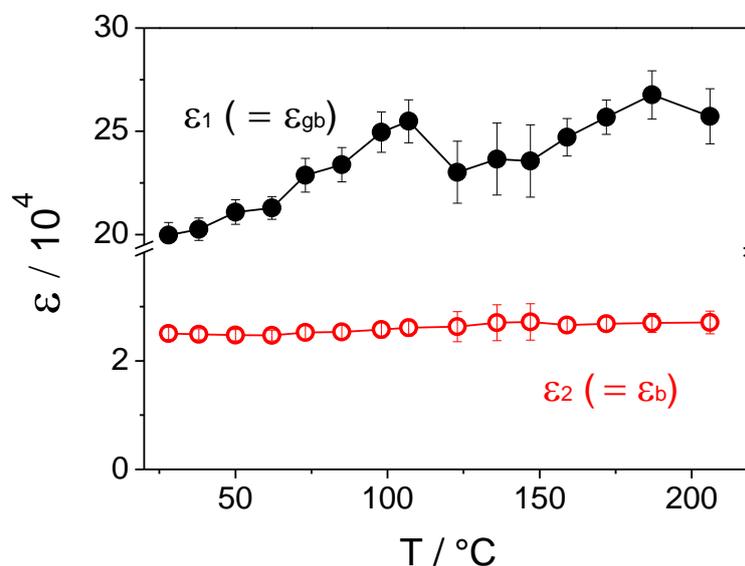


Abb. 3.47: Temperaturabhängigkeiten der Beiträge der relativen bulk-Permittivität (rote, offene Kreise) und Korngrenzenpermittivitäten (schwarze, geschlossene Kreise) von SrNbO_2N .

Aus den durch die mathematische Anpassung der Impedanzspektren gewonnenen Kapazitätswerten C_1 und C_2 lassen sich nach Gleichung 2.36 die relativen Permittivitäten ε , aufgeschlüsselt nach Bulk- (ε_b) und Korngrenzenbeiträgen (ε_{gb}) berechnen. Die auf diese Weise ermittelte relative Bulk-Permittivität ε_b nimmt bei Raumtemperatur einen Wert von rund 25000 an und zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit (Abb. 3.47). Im Gegensatz dazu ist die Korngrenzenpermittivität um eine Größenordnung höher ($\varepsilon_{gb} \approx 200000$ bei Raumtemperatur) und zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, wobei der kleine Sprung in Abb. 3.47 bei $T \approx 110$ °C auf einen Messartefakt (Wechsel des Messmodus: Admittanzmessung bei hochohmigen Proben, Impedanz bei niederohmigen Proben) zurückzuführen ist.

3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Nitridierung dünner oxidischer Keramiken mittels thermischer Ammonolyse zu einer Umsetzung zu phasenreinen oxidnitridischen CaTaO_2N - und SrNbO_2N -Keramiken mit relativen Dichten bis zu 78% führen kann. Dabei ist die relative Dichte der oxidischen Ausgangskeramik für eine vollständige Umsetzung zu mechanisch stabilen Oxidnitridkeramiken entscheidend. Zu hohe relative Dichten der Oxide ($> 90\%$) bewirken einen unvollständigen Umsatz während der thermischen Ammonolyse. Im Gegensatz dazu führt der Einsatz von Oxidkeramiken mit einer zu geringen relativen Dichte ($< 85\%$) zu einer deutlichen Volumenausdehnung während der thermischen Ammonolyse und in der Folge zu einer ausgeprägten mechanischen Instabilität. Durch thermogravimetrische Experimente konnte der Stickstoffeinbau quantifiziert sowie die thermische Stabilität der Keramiken bis zu 450 °C (CaTaO_2N) bzw. 400 °C (SrNbO_2N) belegt werden. Die optischen Bandlücken der Keramiken liegen bei 2,39 eV (CaTaO_2N) bzw. 1,87 eV (SrNbO_2N) und entsprechen den Werten der polykristallinen Proben. CaTaO_2N ist bei Raumtemperatur ein Isolator mit sehr geringen elektrischen Leitfähigkeiten, einen nahezu frequenzunabhängigen Realteil der relativen Permittivität von $\varepsilon' = 100$ und geringe dielektrische Verluste ($\tan \delta < 0,2$). Mit zunehmender Temperatur steigt oberhalb 130 °C die Leitfähigkeit von CaTaO_2N aufgrund der Entstehung thermisch induzierter Elektron-Loch-Paare deutlich an ($E_A = 0,88$ eV). Damit einhergehend nehmen auch die ε' -Werte (≈ 1000 bei $f = 1$ kHz, $T = 197$ °C) sowie die dielektrischen Verluste ($\tan \delta \approx 2$ bei $f = 1$ kHz, $T = 197$ °C) von CaTaO_2N deutlich zu. Zusätzlich ist bei höheren Temperaturen eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit dieser Größen festzustellen.

Aufgrund einer wesentlich höheren Gleichstromleitfähigkeit ist es sinnvoll, die elektrischen Transporteigenschaften von SrNbO_2N mit einem Ersatzschaltbild, bestehend aus zwei in Reihe geschalteten RC-Gliedern zu beschreiben. Diese RC-Glieder können sehr gut mit einem ZARC-Fit modelliert und können Bulk- bzw. Korngrenzeigenschaften zugeordnet werden. Beide Effekte tragen im gesamten untersuchten Temperaturbereich (30 – 200 °C) zu etwa gleichen Teilen zur

elektrischen Leitfähigkeit von SrNbO_2N bei, die bei Raumtemperatur ca. $7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ beträgt. Allerdings unterscheiden sich die relativen Bulk- und Korngrenzen-Permittivitäten erheblich. Die relative Bulk-Permittivität beträgt rund 25000 und weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit auf. Im Gegensatz dazu ist die Korngrenzen-Permittivität wesentlich höher und liegt bei Raumtemperatur bei etwa 200000. Die vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie der Bulk-Leitfähigkeit ($E_A = 0,13 \text{ eV}$) für SrNbO_2N ist mit der Bildung von Sauerstofffehlstellen während der thermischen Ammonolyse zu begründen, welche zu Elektronen an Nb-Zentren und somit zu einer deutlichen Leitfähigkeit führt. Interessant wäre es, in zukünftigen Untersuchungen durch Variation der Ammonolysetemperatur und -zeit einen möglichen Einfluss auf die Elektronenkonzentration und somit die Leitfähigkeit auszuüben.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung perowskitischer Oxidnitride ist aufgrund ihrer interessanten optischen, photokatalytischen und dielektrischen Eigenschaften und dem damit einhergehenden hohen Anwendungspotenzial von großem wissenschaftlichem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit verlief die Synthese oxidnitridischer Materialien in zweistufigen Verfahren. In einem ersten Schritt wurden auf unterschiedlichen Wegen oxidische Precursoren hergestellt, welche anschließend durch Nitridierung zum Oxidnitrid umgesetzt wurden. Am Beispiel des CaTaO_2N konnten durch systematische Variationen sowohl des Verfahrens zur Oxidsynthese, als auch der Nitridierung oxidnitridische Materialien mit verschiedenen Morphologien, und unterschiedlichen Reflektivitäten, thermische Stabilitäten und photokatalytischen Aktivitäten dargestellt werden. Über Mischoxid-, Hydrothermal- und Citratsynthese waren verschiedene $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -Precursoren mit spezifischen Oberflächen im Bereich von 2 – 183 m^2/g zugänglich. Diese ließen sich anschließend sowohl durch thermische Ammonolyse, als auch mittels Nitridierung im mikrowelleninduzierten Ammoniakplasma zu phasenreinem CaTaO_2N umsetzen. Dabei wurde der Einfluss des Syntheseweges des oxidischen Precursors auf die Reaktivität der Proben in der Ammonolyse, aber auch auf die Morphologie, die optischen, thermischen sowie photokatalytischen Eigenschaften der erhaltenen CaTaO_2N -Proben untersucht. Die über Mischoxid- und Citratsynthese hergestellten CaTaO_2N -Precursoren führten nach der thermischen Ammonolyse zu CaTaO_2N mit stark agglomerierten Partikeln und spezifischen Oberflächen zwischen 7 – 10 m^2/g . Aus den hydrothermal synthetisierten Precursoren waren nach der thermischen Ammonolyse CaTaO_2N -Proben mit spezifischen Oberflächen bis zu 19 m^2/g zugänglich. Diese Proben zeichnen sich auch durch eine höhere Kristallinität und einen wesentlich geringeren Agglomerationsgrad der Partikel aus. Die Stickstofftieftemperaturadsorptions-, XRD- und TEM-Untersuchungen zeigten, dass über Hydrothermalsynthese und anschließender thermischer Ammonolyse erhaltenen Proben aus kleinen einkristallinen Partikeln aufgebaut waren, was sich auch in höheren thermischen Stabilitäten, klareren Farbeindrücken und insbesondere in größeren photokatalytischen Aktivitäten dieser CaTaO_2N -Proben äußerte.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde das für CaTaO_2N entwickelte Syntheseverfahren, bestehend aus der Hydrothermalsynthese oxidischer Precursoren und anschließender thermischer Ammonolyse bei möglichst geringen Reaktionstemperaturen zur Darstellung weiterer röntgenografisch phasenreiner perowskitischer Oxidnitride der Zusammensetzung $AB(\text{O},\text{N})_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$; $B = \text{Nb}, \text{Ta}$) erfolgreich eingesetzt. Durch die geringen notwendigen Ammonolysetemperaturen (740 – 1000 °C) aufgrund der hohen Reaktivität dieser Precursoren konnten Oxidnitride mit vergleichsweise großen spezifischen Oberflächen mit bis zu 37 m^2/g im Falle des CaNbO_2N synthetisiert werden. Naturgemäß hängen die optischen Eigenschaften dieser Oxidnitride, aber auch ihre Kristallitgrößen und spezifischen Oberflächen von ihrer chemischen Zusammensetzung und folglich ihrer Reaktivität ab.

Mittels XRD und Stickstofftieftemperaturadsorption konnte gezeigt werden, dass die Kristallit- und Partikelgrößen der meisten Oxidnitridproben nahezu identisch sind, sodass auch diese Proben höchstwahrscheinlich aus nano-einkristallinen Partikeln aufgebaut sind. Dabei variieren die Kristallitgrößen zwischen ca. 25 nm (SrTaO_2N) und 145 nm (BaNbO_2N). Die optischen Bandlücken aller untersuchten Oxidnitride liegen im Bereich 1,8 – 2,4 eV und nehmen in der Reihenfolge $A = \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca}$ und $B = \text{Nb} < \text{Ta}$ zu. Alle hier untersuchten perowskitischen Oxidnitride sind potentiell zur Photokatalyse mit sichtbarem Licht geeignet. Systematisch wurde die photokatalytische Aktivität an CoO_x -cokatalysatorbeladenen Proben mittels Methylorangeabbaus in wässriger Lösung untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine gute Kristallinität der Proben und große spezifische Oberflächen für hohe photokatalytische Aktivitäten die ausschlaggebenden Parameter sind. Diese Größen konnten durch die Nitridierung bei möglichst geringen Ammonolysetemperaturen gut eingestellt werden. CoO_x -beladenes SrNbO_2N zeigte die höchsten photokatalytischen Aktivitäten in der Methylorangezersetzung (29% bei $\lambda \geq 300$ nm) und sogar eine nachweisbare photokatalytische Aktivität bei der Acetonoxidation in der Gasphase. Im weiteren Verlauf wurde der Einfluss weiterer Co-Katalysatoren wie NiO oder RhCrO_y an SrNbO_2N untersucht. Im Vergleich zur unbeladenen SrNbO_2N -Probe konnten in allen Fällen Aktivitätssteigerungen erzielt werden, wobei die höchsten Abbauraten bei Einsatz des CoO_x -Cokatalysators erhalten wurden. Weiterhin wurde die teilweise Substitution der A-Kationen als eine weitere Strategie zur Variation physikalischer Eigenschaften am System $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ untersucht. Verbindungen mit $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ und $1,0$ waren über thermische Ammonolyse von Mischoxidprecursoren röntgenografisch phasenrein zugänglich. Eine Mischungslücke konnte dabei nicht ausgemacht werden. Mit der Änderung des Substitutionsgrades x ist eine Symmetrieänderung von orthorhombisch ($x < 0,4$) hin zu tetragonal ($x \geq 0,4$) verbunden. Die optischen Bandlücken dieser Verbindungen konnten über den Substitutionsgrad im Bereich von 2,47 – 2,13 eV genau eingestellt werden. Mit zunehmendem Sr-Anteil verläuft die Färbung der Verbindungen von gelb über ocker nach orange, wobei insbesondere die Substanzen mit hohem bzw. niedrigem Substitutionsgrad vergleichsweise hell erscheinen. Durch die genaue Einstellung der optischen Bandlücke, aber auch kristallographische Eigenschaften oder der Reaktivität dieser Oxidnitride durch den Einsatz solcher Mischverbindungen könnte es auch zur Verbesserung photokatalytischer Eigenschaften kommen. Erste Untersuchungen an verschiedenen Vertretern der Mischreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_2\text{N}$ weisen tatsächlich auf höhere photokatalytische Aktivitäten solcher Substitutionsverbindungen hin [117].

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Synthese keramischer Oxidnitridproben, um mittels Impedanzspektroskopie ein tieferes Verständnis der elektrischen Transporteigenschaften perowskitischer Oxidnitride zu erhalten. Bisherige Versuche, dichte Oxidnitridkeramiken herzustellen waren aufgrund des sehr schlechten Sinterverhaltens perowskitischer Oxidnitride weniger erfolgreich, und führten zu Keramiken mit geringen relativen Dichten (bezogen auf die entsprechenden Einkristalldichten) oder zum Auftreten von Fremdphasen [21,60,61]. In dieser Arbeit wurde ein neuer

Ansatz zur Synthese dichter Oxidnitridkeramiken gewählt, welcher auf der thermischen Ammonolyse gesinterter dünner Oxidkeramiken ($h \approx 150 \mu\text{m}$) basiert. Damit war es möglich, durch Variation verschiedener Syntheseparameter wie der Dichte der oxidischen Ausgangskeramiken oder der Ammonolysetemperatur phasenreine Oxidnitridkeramiken von CaTaO_2N und SrNbO_2N mit bis zu 78% relativer Dichte herzustellen. Die thermischen Stabilitäten der Oxidnitridkeramiken sind mit Zersetzungstemperaturen von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (CaTaO_2N) bzw. $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (SrNbO_2N) vergleichbar mit denen der Pulverproben, sodass potenzielle Anwendungen der Oxidnitridkeramiken bis zu diesen Temperaturen möglich sind. Auch die optischen Bandlücken der keramischen Oxidnitride (CaTaO_2N : 2,39 eV; SrNbO_2N : 1,87 eV) liegen im gleichen Bereich wie die der polykristallinen Proben, allerdings erscheinen die keramischen Proben im Vergleich etwas dunkler, was auf ein mögliches Auftreten von Sauerstofffehlstellen und einer damit einhergehenden partiellen Reduktion der B -Ionen hindeutet. Die elektrischen Transporteigenschaften der Oxidnitride wurden mittels temperatur- und frequenzabhängiger Impedanzspektroskopie untersucht. Während CaTaO_2N bei Raumtemperatur wie ein Isolator mit einer Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{dc} < 10^{-9} \text{ S/cm}$ verhält, liegt dieser Wert für SrNbO_2N mit $\sigma_{dc} \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ deutlich darüber. Somit zeigt SrNbO_2N halbleitende Eigenschaften. Die relative Permittivität von CaTaO_2N beträgt bei Raumtemperatur etwa 100 und ist nahezu frequenzunabhängig. Mit zunehmender Temperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit von CaTaO_2N stark zu, d.h. CaTaO_2N zeigt bei höheren Temperaturen ebenfalls halbleitende Eigenschaften. Die Leitfähigkeitszunahme kann mit der Bildung thermisch induzierter Elektron-Loch-Paare erklärt werden, welche maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit von CaTaO_2N bei erhöhten Temperaturen dominieren. Die Bandlücke wurde anhand der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit zu 1,76 eV bestimmt und dieser Wert liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie die optische Bandlücke von CaTaO_2N (2,39 eV). Mit der Zunahme der Leitfähigkeit verbunden ist ein starker temperaturabhängiger Anstieg der relativen Permittivität und des dielektrischen Verlustes dieser Probe. Der temperaturabhängige Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von SrNbO_2N ist im Vergleich wesentlich geringer und die Aktivierungsenergie erheblich kleiner als die optische Bandlücke, was zeigt dass die elektrische Leitfähigkeit von SrNbO_2N nicht vorrangig von thermisch induzierten Elektron-Loch-Paaren dominiert wird. Wahrscheinlich liegt aufgrund des in der thermischen Ammonolyse reduktionslabileren Nb^{5+} -Ions schon eine höhere intrinsische Defektkonzentration, möglicherweise verursacht durch Sauerstofffehlstellen, in SrNbO_2N vor, was die schon bei Raumtemperatur höhere elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung erklärt. Damit lässt sich auch die geringe, aus der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit von SrNbO_2N bestimmte Bandlücke von 0,25 eV begründen. Durch den Einsatz eines verbesserten Modells zur Auswertung der impedanzspektroskopischen Daten gelang es für SrNbO_2N sogar, den Einfluss von Korngrenzeneffekten von den Bulk-Eigenschaften der elektrischen Leitfähigkeit und der relativen Permittivität zu separieren. Während die Einflüsse von Bulk- und Korngrenzenleitfähigkeiten auf die Gesamtleitfähigkeit der SrNbO_2N -Keramik nahezu gleichgroß sind, ist die relative Bulk-Permittivität mit

Werten um 25000 wesentlich geringer als die auf Korngrenzeinflüsse zurückzuführenden Permittivitäten ($2,0 \cdot 10^5 - 2,6 \cdot 10^5$). Zusätzlich weist die Bulk-Permittivität im Gegensatz zu den Korngrenzeffekten nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit auf.

Im Hinblick auf weitere Untersuchungen dielektrischer Eigenschaften bietet sich hier ebenfalls die partielle Substitution der *A*- und *B*-Kationen in perowskitischen Oxidnitriden an. Beispielsweise könnte durch eine partielle Ta-Substitution in SrNbO_2N die elektrische Leitfähigkeit der Proben unter Beibehaltung der hohen relativen Permittivitäten herabgesetzt werden, was für potenzielle Einsatzmöglichkeiten als Kondensatorbauteil vorteilhaft wäre. Aber auch für halbleitertechnische Anwendungen wäre eine genaue Kenntnis der Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit durch geeignete Ionensubstitution, möglicherweise auch mit trivalenten Ionen wie beispielsweise La^{3+} auf der *A*-Position und damit verbunden höheren Nitridionengehalt dieser Mischverbindungen von großem Interesse.

Literatur

- [1] E. J. Fresia, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4783–4785.
- [2] A. Von Hippel, *Rev. Mod. Phys.* **1950**, *22*, 221.
- [3] A. F. Devonshire, *Adv. Phys.* **1954**, *3*, 85–130.
- [4] V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorný, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 2889–2898.
- [5] D. Dimos, C. H. Mueller, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 397–419.
- [6] H. T. Martirena, J. C. Burfoot, *Ferroelectrics* **1974**, *7*, 151–152.
- [7] L. A. Reznitchenko, A. V. Turik, E. M. Kuznetsova, V. P. Sakhnenko, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 3875.
- [8] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 1674–1677.
- [9] T. Fukui, S. Ohara, K. Murata, H. Yoshida, K. Miura, T. Inagaki, *J. Power Sources* **2002**, *106*, 142–145.
- [10] F. Schwaigerer, B. Sailer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, *36*, 108–124.
- [11] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2812–2824.
- [12] B. Suarez, V. Gonzalez-Pedro, T. S. Ripolles, R. S. Sanchez, L. Otero, I. Mora-Sero, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1628–1635.
- [13] M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature* **2000**, *404*, 981–982.
- [14] S. G. Ebbinghaus, R. Aguiar, A. Weidenkaff, S. Gsell, A. Reller, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 709–716.
- [15] S. G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A. Reller, A. Weidenkaff, *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 173–205.
- [16] D. Logvinovich, *Dissertation*, Augsburg, **2008**.
- [17] H. Wolff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2260–2267.
- [18] H. Kato, A. Kudo, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2001**, *145*, 129–133.
- [19] D. Arney, B. Porter, B. Greve, P. A. Maggard, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2008**, *199*, 230–235.
- [20] P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A. R. Almeida, M. Makkee, J. A. Moulijn, G. Mul, *J. Catal.* **2008**, *260*, 75–80.
- [21] Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-Kishi, C. W. Tai, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1267–1276.
- [22] F. Oehler, S. G. Ebbinghaus, *Solid State Sci.* **2016**, *54*, 43–48.
- [23] F. Oehler, R. Naumann, D. Hesse, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, *Mater. Res. Bull.* **2015**, *73*, 276–283.
- [24] A. Fuertes, *Mater Horiz* **2015**, *2*, 453–461.
- [25] A. E. Maegli, E. H. Otal, T. Hisatomi, S. Yoon, C. M. Leroy, N. Schäuble, Y. Lu, M. Grätzel, A. Weidenkaff, *Energy Procedia* **2012**, *22*, 61–66.
- [26] R. Aguiar, A. Kalytta, A. Reller, A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4260–4265.
- [27] R.-J. Xie, H. T. Bert Hintzen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 665–687.
- [28] S.-T. Bae, H. Shin, S. Lee, D. W. Kim, H. S. Jung, K. S. Hong, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *106*, 67–81.
- [29] J. Wang, X. Wang, B. Liu, X. Li, M. Cao, *Mater. Lett.* **2015**, *152*, 131–134.
- [30] J. H. Clark, M. S. Dyer, R. G. Palgrave, C. P. Ireland, J. R. Darwent, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1016–1032.
- [31] L. G. Devi, G. Krishnamurthy, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 460–469.
- [32] F. Oehler, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2012**.
- [33] T. Müller, T. Großmann, H.-P. Abicht, *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 1093–1097.
- [34] R. Aguiar, *Dissertation*, Universität Augsburg, Augsburg, **2008**.
- [35] J. Wang, S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 715–717.
- [36] J. Wang, S. Yin, M. Komatsu, T. Sato, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 3207–3212.
- [37] H. Zimmermann, A. Weigert, *Lexikon Der Astronomie*, Springer-Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [38] K.-H. Spatschek, *Astrophysik. Eine Einführung in Theorie und Grundlagen*, Teubner, Wiesbaden, **2003**.

- [39] <http://thinkorthwim.com/?s=sunscreen>, abgerufen am 01.08.2016.
- [40] K. Maeda, K. Domen, *MRS Bull.* **2011**, *36*, 25–31.
- [41] S. Pokrant, A. E. Maegli, G. L. Chiarello, A. Weidenkaff, *Chim. Int. J. Chem.* **2013**, *67*, 162–167.
- [42] S. Min Ji, P. H. Borse, H. Gyu Kim, D. Won Hwang, J. Suk Jang, S. Won Bae, J. Sung Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1315–1321.
- [43] K. Maeda, D. Lu, K. Domen, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1026–1033.
- [44] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6750–6753.
- [45] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11252–11256.
- [46] A. E. Maegli, S. Pokrant, T. Hisatomi, M. Trottmann, K. Domen, A. Weidenkaff, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16344–16351.
- [47] F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8348–8351.
- [48] D.-S. Lee, Y.-W. Chen, *J. CO2 Util.* **2015**, *10*, 1–6.
- [49] C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2955–2959.
- [50] M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1543–1549.
- [51] D. Yamasita, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Solid State Ion.* **2004**, *172*, 591–595.
- [52] L. Meiyong, Y. Wansheng, L. Zhibin, T. Takata, K. Domen, L. Can, *Chin J Catal* **2006**, *27*, 556–558.
- [53] P. Wu, J. Shi, Z. Zhou, W. Tang, L. Guo, *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 13704–13710.
- [54] H. Kato, K. Ueda, M. Kobayashi, M. Kakihana, *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 11824–11829.
- [55] Y.-I. Kim, P. M. Woodward, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3224–3233.
- [56] A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J. C. Carru, F. Tessier, J. Pinel, *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 544–549.
- [57] Y. Lu, A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V. Vigneras, J.-C. Carru, et al., *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 778–783.
- [58] D. Oka, Y. Hirose, T. Fukumura, T. Hasegawa, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 87–90.
- [59] R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, H. Karl, C. W. Schneider, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1376–1383.
- [60] D. Li, W. Li, C. Fasel, J. Shen, R. Riedel, *J. Alloys Compd.* **2014**, *586*, 567–573.
- [61] Y.-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 1269–1274.
- [62] D. Chen, D. Habu, Y. Masubuchi, S. Torii, T. Kamiyama, S. Kikkawa, *Solid State Sci.* **2015**,
- [63] Y.-R. Zhang, Y. Masubuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, K. Hirota, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 3377–3380.
- [64] G. Jander, K.-F. Jahr, *Maßanalyse*, DeGruyter, Berlin, **2003**.
- [65] R. W. Moshier, *Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum*, Pergamon Press, Oxford, **1964**.
- [66] D. J. Brooks, R. E. Douthwaite, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 5277–5279.
- [67] A. Shkabko, M. H. Aguirre, I. Marozau, T. Lippert, Y.-S. Chou, R. E. Douthwaite, A. Weidenkaff, *J. Phys. Appl. Phys.* **2009**, *42*, 145202.
- [68] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213–224.
- [69] C. Li, Z. Chen, D. Cui, Y. Zhou, H. Lu, C. Dong, F. Wu, H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4555.
- [70] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg + Teubner, Marburg, **2009**.
- [71] Powder Diffraction Files, International Centre of Diffraction Data, Pennsylvania, **2011**.
- [72] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [73] R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 430–438.
- [74] P. Thompson, J. J. Reilly, J. M. Hastings, *J. -Common Met.* **1987**, 105–114.
- [75] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction, Theory and Praxis*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [76] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.

- [77] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [78] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [79] R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *61*, 1–7.
- [80] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Für Tech. Phys.* **1931**, *11a*, 593–601.
- [81] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483–5486.
- [82] Y.-I. Kim, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 5275–5281.
- [83] O. Schevciw, W. B. White, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 1059–1068.
- [84] R. Naumann, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2013**.
- [85] I. E. Castelli, T. Olsen, S. Datta, D. D. Landis, S. Dahl, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5814.
- [86] I. E. Castelli, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 12343–12349.
- [87] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [88] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [89] B. Stuart, W. O. George, P. S. McIntyre, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, **1996**.
- [90] K. Gottlieb, B. Schrader, *Fresenius Z. Für Anal. Chem.* **1966**, *216*, 307–316.
- [91] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [92] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [93] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2001**.
- [94] D. Brandon, W. D. Kaplan, *Microstructure Charakterisation of Materials*, Wiley-VCH, Chichester, **1999**.
- [95] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [96] G.-Y. Meng, R. A. Huggins, *Solid State Ion.* **1984**, *11*, 271–278.
- [97] F. Thueselt, *Physik der Halbleiterbauelemente*, Springer, Berlin Und Heidelberg, **2011**.
- [98] S. Ikeda, M. Fubuki, Y. K. Takahara, M. Matsumura, *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *300*, 186–190.
- [99] P. Leshchenko, O. Kalilina, L. Lykova, L. Kovba, *Inorg Mater Engl Transl* **1982**, *18*, 274.
- [100] E. Günther, R. Hagenmayer, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem* **2000**, *626*, 1519–1525.
- [101] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, *Rev Int Hautes Tempér Réfract Fr* **1986**, *23*, 11–15.
- [102] S. J. Clarke, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **1999**, 399–405.
- [103] D. Logvinovich, L. Bocher, D. Sheptyakov, R. Figi, S. G. Ebbinghaus, R. Aguiar, M. H. Aguirre, A. Reller, A. Weidenkaff, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1513–1519.
- [104] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- [105] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2015**.
- [106] W. Fresenius, G. Jander, *Handbuch der Analytischen Chemie. Elemente der Dritten Hauptgruppe Teil II und der Dritten Nebengruppe*, Springer, Berlin, **1956**.
- [107] T. Motohashi, Y. Hamade, Y. Masubuchi, T. Takeda, K. Murai, A. Yoshiasa, S. Kikkawa, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1899–1905.
- [108] S. J. Clarke, K. A. Hardstone, C. W. Michie, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2664–2669.
- [109] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roullet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 1447–1450.
- [110] R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, A. Rachel, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, *Dyes Pigments* **2008**, *76*, 70–75.
- [111] A. Hellwig, A. Hendry, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 4686–4693.
- [112] R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, *Thermochim. Acta* **2008**, *471*, 55–60.
- [113] F. Chevire, F. Tessier, R. Marchand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1223–1230.
- [114] Y. Wu, P. Lazic, G. Hautier, K. Persson, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 157–168.
- [115] F. Meng, J. Li, Z. Hong, M. Zhi, A. Sakla, C. Xiang, N. Wu, *Catal. Today* **2013**, *199*, 48–52.
- [116] N. Ishizawa, F. Marumo, T. Kawamura, M. Kimura, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 2564–2566.
- [117] J. Jacobs, *Vertiefungsarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2016**.
- [118] J. Jacobs, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **2014**.
- [119] V. Schwartz, S. T. Oyama, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3052–3059.

- [120] A. Rachel, S. G. Ebbinghaus, M. Güngerich, P. J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff, A. Reller, *Thermochim. Acta* **2005**, *438*, 134–143.
- [121] M. R. Brophy, S. M. Pilgrim, W. A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 4263–4268.
- [122] R. Naumann, *Vertiefungsarbeit*, Halle (Saale), **2013**.
- [123] P. Daniels, R. Tamazyan, C. A. Kuntscher, M. Dressel, F. Lichtenberg, S. van Smaalen, *Acta Cryst B* **2002**, *B58*, 970–976.
- [124] L. Le Gendre, R. Marchand, Y. Laurent, *J Eur Ceram Soc* **1997**, *17*, 1813–1818.
- [125] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Adv Mater* **1990**, *2*, 132–138.
- [126] A. R. West, D. C. Sinclair, N. Hirose, *J. Electroceramics* **1997**, *1*, 65–71.
- [127] D. C. Sinclair, A. R. West, *J Appl Phys* **1989**, *66*, 3850–3856.
- [128] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2005**.
- [129] Fa. LOT Quantum Design, *Basics Lamp spectra and Irradiance*, http://lot-qd.com/fileadmin/Mediapool/products/lightsources/en/LQ_Lamp_spectra_and_irradiance_en.pdf, abgerufen am 15.04.2016.

Abkürzungen

a.u.	undefinierte Einheit
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Methode nach Barrett, Joyner und Halenda
BSE	Rückstreuелеktronen
C-	Citrat
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
et al.	und andere (bibliographische Angabe)
Fa.	Firma
FT-IR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
H-	hydrothermal
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HR-TEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IR	infrarot
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Ma%	Massenprozent
MIP	mikrowelleninduziertes Ammoniakplasma
MO-	Mischoxid
P 25	TiO ₂ -Pigmentgemisch, bestehend aus 25% Rutilmodifikation und 75% Anatasmodifikation
p.a.	zur Analyse geeignet
PDF	powder diffraction files
PLD	pulsed laser deposition
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
SI	Internationales Einheitensystem
SPS	Spark-Plasma-Sintern (spark plasma sintering)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
UV/Vis	ultraviolettes und sichtbares Spektrum der elektromagnetischen Strahlung
<i>a, b, c</i>	Zellparameter
<i>A</i>	Fläche
<i>A</i>	photokatalytische Aktivität
<i>A</i> [C=O], <i>A</i> [C-H]	Fläche unter der C=O bzw. C-H-Schwingungsbande von Aceton
<i>A</i> _{korr} [CO ₂]	basislinienkorrigierte Fläche unter der C=O-Schwingungsbande von CO ₂
<i>A</i> _{korr} [H ₂ O]	basislinienkorrigierte Fläche unter der O-H-Schwingungsbande von H ₂ O
<i>A</i> _A	Fläche eines Adsorptivmoleküls
<i>A</i> _{mol}	stoffmengenbezogene photokatalytische Aktivität
<i>A</i> _{spez}	spezifische Oberfläche
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
Δc	Konzentrationsänderung
<i>c</i> ₀	Ausgangskonzentration
<i>C</i>	BET-Konstante
<i>C</i> [*] , <i>C</i> ['] , <i>C</i> ^{''}	komplexe Kapazität, Realteil, Imaginärteil
<i>d</i> _{hkl}	Netzebenenabstand
<i>d</i>	Partikeldurchmesser
δ	Verlustwinkel
δ	Deformationsschwingung
<i>E</i>	Energie
<i>E</i>	Extinktion
ε	Extinktionskoeffizient

$\varepsilon^*, \varepsilon', \varepsilon''$	komplexe relative Permittivität, Realteil, Imaginärteil
ε_0	elektrische Feldkonstante
E_A	Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
E_F	Ferminiveau
E_g	Bandlücke
f	Frequenz
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
h	Probendicke
hkl	Miller'sche Indices
I	Intensität
I	Stromstärke
χ^2	Gütefaktor
k	Kraftkonstante
k_B	BOLTZMANN-Konstante
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte Masse
m	Masse
M	molare Masse
n	Beugungsordnung
n	Exponent in Abhängigkeit des angenommenen Bandüberganges
N_A	Avogadro-Zahl
ν	Frequenz
ν	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
p	Druck
p_0	Bezugsdruck (hier: Sättigungsdampfdruck)
φ	Phasenwinkel
θ	Glanzwinkel
R	Reflektivität
R	ideale Gaskonstante
R_p, R_{wp}	Profil-R-Faktor, gewichteter Profil-R-Faktor
R_{dc}	Gleichstromwiderstand
ρ	Dichte
ρ_{dc}	spezifischer Gleichstromwiderstand
ρ_P	Probendichte
r_A, r_B, r_X	Ionenradien der Ionen A, B, X.
r_k	Kelvinradius
σ	Oberflächenspannung
$\sigma^*, \sigma', \sigma''$	komplexe elektrische Leitfähigkeit, Realteil, Imaginärteil
σ_{dc}	Gleichstromleitfähigkeit
t	GOLDSCHMIDT'scher Toleranzfaktor
t	Zeit
T	Transmission
T	Temperatur
T_S	Sintertemperatur
U	Spannung
V	Volumen
$V_{A,mol}$	molares Volumen des Adsorptivs
V_m	Monoschichtkapazität
$V_{p,spez}$	spezifisches Porenvolumen
y_i, y_{ic}	Intensitäten des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms am Messpunkt i
Z^*, Z', Z''	komplexe Impedanz, Realteil, Imaginärteil
ω	Kreisfrequenz

Anhang

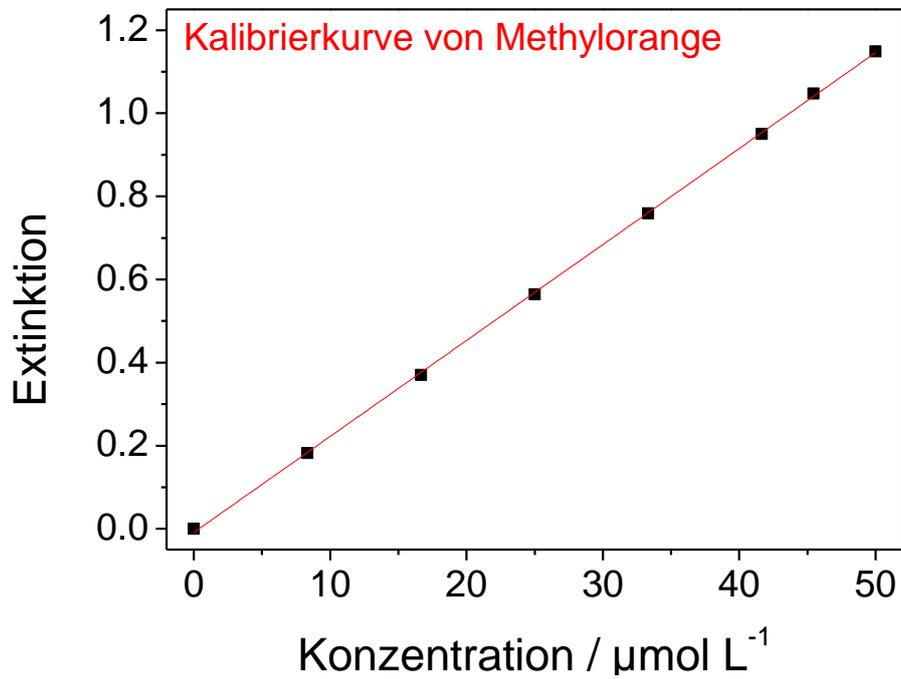


Abb. A1: Zusammenhang zwischen Methylorangekonzentration in wässriger Lösung und Extinktion zum Nachweis der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes (Abschnitt 2.4).

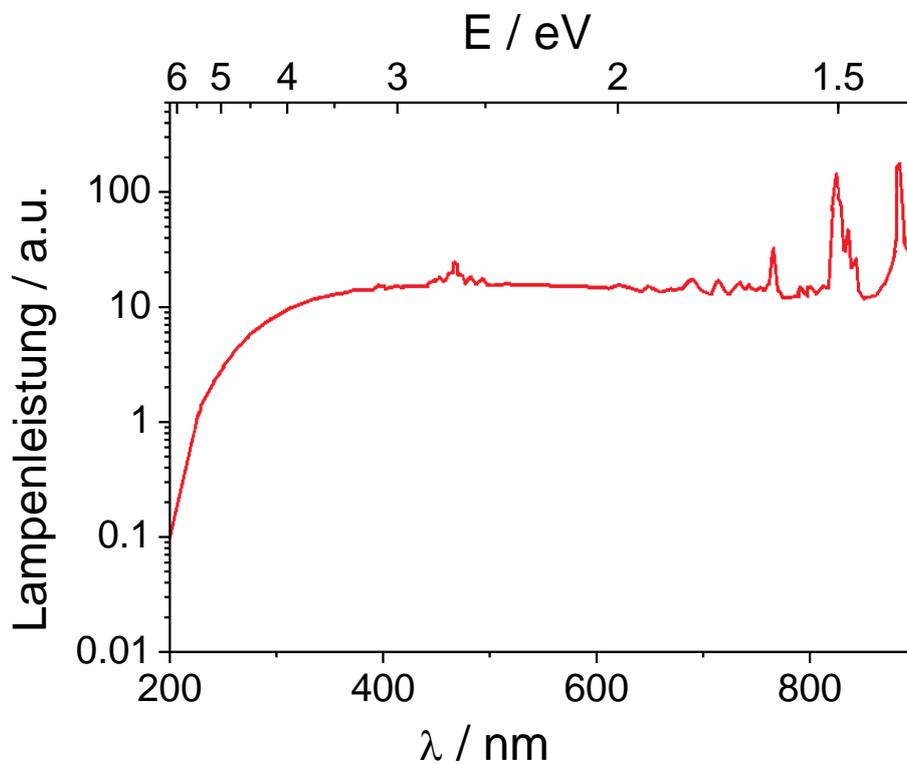


Abb. A2: Emissionsspektrum der für die Bestrahlungen eingesetzten Xe-Bogenlampe (Abschnitt 2.10.1) modifiziert nach [129].

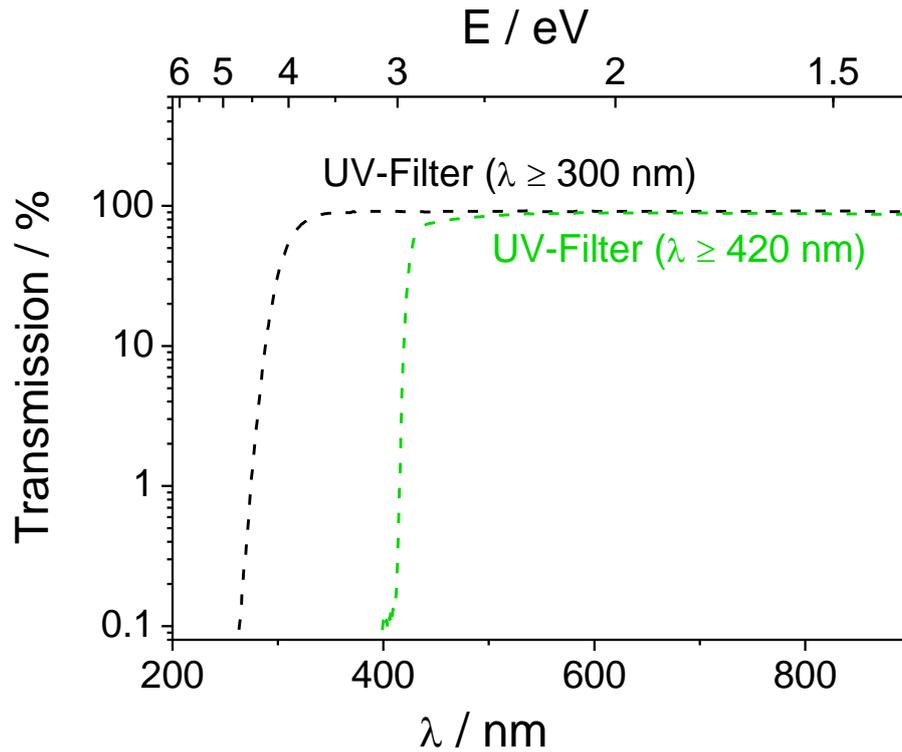


Abb. A3: Wellenlängenabhängige Transmission (logarithmische Auftragung) der für die Photokatalyse im UV/Vis-Bereich ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) und im Vis-Bereich ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) eingesetzten UV-Filter (Abschnitt 2.10.1).

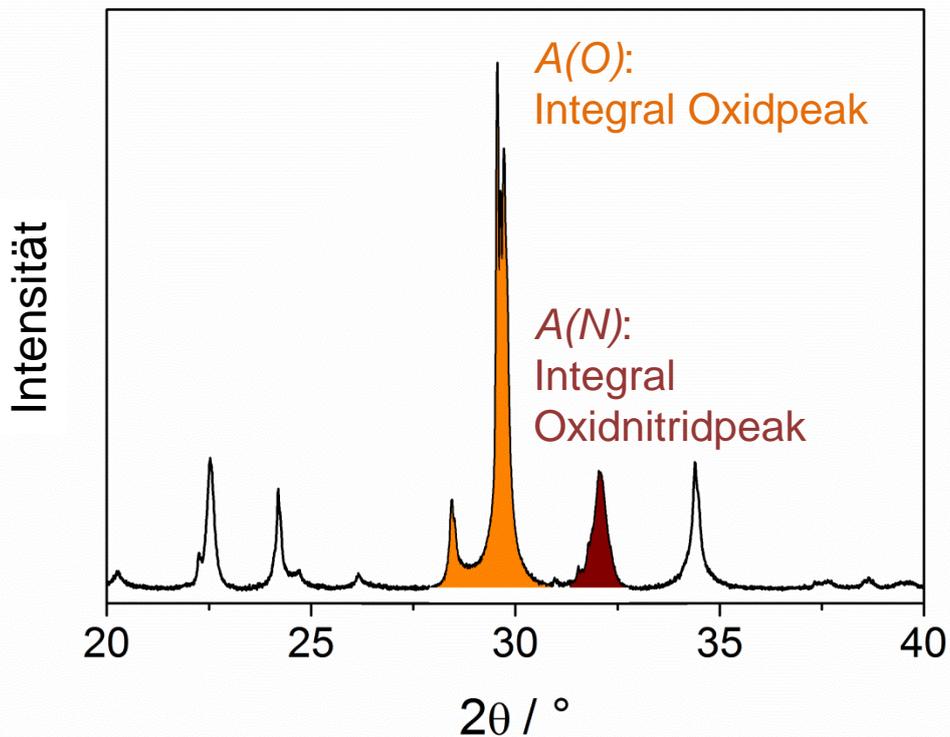


Abb. A4: Röntgenpulverdiffraktogramm der bei $860 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch ammonolysierten Probe $\text{MO-CaTaO}_2\text{N}$ und Zuordnung der Flächen $A(O)$ (Oxidpeak) und $A(N)$ (Oxidnitridpeak) zur Abschätzung der quantitativen Phasenzusammensetzung dieser Probe (Abschnitt 3.1.2).

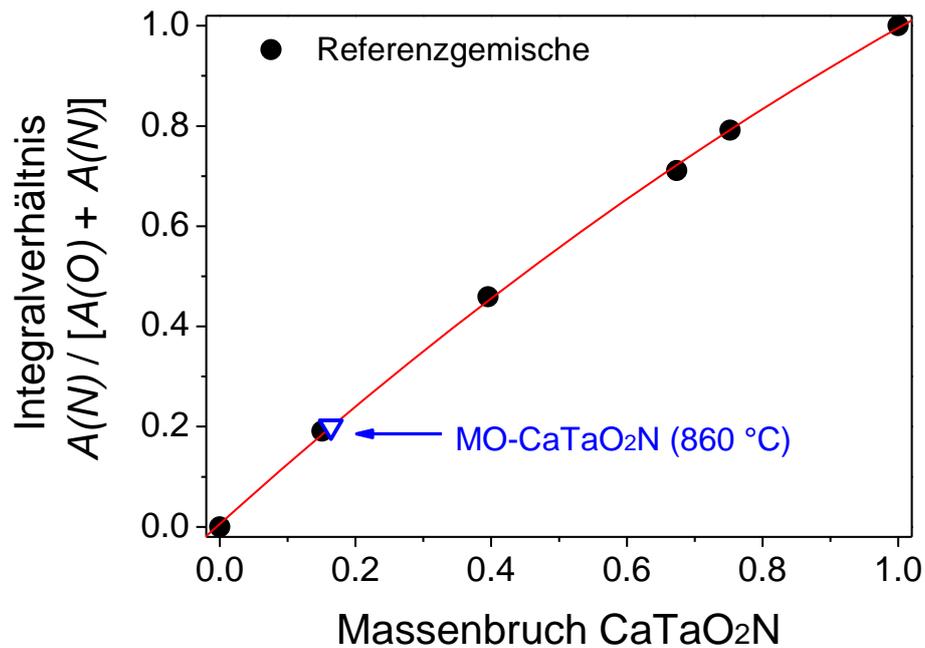


Abb. A5: Bestimmung der Phasenzusammensetzung der bei 860°C thermisch ammonolytisierten Probe $\text{MO-CaTaO}_2\text{N}$ durch Vergleich des Integralverhältnis $A(N)/[A(O)+A(N)]$ mit der Massenzusammensetzung definierter Gemische. $A(O)$: Integral Oxidreflex und $A(N)$: Integral Oxidnitridreflex. Ergebnis: $m(\text{Oxidnitrid})/m(\text{Oxid}) = 0,16/0,84$ (Abschnitt 3.1.2).

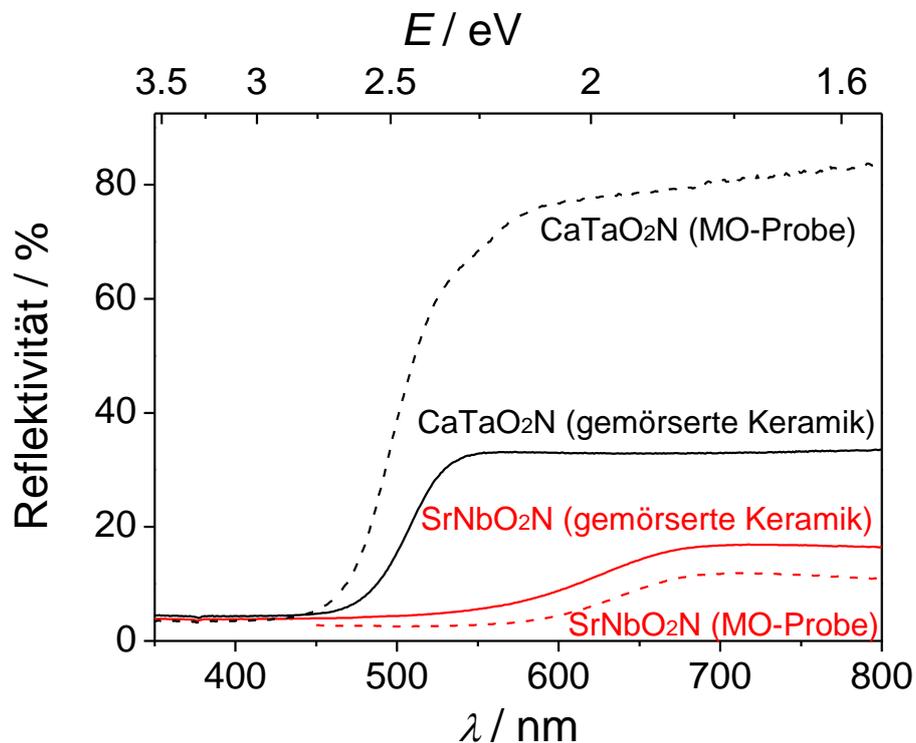


Abb. A6: Vergleich der Reflexionsspektren polykristalliner (MO-) und gemörselter keramischer CaTaO_2N - (schwarz) und SrNbO_2N (rot)-Proben (Abschnitt 3.4.2).

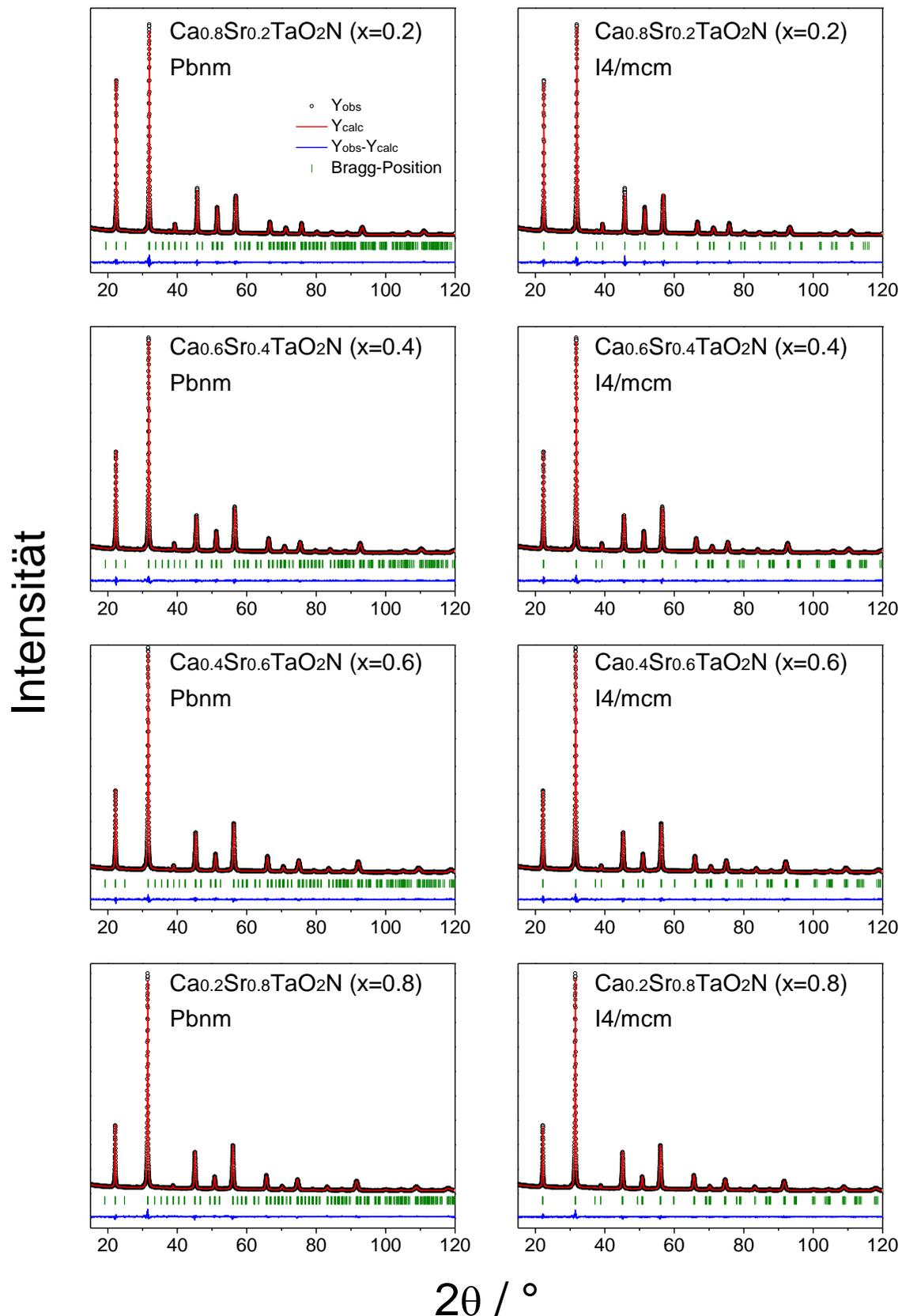


Abb. A7: Vergleich der Rietveld-Auftragungen oxidnitridischer Mischoxidproben der Substitutionsreihe $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$) im Winkelbereich $2\theta = 15 - 120^\circ$, jeweils verfeinert nach einem Strukturmodell unter Annahme orthorhombischer (links) und tetragonaler (rechts) Symmetrie. Zu jeder Auftragung ist neben der Summenformel der Verbindung auch die der jeweiligen Rietveld-Verfeinerung zugrundeliegende Raumgruppe aufgeführt (Abschnitt 3.2.5).

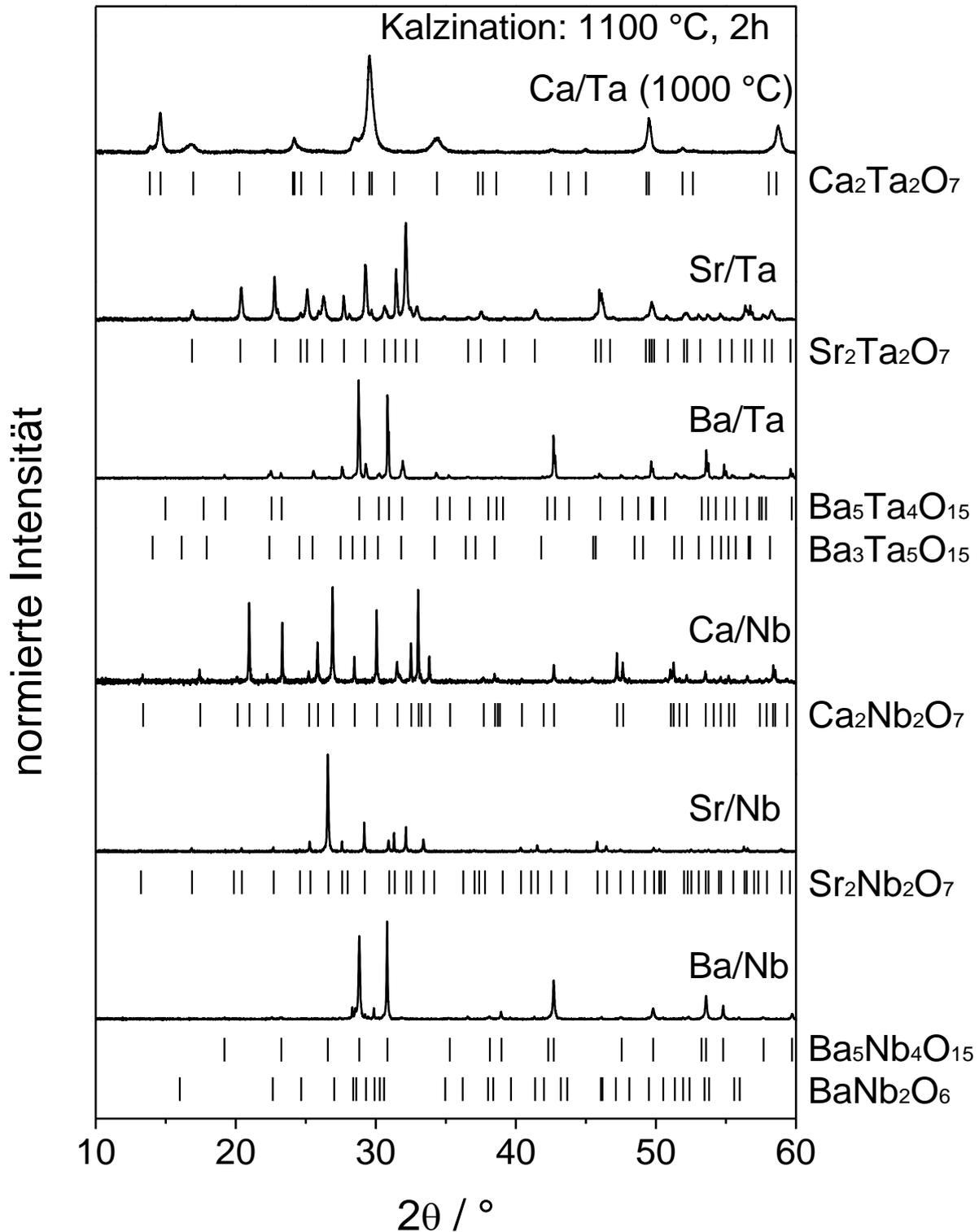


Abb. A8: Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener bei 1100 °C kalzinierter (A/B)-Hydrothermalprecursoren (Ca₂Ta₂O₇: 1000 °C) und Zuordnung der Reflexe zu den entsprechenden PDF-Referenzen 44-1008 (Ca₂Ta₂O₇), 30-1304 (Sr₂Ta₂O₇), 72-0631 (Ba₅Ta₄O₁₅), 83-0713 (Ba₃Ta₅O₁₅), 70-2006 (Ca₂Nb₂O₇), 52-0321 (Sr₂Nb₂O₇), 87-1247 (Ba₅Nb₄O₁₅), 14-0027 (BaNb₂O₆), Abschnitt 3.2.1.

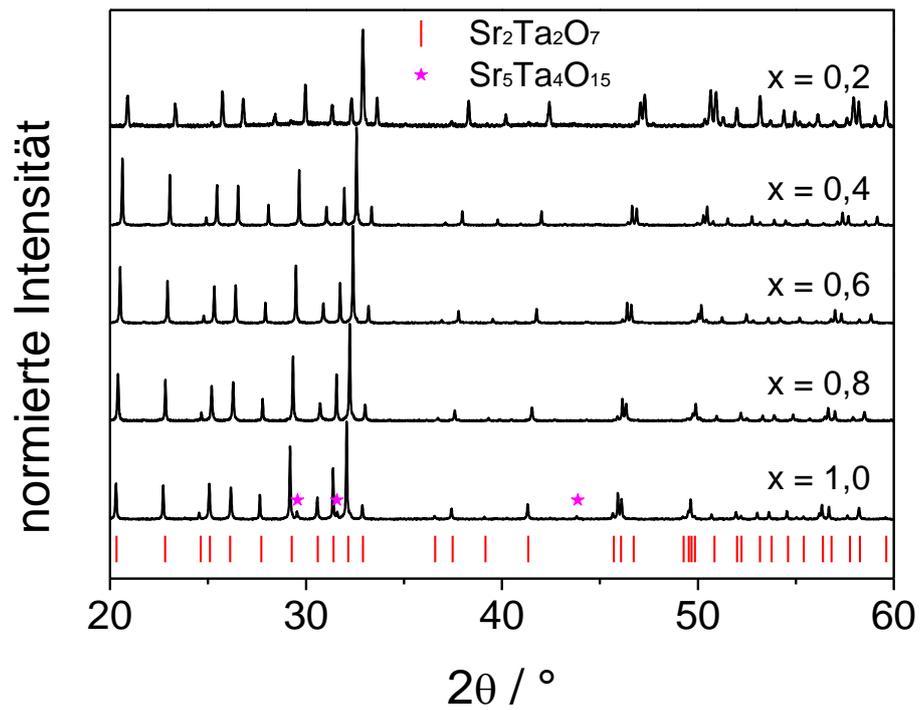


Abb. A9: Röntgenpulverdiffraktogramme der über Mischoxidsynthese hergestellten komplexen Oxide der Zusammensetzung $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($0,2 \geq x \geq 1$). PDF-Referenzen: 30-1304 ($\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), 54-1251 ($\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$) (Abschnitt 3.2.5).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich zunächst meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus für die Überlassung des sehr interessanten Themas, sein entgegengebrachtes Vertrauen sowie seine stete Hilfsbereitschaft, den vielfältigen Diskussionen, Anregungen und für seine Unterstützung während der gesamten Promotionszeit danken.

Dr. Thomas Müller, Dr. Roberto Köferstein und Dr. Lothar Jäger danke ich für die Einführung in verschiedene Messtechniken zu Beginn der Arbeit.

Ganz besonders möchte ich Robert Naumann, Jonas Jacobs, Rita Buravlev und Marcus Alig für ihre Zuarbeiten im Rahmen ihrer Master-, Vertiefungs-, Bachelor- und Staatsexamensarbeiten danken.

Den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt um Dieter Reese bin ich für die Ideen und Vorschläge sowie der Umsetzung zahlreicher Wünsche zu großem Dank verpflichtet.

Ein großer Dank für ihre Hilfestellungen und Unterstützung bei verschiedenen Problemen in der Anfangszeit, insbesondere am Computer, gebührt Till Walther, Stephan Kücken und Holger Krause.

Bei Dr. Hans Theo Langhammer bedanke ich mich für seine intensive Einführung in Details zur dielektrischen Spektroskopie sowie für seine Diskussionsbereitschaft, vielen hilfreichen Anregungen und für die Bereitstellung seines Fit-Programms für die Impedanzspektren.

Für die gute Zusammenarbeit im Labor 205 möchte ich mich noch einmal ganz herzlich bei Dr. Claudia Ehrhardt, Dr. Sandra Wickert, meinem Labornachbarn Norman Quandt und Jonas Jacobs bedanken.

Birgit Lindner und Christine Seidel danke ich für die BET-Messungen und ihre stete Hilfsbereitschaft auch bei handwerklichen Problemen.

Weiterhin bedanke ich mich bei:

Martin Breitenbach für seine Unterstützung bei so manchen mathematischen Fragestellungen.

Heidrun Felgner für die Hilfe bei administrativen Problemen.

Prof. Dr. Dietrich Hesse für die TEM-Untersuchungen.

Dr. Ulrich Straube für erste Impedanzmessungen und hilfreiche Diskussionen.

Frank Syrowatka für REM-Aufnahmen.

Der gesamten Arbeitsgruppe Festkörperchemie danke ich für das überaus tolle Arbeitsklima und für die Hilfsbereitschaft bei den vielen kleinen und größeren Problemen, die im Laufe der Zeit auftraten.

Einen ganz besonderen Dank gilt meinen Eltern, meinen beiden Geschwistern und meinen Großeltern für ihre großartige Unterstützung und ihr reges Interesse am Fortgang der Arbeit. Meinen Freunden danke ich für die abwechslungsreiche Zeit und die vielen Aktivitäten nebenher.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen hier nicht namentlich aufgeführten Personen, die auf verschiedenen Wegen einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Dem Leser dieser Arbeit danke ich für sein Interesse.

Lebenslauf

- 08.11.1988 geboren in Erfurt als zweiter Sohn von Dr. Matthias Oehler und Dr. Cornelia Oehler, geb. Herrmann
- 1995 – 1999 Besuch der Grundschule Straußfurt
- 1999 – 2003 Besuch des Staatlichen Gymnasiums „Albert Schweitzer“ Sömmerda
- 2003 – 2007 Besuch der Landesschule Pforta in Schulpforte
- 10/2005 –
07/2006 Betriebspraktikum in der DOW Olefinverbund GmbH Schkopau
„Untersuchungen zur Bestimmung des Ölgehaltes in SE-Kautschuken“
- 2007 Abitur
- 01.10.2007 –
24.08.2010 Bachelor-Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Bachelorarbeit: *„Wechselwirkungen einer polyphilen Substanz mit Lipidaggregaten“* am Institut für Chemie im AK Prof. Dr. A. Blume
- 01.10.2010 –
01.10.2012 Master-Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Masterarbeit: *„Photokatalytische Untersuchungen an Ta- und F-dotierten, stickstoffhaltigen Bariumtitanaten“* am Institut für Chemie im AK Prof. Dr. S. Ebbinghaus
- seit 12/2012 Doktorarbeit am Institut für Chemie im AK Prof. Dr. S. Ebbinghaus
Thema: *„Synthese, photokatalytische Eigenschaften und dielektrische Charakterisierung perowskitischer Oxidnitride“*
- seit 01.12.2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie

Publikationsliste

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- 1) F. Oehler, R. Naumann, R. Köferstein, D. Hesse and S. G. Ebbinghaus, Photocatalytic activity of CaTaO₂N obtained from a hydrothermally synthesized oxide precursor, *Mater. Res. Bull.* **2016**, *73*, 276-283.
- 2) F. Oehler and S. G. Ebbinghaus, Photocatalytic activity of CoO_x-loaded nano-crystalline perovskite oxynitrides ABO₂N (A = Ca, Sr, Ba, La; B = Nb, Ta), *Solid State Sci.* **2016**, *54*, 43-48.
- 3) F. Oehler, H. T. Langhammer and S. G. Ebbinghaus, Preparation and dielectric properties of dense CaTaO₂N and SrNbO₂N ceramics, *J. Solid State Chem.* **2016**. (in press)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.030>
- 4) A. E. Kramell, R. Kluge, F. Oehler, C.-H. Wunderlich and R. Csuk, A multi-analytical techniques based approach to study the colorful textile clothes and accessories from mummies of Eastern Central Asia, *eingereicht* in *J. Archaeological Sci.* **2016**.

Vorträge

- 1) F. Oehler, B.-D. Lechner, H. Ebert, C. Tschierske und A. Blume, Wechselwirkungen einer polyphilen Substanz mit Lipidaggregaten, 1. Mitteldeutsches Chemiker-Nachwuchstreffen, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **01.04.2011**.
- 2) F. Oehler und S. G. Ebbinghaus, Oxidnitrid-Perowskite, 12. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchstreffen (MANS-12), TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **11.09.2014**.

Posterpräsentationen

- 1) F. Oehler und S. G. Ebbinghaus, Oxidnitrid-Perowskite als Halbleitermaterialien, 14. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchstreffen (MANS-14), MLU Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **15.09.2016**.
- 2) J. Jacobs, F. Oehler und S. G. Ebbinghaus, Photokatalytisch aktive Oxidnitrid-Nanokristalle (MANS-14), MLU Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **15.09.2016**.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, sowie keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht wurden. Dies gilt auch für Abbildungen und Quellen aus dem Internet. Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurde an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht.

Halle (Saale), den 16. August 2016

Florian Oehler