

Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse - neue Methoden zur Herstellung  
von Metalloxiden und zur Modifizierung von BaTiO<sub>3</sub>

**Dissertation**

*zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplom-Chemiker Silvio Gablenz  
geb. am 25. November 1969 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. H.-P. Abicht
2. Prof. Dr. H. Langbein
3. Prof. Dr.-Ing. T. Hahn

Tag der Verteidigung: 29.03.2001

## Danksagung

*Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Anorganische Chemie des Fachbereiches Chemie der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg.*

*Meinen Betreuern, Herrn Prof. Dr. H. P. Abicht sowie Dr. D. Völtzke, danke ich recht herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, für deren Interesse am Fortgang der Arbeit und deren verständnisvolle Unterstützung.*

*Für wertvolle Hinweise und Anregungen sowie für die Durchführung der zahlreichen dilatometrischen, thermoanalytischen und Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen danke ich den Herren Dr. T. Müller, Dr. F. Vogt und Dr. P. Pollandt vom Institut für Anorganische Chemie bzw. Technische Chemie der MLU Halle-Wittenberg.*

*Für die Messungen der Photo-Elektromotorischen Kraft und der freundlichen Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse möchte ich mich bei den Herren Dr. G. Israel und Dr. F. W. Müller sowie bei Frau Dr. C. Damm vom Institut für Organische Chemie der MLU Halle-Wittenberg bedanken.*

*Für die umfangreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen danke den Herren Dr. J. Neumann-Zdralik, Dipl.-Phys. M. Roessel und Dipl.-Ing. H. Mühl vom Fachbereich Physik der MLU sowie den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik Halle Prof. Dr. J. Woltersdorf, Dr. E. Pippel und Dr. O. Lichtenberger.*

*Die Ergebnisse sind zum großen Teil Inhalt der Forschungstätigkeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 418, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert wird.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Bariumtitanat</b> .....	4
2.1	Struktur und Eigenschaften .....	4
2.1.1	Perowskitstruktur .....	4
2.1.2	Modifikationen.....	5
2.1.3	BaTiO <sub>3</sub> - ein dielektrisches und ferroelektrisches Material.....	6
2.1.4	PTCR-Effekt .....	9
2.2	Pulver-Herstellung .....	9
2.2.1	Misch-Oxid-Methode.....	10
2.2.2	Nasschemische Methoden.....	13
2.3	Sintern .....	15
2.3.1	Grundlegende Mechanismen.....	16
2.3.2	Pulverqualität und Sintereigenschaften.....	18
<b>3</b>	<b>Zielstellung</b> .....	20
<b>4</b>	<b>Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse</b> .....	22
4.1	Sprühtrocknung .....	22
4.1.1	Verfahrensprinzip.....	22
4.1.2	Aufbau der Apparatur - Sprühtrockner B-191 .....	24
4.2	Entwicklung der Methode der Sprühhydrolyse.....	26
4.2.1	Voruntersuchungen .....	26
4.2.1.1	<i>Untersuchungen zur Explosionsgefahr</i> .....	26
4.2.1.2	<i>Untersuchung des Sedimentationsverhalten von BaTiO<sub>3</sub> in Wasser und Propan-2-ol</i> .....	28
4.2.1.3	<i>Ermittlung der mittleren Tröpfchengröße</i> .....	29
4.2.2	Aufbau der Sprühhydrolyse-Apparatur .....	30
<b>5</b>	<b>Herstellung von Metalloxiden</b> .....	31
5.1	BaTiO <sub>3</sub> .....	31
5.1.1	Herstellung über core-shell-System TiO <sub>2</sub> /Ba(OH) <sub>2</sub> .....	31
5.1.1.1	<i>Präparation</i> .....	31
5.1.1.2	<i>Charakterisierung</i> .....	32
5.1.1.3	<i>BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus im core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-System</i> .....	36
5.1.2	Herstellung über core-shell-System TiO <sub>2</sub> /BaCO <sub>3</sub> .....	39
5.1.2.1	<i>Voruntersuchungen</i> .....	40
5.1.2.2	<i>Präparation</i> .....	41
5.1.2.3	<i>Charakterisierung</i> .....	43
5.1.2.4	<i>BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus im core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-System</i> .....	48
5.1.3	Sprühhydrolyse von Ba,Ti-Doppelalkoholat – eine alternative Methode.....	52
5.1.3.1	<i>Präparation</i> .....	53

5.1.3.2	<i>Eigenschaften als Keramikprecursor-Pulver</i> .....	53
5.1.3.3	<i>Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>-Zwischenphase und der BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus</i> .....	55
5.2	TiO <sub>2</sub> .....	60
5.2.1	Präparation .....	61
5.2.2	Charakterisierung und Eigenschaften.....	62
5.3	Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub> .....	64
5.3.1	Präparation .....	65
5.3.2	Charakterisierung und Eigenschaften.....	66
<b>6</b>	<b>Modifizierung von Bariumtitanat</b> .....	<b>68</b>
6.1	Beschichtung von BaTiO <sub>3</sub> mit PVA .....	68
6.2	Beschichtung von BaTiO <sub>3</sub> mit TiO <sub>2</sub> .....	69
6.2.1	Präparation .....	69
6.2.2	Charakterisierung .....	70
6.2.3	Eigenschaften .....	73
6.3	Beschichtung von BaTiO <sub>3</sub> mit Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub> .....	77
6.3.1	Präparation .....	77
6.3.2	Charakterisierung .....	77
6.3.3	Eigenschaften .....	81
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>Experimentelles</b> .....	<b>89</b>
8.1	Pulverpräparation .....	89
8.2	Analytik.....	92
<b>9</b>	<b>Symbole und Abkürzungen</b> .....	<b>97</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>99</b>

# 1 Einführung

Das in dieser Arbeit hinsichtlich der Variationen seines Herstellungsprozesses und Steuerung seiner Eigenschaften untersuchte Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) ist der großen Erzeugnis-kategorie der Keramiken (griech.: „*keramike*“ - *Töpferkunst* [1]) zuzuordnen. Gemäß HENNICKE [2] sind keramische Werkstoffe „anorganische, nicht metallische, in Wasser schwer lösliche und zu wenigstens 30 % kristalline Substanzen. In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigen-schaften durch spezifische Temperaturbehandlung“.

**Tab. 1** Abriss der industriellen Zeitgeschichte

Zeitalter	von - bis	Beispiele
Steinzeit	600.000 – 1800 v. Chr.	Töpferei
Bronze/Eisenzeit	ab 1800 v. Chr.	Waffen, Pflüge, Schmuck
Plastezeit	ab 1909	PVC, PE
„neue Steinzeit“	ab ca. 1950	Funktionskeramik

Ausgehend von dieser Definition zählt die Herstellung von Keramiken zu den ältesten industriellen Produktionstechniken der menschlichen Gesellschaft und wurde in Mesopotamien und Ägypten bereits während der jüngeren Steinzeit ab ca. 5000 v. Chr. bei der Herstellung gebrannter Gefäße angewandt. Die von den Urvätern der keramischen Industrie eher zufällig entdeckte Technologie erfuhr seither einen rasanten Entwicklungsschub. So waren keramische Schmelztiegel und Gießformen wichtige Utensilien für die Verarbeitung von Bronze, Messing und Eisen und somit Wegbereiter der metallurgischen Industrie. Im 17. und 18. Jahrhundert genoss die Keramik in Form von Porzellan eine dem Gold gleiche Wertschätzung.

Nach der Entwicklung der Polymerwerkstoffe und der Einleitung der „Plastezeit“ zu Beginn des 20. Jahrhunderts, spricht man seit ca. 1950 von einer Renaissance der Keramik und teilweise von einer neuen „Steinzeit“. Diese scheinbare Industrie-geschichtliche „Kehrtwende“ (Tab. 1) fußt auf neuen qualitativen Ansprüchen an keramische Werkstoffe und führte in den letzten Jahrzehnten zu einem rasanten Tempo in der technologischen Entwicklung und schließlich zur Einführung des Begriffs Hochleistungskeramik. PETZOW definiert den gegenwärtigen Stand folgendermaßen: „Hochtechnologie-Keramiken, oder wie sie auch genannt werden Hochleistungs- oder Ingenieurkeramiken, sind also kurz gesagt kompakte, nichtmetallische, anorganische Werkstoffe mit optimiertem Gefüge, die aus oxidischen Pulvern mit streng definierter Zusammensetzung und Teilchencharakteristik unter kontrollierten Bedingungen gewonnen werden.“ [3]

Ausgehend von der Werkstoffdefinition lässt sich das Stoffgebiet Keramik bezüglich der Eigenschaften in die zwei großen Gruppen konventionelle Keramik und Hochleistungskeramik unterteilen, wobei innerhalb der letztgenannten Kategorie zwischen Konstruktions- und Funktionskeramik unterschieden wird (Abb. 1).

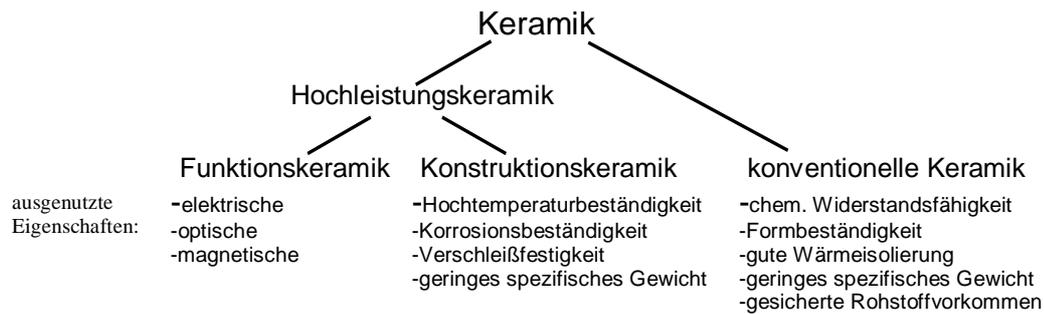


Abb. 1 Hauptanwendungsbereiche des Werkstoffs Keramik

Zu typischen Hochleistungskeramiken zählen unter anderen Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Siliziumcarbid ( $\text{SiC}$ ), Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ), Titanborid ( $\text{TiB}_2$ ) u. v. a. [4]. Die exzellenten mechanischen Eigenschaften bei extremen Bedingungen wie hoher Temperatur oder hoher Luftfeuchtigkeit prädestinieren diese Materialien zum Einsatz beim Bau von Schneidwerkzeugen, Lagern, Ventilen etc.

Neben den mechanischen und thermischen Eigenschaften zeichnen sich insbesondere die Funktionskeramiken durch herausragende elektrische, magnetische und optische Eigenschaften aus, die diese Materialien zu gefragten Werkstoffen für die Elektro- und Elektronikindustrie machen. Das Etablieren der stellenweise auch Elektrokeramik genannten Werkstoffpalette führte im Verlauf der letzten drei Dekaden zur Entwicklung eines weltweit 13-Milliarden \$/Jahr Umsatz starken Marktes, dessen Entwicklungspotenzial nach KEMPTER bei weitem noch nicht vollständig ausgeschöpft ist. „Die Größe dieses Potenzials selbst wird einerseits durch die qualitative und quantitative Dynamik des breiten Anwendungsmarktes begründet und andererseits durch umfangreiche Technologiefortschritte aufgezeigt.“ [5]

In Abb. 2 ist ein Überblick über Anwendungsbeispiele der Funktionskeramik mit einigen repräsentativen Stoffsystemen dargestellt.

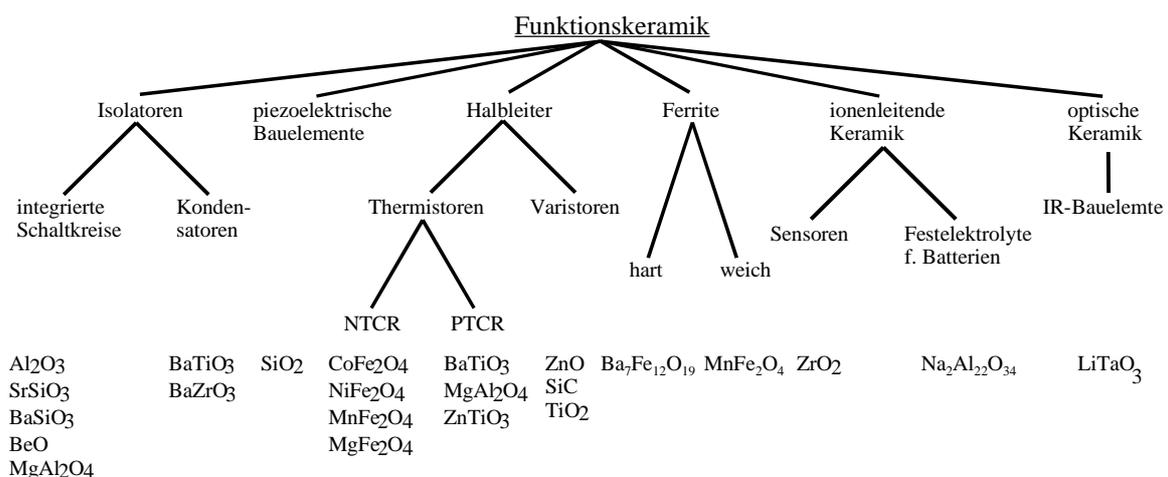


Abb. 2 Anwendungsgebiete von Funktionskeramik [6]

Als ein wichtiges neues, in Abb. 2 unerwähntes Anwendungsgebiet von Funktionskeramik sei die Supraleiter-Technik genannt. Als ein exemplarisches Material dient das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , welches sich hinsichtlich seiner Struktur in die Familie der Perowskite ein-

ordnen lässt.

Bariumtitanat ist eines der zahlreichen in Abb. 2 aufgeführten Keramiksyste-  
me. Es kann sowohl als Isolator als auch als Halbleiter eingesetzt werden und besitzt überdies piezo-  
elektrische Eigenschaften. 1946 entdeckte man, dass reines BaTiO<sub>3</sub> eine Dielektrizitätskon-  
stante aufweist ( $\epsilon = 1000-2000$ ), die um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer ist als die der  
bis dahin als am wirksamsten bekannten Dielektrika. Durch Dotierung mit Lanthanoiden  
erhält man halbleitende BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken, deren elektrischer Widerstand ein sprunghaf-  
tes Verhalten im Bereich der Curie-Temperatur,  $T_C$ , zeigt. Diese Eigenschaft bezeichnet  
man auch als PTCR-Effekt (engl.: „*positive temperature coefficient of resistivity*“). Die  
Entdeckung des PTCR-Effektes in halbleitenden BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken hatte einen rasanten  
Anstieg der Forschungsintensität auf diesem Gebiet besonders in Japan, den USA und  
Westeuropa zur Folge. Zahlreiche Weiterentwicklungen ermöglichten die Anwendung der-  
artig modifizierter BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken als Temperatursensoren, Überlastschutz, Verzöge-  
rungsglieder sowie Niveau- und Strömungssensoren [7, 8, 9, 10].

Im Zuge der „Verbesserung der Kommunikation zwischen Institutsforschung und industri-  
eller Entwicklung“, die von KEMPTER [5] als „kritischer Pfad für die Zukunft gesehen“  
wird, ist die Grundlagenforschung auch auf einem stofflich so engen Gebiet wie der Bari-  
umtitanat-Keramik eine Fortschritt bestimmende Größe. Die Eigenschaften des BaTiO<sub>3</sub> als  
keramisches Basismaterial werden in entscheidendem Maße von den Eigenschaften der  
BaTiO<sub>3</sub>-Ausgangspulver vorgeprägt. Sowohl die Entwicklung neuer Verfahren als auch  
detaillierte Kenntnisse über etablierte Methoden sind notwendige Ansatzpunkte bei der  
Verbesserung dieser Eigenschaften.

## 2 Bariumtitanat

Bariumtitanat zeichnet sich in reiner bzw. chemisch modifizierter Form durch außergewöhnliche elektrophysikalische Eigenschaften wie die Ferro- und Piezoelektrizität aus. Diese Eigenschaften werden im großen Maße durch die typische Kristallstruktur des BaTiO<sub>3</sub> determiniert. Diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollen im folgenden erläutert werden. Zudem lassen sich die Eigenschaften maßgeblich durch Variation des Herstellungsprozesses beeinflussen, der zwei wesentliche Teilschritte beinhaltet:

- i) Herstellung des BaTiO<sub>3</sub> Pulvers,
- ii) Überführung vom Pulver zum keramischen Körper – das Sintern.

Beide Punkte werden ebenso Gegenstand mechanistischer Betrachtungen.

### 2.1 Struktur und Eigenschaften

#### 2.1.1 Perowskitstruktur

Vom BaTiO<sub>3</sub> existieren 2 polymorphe Typen, der hexagonale Typ und der Perowskit. Die Perowskitstruktur tritt bei vielen ABO<sub>3</sub>-Oxiden (Summe der Ladungen A und B = 6) auf, bei denen eines der beiden Kationen eine dem O<sup>2-</sup> vergleichbare Größe aufweist, und das andere wesentlich kleiner ist ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 134 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Ti}^{4+}} = 68 \text{ pm}$  [11]). Die A- und O-Atome besetzen ein flächenzentriertes Untergitter, woraus sich die Bedingung ähnlich großer Atome als Stabilitätskriterium ablesen lässt.

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1)$$

Der in Gl. 1 definierte GOLDSCHMITT'sche Toleranzfaktor  $t_G$ , der die Abweichung von dieser Forderung angibt, kennzeichnet den Grad der Verzerrung des dann nicht mehr kubischen Gitters. Im Bereich  $t_G = 1 - 0,9$  kann die unverzerrte kubische Perowskitstruktur auftreten. Wird  $t_G$  kleiner als 0.8 treten andere Strukturen auf (Ilmenit - FeTiO<sub>3</sub>) [12].

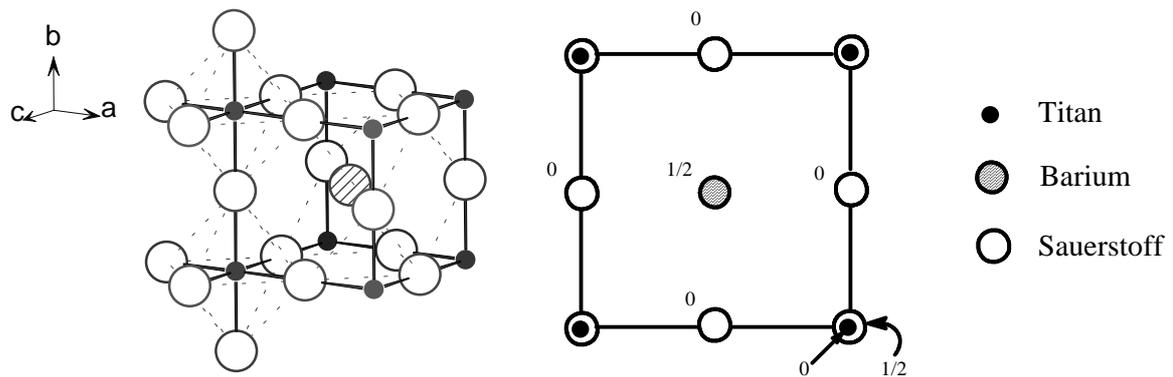


Abb. 3 Die Perowskitstruktur, schräge Projektion (*links*) bzw. Projektion parallel zur Zellkante (*rechts*)

In Abb. 3 (*links*) ist eine schräge Projektion der Koordinationssphäre kristallinen Bariumtitanats kubischer Modifikation dargestellt. Zusätzlich veranschaulicht Abb. 3 (*rechts*) durch Projektion der Elementarzelle entlang einer Achse die relativen Positionen der Atome. So sind die Titanatome an den Würfellecken (Koordinaten 0,0,0), die Bariumatome im Würfelzentrum (1/2,1/2,1/2) und die Sauerstoffatome auf den Kantenmitten (1/2,0,0;

0,1/2,0; 0,0,1/2) koordiniert. Aus der Darstellung der Koordinationssphäre im kubischen Bariumtitanat (Abb. 3, *links*) geht hervor, dass man sich diesen Strukturtyp auch als Gerüst eckenverknüpfter  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder vorstellen kann, in dem die Bariumatome die durch Sauerstoffatome zwölffach koordinierten Lücken besetzen. Dabei gehört jedes dieser Sauerstoffatome zu zwei Oktaedern, so dass eine lineare Ti-O-Ti-Anordnung entsteht. Auf diese Weise sind die Oktaeder über ihre Ecken zu Schichten und benachbarte Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

Einige hundert Oxide und Halogenide kristallisieren in der Perowskitstruktur. Die Oxide enthalten zwei Kationen, deren Oxidationsstufen in Summe sechs betragen. Daher sind eine Vielzahl von Kationen-Kombinationen möglich. Außer der oben beschriebenen kubischen Perowskitstruktur existieren eine Reihe enantiotroper Modifikationen mit tetragonalen, rhomboedrischer und monokliner Symmetrie. Diese niedrig symmetrischen Strukturen bilden sich beim Abkühlen der kubischen Hochtemperatur-Modifikationen. Ihr Strukturprinzip entspricht der kubischen Form. Das Oktaedergerüst ist jedoch leicht verdreht oder verzerrt, so dass eine niedrigere Symmetrie resultiert.

### 2.1.2 Modifikationen

Bariumtitanat tritt in 5 Modifikationen auf, von denen vier Vertreter Perowskitstruktur besitzen bzw. diesem Strukturtyp ähneln. Eine schematische Darstellung dieser Phasenübergänge zeigt Abb. 4 [13].

ideal kubisch	$\xrightarrow{120^\circ\text{C}}$	tetragonal	$\xrightarrow{15^\circ\text{C}}$	orthorhombisch	$\xrightarrow{-80^\circ\text{C}}$	rhomboedrisch
$a = b = c = 399,6\text{pm}$		$a = b = 399,8\text{pm}$ $c = 402\text{pm}$		$a = 401\text{pm}$ $b = 400,8\text{pm}$ $c = 397\text{pm}$		$a = b = c = 399,5\text{pm}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ $< 120^\circ$

Abb. 4 Die perowskitischen Modifikationen des  $\text{BaTiO}_3$

Die vier perowskitischen Modifikationen sind enantiotrop, das heißt ineinander überföhrbar. Ausgehend von der kubischen Form tritt bei Temperaturen unter  $120^\circ\text{C}$  ein Übergang in die tetragonale Modifikation auf. Obwohl die Änderungen der Gitterkonstanten und damit der Größe der Elementarzelle gering sind, spielen diese Modifikationswechsel eine bedeutende Rolle bei der Einstellung spezifischer Eigenschaften der  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik. Die drei Tieftemperatur-Perowskitstrukturen verfügen über ferroelektrische Eigenschaften.

Die fünfte Modifikation ist von hexagonalem Gittertyp. Charakteristisch für die Struktur des hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$  sind  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ -Einheiten, die in Form von flächenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern auftreten. Diese Modifikation entsteht unter Luftatmosphäre als Hochtemperaturmodifikation gemäß KIRBY und WECHSLER [14] erst bei  $1430^\circ\text{C}$ . Dabei wird der im Kristallgitter gebundene, zweifach negativ geladene Sauerstoff teilweise oxidiert. Es kommt zur Abgabe von elementarem Sauerstoff und Reduktion von Titan. Da das System bei Abkühlung wieder Sauerstoff aufnimmt und die reduzierten  $\text{Ti}^{3+}$ -Spezies zum  $\text{Ti}^{4+}$  reoxidieren, ist ein derartig induzierter Modifikationswechsel reversibel. Solche Redoxprozesse können auch mit Hilfe *externer* und *interner* Instrumentarien ablaufen.

Tempert man in *extern* vorgelegter reduzierender Atmosphäre (z. B. Wasserstoff) kommt

es bei wesentlich geringeren Temperaturen (ca. 1300 °C) zur Reduktion von  $\text{Ti}^{4+}$  zu  $\text{Ti}^{3+}$ . Diese, gegenüber dem Gesamtgitter elektrisch negativ geladenen Gitterplätze werden durch positiv geladene Sauerstofffehlstellen ausgeglichen. Modifiziert man das  $\text{BaTiO}_3$ -Gitter *intern* durch Einbau von Dotanten, kommt es je nach Größe zum Einbau auf Titan- oder Barium-Gitterplätze. Wirken die eingebauten Fremdionen als Elektronenakzeptoren (z. B.  $\text{Na}^+$  auf Ba- oder  $\text{Mn}^{2+}$  auf Ti-Plätzen), so lassen sich diese „elektrisch fremd“ besetzten Plätze durch Bildung von Sauerstofffehlstellen bzw. elementarem Sauerstoff ausgleichen.

### 2.1.3 $\text{BaTiO}_3$ - ein dielektrisches und ferroelektrisches Material

Unter dielektrischen Materialien versteht man elektrische Isolatoren, die eine hohe dielektrische Stärke besitzen. Das heißt, bei Anlegen hoher elektrischer Spannungen sollten sie sich weder zersetzen, noch sollten sie elektrisch leitend werden. Ein weiteres Kriterium für wirksame Dielektrika ist der geringe dielektrische Verlust. Darunter versteht man Verluste, die durch Umwandlung elektrischer Energie in Wärmeenergie zustande kommen. Das Anlegen einer Potenzialdifferenz an ein Dielektrikum führt zu einer Ladungspolarisation im Material, wobei eine größere Bewegung der Ionen oder Elektronen nicht auftreten sollte. Nach Entfernung der Potenzialdifferenz verschwindet die Polarisation, worin sich der Unterschied zu ferroelektrischen Materialien äußert, bei denen eine Restpolarisation erhalten bleibt. Die in Abb. 5 gezeigte Anordnung macht die Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften möglich.

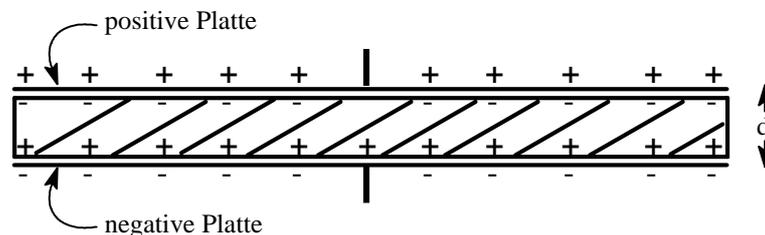


Abb. 5 Dielektrisches Material zwischen den Platten eines Parallelplattenkondensator

Die Anordnung besteht aus zwei planparallelen, elektrisch leitfähigen Platten, deren Abstand  $d$  verglichen mit der Größe der Plattenflächen  $A$  klein sein sollte. Liegt als Dielektrikum zwischen den Platten Vakuum an, so definiert sich die elektrische Kapazität  $C_0$  wie folgt:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

Da  $\varepsilon_0$  (Dielektrizitätskonstante des Vakuums =  $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ) konstant ist, hängt die Kapazität nur vom Abstand  $d$  und von der Fläche  $A$  der Platten ab. Legt man zwischen den Platten eine Potenzialdifferenz  $U$  an, so wird die Ladungsmenge  $Q_0$  gespeichert:

$$Q_0 = C_0 U \quad (3)$$

Liegt zwischen den Kondensatorplatten eine dielektrische Substanz an, dann erhöht sich bei gleich großer Spannung die gespeicherte Ladung auf  $Q_1$ , womit die Kondensatorkapazität auf  $C_1$  steigt. Die relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  ist Ausdruck und ihr Wert Maß für das Vermögen eines Stoffes, elektrische Ladung zu speichern. Es besteht folgender Zu-

sammenhang:

$$\varepsilon_r = \frac{C_1}{C_0} \quad (4)$$

Die Größe von  $\varepsilon_r$  ist vom Grad der Polarisation und der Ladungsverschiebung abhängig und beträgt für Luft etwa 1. Für ferroelektrische Materialien, wie BaTiO<sub>3</sub>, liegt  $\varepsilon_r$  im Bereich zwischen  $10^3$  und  $10^4$ .

Ferroelektrische Materialien unterscheiden sich von „normalen“ Dielektrika:

- a) durch ihre extrem hohen Dielektrizitätskonstanten,
- b) durch die Möglichkeit, eine induzierte elektrische Polarisation beizubehalten, nachdem die elektrische Spannung entfernt wurde.

Wird die Potenzialdifferenz, die an einer dielektrischen Substanz anliegt, vergrößert, so resultiert daraus eine Erhöhung der induzierten Polarisation  $P$  oder der gespeicherten Ladung  $Q$ . Diese einfache Beziehung lässt sich auf ferroelektrische Materialien nicht anwenden. Es ergibt sich vielmehr ein weitaus komplizierteres Verhalten. Wie aus der in Abb. 6 dargestellten Hysterese-Schleife hervorgeht, ist das Polarisationsverhalten keineswegs reversibel.

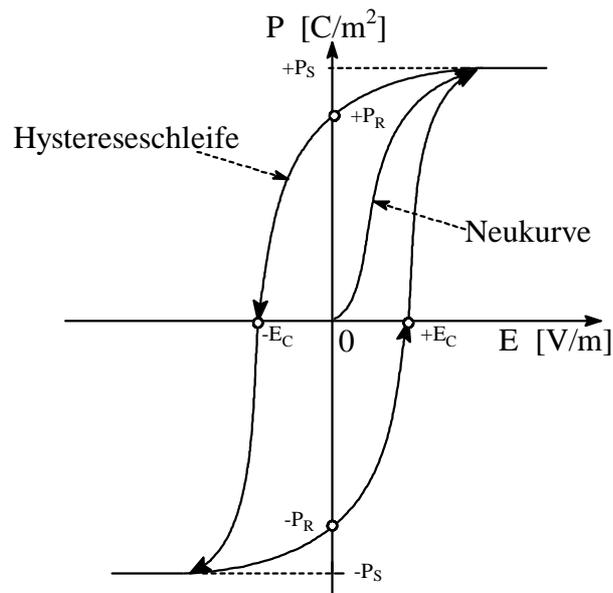


Abb. 6 Hysterese-Schleife eines ferroelektrischen Stoffes

Erhöht man die Spannung an einem solchen dielektrischen Material, so erfährt die Polarisation ab einem bestimmten Potenzial keine Veränderung mehr. Die sogenannte Sättigungspolarisation  $P_S$  ist erreicht. Für BaTiO<sub>3</sub> beträgt dieser Wert bei Raumtemperatur ( $0,26 \text{ Cm}^{-2}$ ) [15]. Verringert man die Feldstärke,  $E$ , auf den Wert null, so verbleibt eine Rest- bzw. remanente Polarisation  $P_R$ . Um die Polarisation auf null zu reduzieren, muß ein Gegenfeld, das Zwangs- oder Koerzitivfeld  $E_C$ , angelegt werden.

Für die Strukturen ferroelektrischer Materialien ist es typisch, dass sie Kationen enthalten ( $\text{Ti}^{4+}$  im BaTiO<sub>3</sub>), denen ihre relative Größe eine gewisse Verschiebbarkeit gegenüber dem anionischen Gitter erlaubt.

In der idealen kubischen Perowskitstruktur ist Bariumtitanat oberhalb  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Die

Struktur besitzt kein äußeres Dipolmoment, da die Ladungen symmetrisch angeordnet sind. Das Material verhält sich wie ein „normales“ Dielektrikum mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante. Unterhalb 120 °C treten strukturelle Verzerrungen auf. Auf Grund der Auslenkung der Titan-Ionen in Richtung eines der sechs, den  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder bildenden Sauerstoffionen (Abb. 7), kommt es zur spontanen Polarisation.

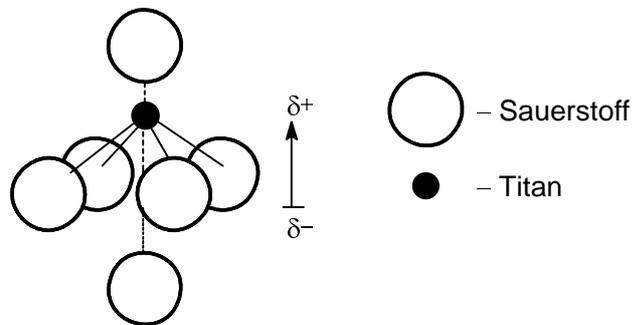


Abb. 7 Spontane Polarisation eines  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder

In bei Raumtemperatur ferroelektrischem (tetragonalem)  $\text{BaTiO}_3$  sind die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder stets polarisiert. Ein von außen angelegtes elektrisches Feld führt lediglich zur Ausrichtung der einzelnen Dipole. Die Ausrichtung erfolgt derart, dass sich die Dipole benachbarter  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder parallel zueinander orientieren, woraus sogenannte Domänenstrukturen resultieren. Die Domänen haben variable Ausmaße, sind im allgemeinen jedoch relativ groß (1000 bis 10000 pm im Durchmesser). Innerhalb der Domänen haben die polarisierten Dipole eine einheitliche kristallographische Richtung. Die Gesamtpolarisation eines ferroelektrischen Materials ergibt sich aus dem resultierenden Vektor der einzelnen Polarisationsdomänen.

Der ferroelektrische Zustand ist im allgemeinen ein Tieftemperaturzustand, da bei höheren Temperaturen und somit zunehmender thermischer Bewegung die gemeinsame Verschiebung benachbarter Oktaeder aufgebrochen werden kann, und so die Domänenstruktur zerstört wird. Die Temperatur, bei der dieser Effekt auftritt, wird ferroelektrische Curietemperatur,  $T_C$ , genannt. Oberhalb dieser Temperatur ist das Material paraelektrisch. Hohe Dielektrizitätskonstanten treten auch oberhalb  $T_C$  auf, jedoch ist ohne Anlegen des äußeren elektrischen Feldes keine remanente Polarisation zu beobachten. Oberhalb  $T_C$  ist  $\epsilon_r$  durch das CURIE-WEISS-Gesetz erklärt.

Das Vorhandensein einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe ist Voraussetzung für spontane Polarisation. Dies ist für Bariumtitanat unterhalb  $T_C$  der Fall. Viele Oxide mit verzerrter, nicht kubischer „Perowskitstruktur“ tendieren zu derartigen Ordnungs/Umordnungs-Phasenübergängen. Jedoch sind nicht alle auf Perowskitstruktur basierende Stoffe ferroelektrisch. So zeigt  $\text{CaTiO}_3$ , die dem Strukturtyp Perowskit namensgebende Substanz, keine derartigen Effekte. Dies ist auf die Ionenradien der beteiligten Elemente zurückzuführen. Die durch das  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 134 \text{ pm}$ ;  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$ ) gebildete Elementarzelle des  $\text{BaTiO}_3$  beinhaltet längere Ti-O-Bindungen als die des  $\text{CaTiO}_3$ . Dies ermöglicht den  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen, sich in den  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern „freier“ zu bewegen und erklärt die bevorzugte verzerrte, nicht kubische Struktur des  $\text{BaTiO}_3$  unterhalb  $T_C$ .

### 2.1.4 PTCR-Effekt

Der PTCR-Effekt, der auch Kaltleitereffekt genannt wird, folgt der allgemein anerkannten HEYWANG-schen Theorie [16]. Diese Theorie wurde von DANIELS und WERNICKE [17] weiterentwickelt.

Bariumtitanat ist im reinen Zustand ein elektrischer Isolator mit einer Bandlücke von ca. 2.9 eV. Diese Energiebarriere zwischen Valenz- und Leitungsband ist gemäß DANIELS und WERNICKE so groß, dass es zu keinem Elektronenfluss bzw. zu keinem elektrischen Leitvermögen bei Raumtemperatur kommen kann. Dotiert man  $\text{BaTiO}_3$  mit Elektronendonatoren, z. B.  $\text{La}^{3+}$ , so ist schon bei Raumtemperatur die isolierende Eigenschaft aufgehoben. Lanthan, dessen Ionenradius im dreiwertigen Zustand um ca. 30 pm kleiner ist als der des zweiwertigen Bariums ( $r_{\text{La}^{3+}}=102\text{pm}$ ;  $r_{\text{Ba}^{2+}}=134\text{pm}$ ), wird in die Bariumtitanat-Struktur eingebaut und besetzt  $\text{Ba}^{2+}$ -Plätze. Dabei liegen die Energieniveaus des Lanthan dicht unterhalb des Leitungsbandes (Abb. 8). Der Nomenklatur in Abb. 8 wurde die KRÖGER-VINK Notation [18] zu Grunde gelegt.

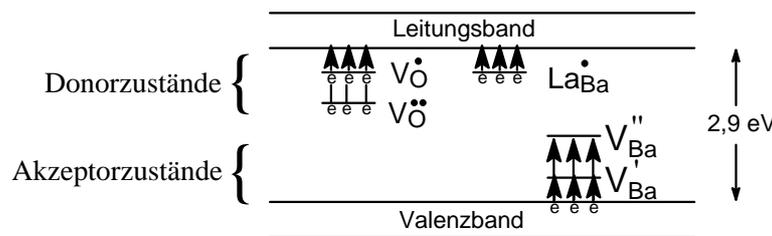


Abb. 8 Bändermodell für Lanthan dotierte Bariumtitanat-Keramik

Während des Sinterns bilden sich Barium-Fehlstellen, die als Akzeptoren wirken und an den Korngrenzen lokalisiert sind. Im Inneren des Korns liegt eine n-leitende Keramik vor, während die Korngrenzen p-leitend sind. Die durch das Lanthan eingebrachten Leitungselektronen aus dem Inneren des Korns werden durch die Akzeptor-Zustände in den Korngrenzen-nahen Bereichen „weggefangen“. Es bildet sich eine Sperrschicht aus, die zu hohen elektrischen Widerständen in der Keramik führt. Dieser Zustand tritt jedoch nur bei Temperaturen über 120 °C ein. Bei tieferen Temperaturen bewirkt die eintretende spontane Polarisierung im keramischen Material eine teilweise Kompensation der Akzeptorzustände, so dass Leitungselektronen die Korngrenzen überwinden können und geringe elektrische Widerstände gewährleisten (Halbleitung).

## 2.2 Pulver-Herstellung

Es existiert eine Fülle unterschiedlicher Präparationsmethoden, um Pulver als Ausgangsmaterial für die Fertigung von Keramiken auf Basis von  $\text{BaTiO}_3$  herzustellen. Im wesentlichen unterscheidet man zwischen der klassischen Misch-Oxid-Methode und nasschemischen Verfahren. Wie im folgenden zu sehen sein wird, haben alle erwähnten Methoden Vor- und Nachteile. Das adäquate Anpassen der qualitativen Bedürfnisse der zu synthetisierenden Pulver bzw. Keramiken an die verschiedenen Methoden erweist sich als Schlüs-

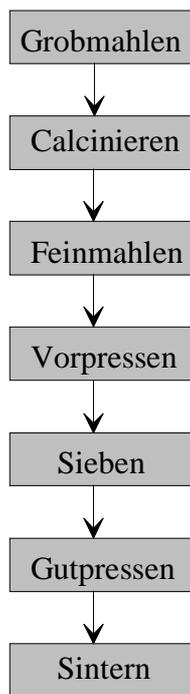
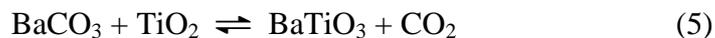
sel für die Herstellung qualitativ hochwertiger Produkte. Um dieser Forderung gerecht zu werden, sind detaillierte Kenntnisse über die Wirkungsweise der einzelnen Verfahren notwendig.

### 2.2.1 Misch-Oxid-Methode

Die Synthese von Bariumtitanat-Pulvern als Vorstufe für die Fertigung von PTCR-Funktionskeramiken im großtechnischen Maßstab erfolgt auch heute noch nach der konventionellen Misch-Oxid-Methode [19]. In Abb. 9 ist der Verlauf einer solchen Prozedur schematisch dargestellt.

Nach einem als „Grobmahlen“ bezeichneten Schritt, während dem das Ausgangsgemenge bestehend aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Wasser als Suspensionsmittel definierte Zeit vermischt, zerkleinert und folglich durch Erhöhung der Oberfläche aktiviert wird, folgt das sogenannte „Calcinieren“. Darunter versteht man ganz allgemein „das Erhitzen fester Materialien bis zu einem bestimmten Zersetzungsgrad“ [20]. Exemplarisch sei das einige Jahrhunderte lang in der Baustoffindustrie angewandte Verfahren des Kalkbrennens [21] genannt. Im konkreten Fall, dem Calcinieren des  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Gemenges, geht der Zersetzungsprozess

des  $\text{BaCO}_3$  mit der Bildung von festen  $\text{BaTiO}_3$  und gasförmigen Kohlendioxid einher (Gl. 5). Um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, sollten Calcinationstemperaturen von ca. 1100 – 1200 °C eingestellt werden.



Das entstandene  $\text{BaTiO}_3$ -Pulver besteht aus sehr grobkörnigen, bis zu 100  $\mu\text{m}$  großen Teilchenagglomeraten. Im Zuge des sogenannten „Feinmahls“ wird das Pulver in Wasser suspendiert und in mit Mahlkörpern (z. B. Achatkugeln, PVC-ummantelte Stahlkugeln u. a.) gefüllten Trommeln bewegt. Dies führt zum mechanischen Bruch der Agglomerate. Nach Trocknung wird das Pulver auf eine Dichte „vorgepresst“, die ca. 40 % der theoretischen Dichte einkristallinen  $\text{BaTiO}_3$  entspricht. Nachdem diese, meist großen, quaderförmigen Presslinge über Siebsätze homogen granuliert wurden, produziert man durch das sogenannte „Gutpressen“ Pressformlinge, die eine relative Dichte von ca. 50 – 55 % besitzen. Anschließend kann das Sintern erfolgen.

Abb. 9 Misch-Oxid-Methode

Die Barium/Titan-Stöchiometrie im Bariumtitanat ist ein wichtiger qualitativer Parameter, dessen präzises Einstellen aus vielerlei Gründen

(siehe Kap. 2.3) von großer Bedeutung ist. Trotz einer Vielzahl alternativer Präparationsmethoden bietet die Misch-Oxid-Methode die wohl effektivste Plattform, um diesen Parameter gezielt zu steuern. So ist es bei genauer Kenntnis der qualitativen Beschaffenheit der Ausgangsstoffe möglich, sehr unkompliziert die gewünschte Barium/Titan-Stöchiometrie durch entsprechend genaues Einwiegen der Ausgangsstoffe einzustellen. Probleme, wie die nahezu empirische Vorgabe der Stöchiometrie bei den unten beschriebenen nasschemischen Methoden, werden hier nicht beobachtet.

Um die Eigenschaften der via Misch-Oxid-Methode hergestellten Pulver und der daraus gefertigten Keramiken besser steuern und in ihren Ursachen und Folgen besser verstehen zu können, sind fundierte Kenntnisse über den Bildungsmechanismus während des „Calcinierens“ notwendig. Seit Beginn der 80-er Jahre liegen eine Reihe von Publikationen vor, die sich intensiv mit dieser Thematik beschäftigten. BEAUGER et al. [22, 23] studierten die Vorgänge an zu Tabletten verpressten Bariumcarbonat- und Titandioxid-Schichten. Die an diesen planaren Modellprecursoren durchgeführten Untersuchungen zur Genese von BaTiO<sub>3</sub> wurden zu Beginn der 90-er Jahre von NIEPCE und THOMAS [24] hinsichtlich der mechanistischen Befunde und praktischen Konsequenzen präzisiert. In deren Arbeit wurde ein mechanistisches Modell aufgestellt, das als Ausgangssituation ein vollständig von BaCO<sub>3</sub>-Spezies umgebenes TiO<sub>2</sub>-Teilchen vorsah (Abb. 10). MUTIN und NIEPCE [25] gingen bei ihren lediglich theoretischen Betrachtungen zur Bariumtitanat-Genese aus BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> ebenfalls von einer kugelförmigen, modellhaften Umhüllung (engl.: „shell“) von Bariumcarbonat um einen Titandioxid-Kern (engl.: „core“) aus und stützten ihre Überlegungen auf die in [22, 23] publizierte, an parallelen Schichten durchgeführten Untersuchungen. Gemäß den gleichlautenden Ergebnissen in [22-25] gestaltet sich der BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus im core-shell-strukturiertem System

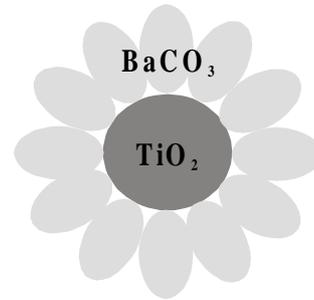


Abb. 10 BaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-System gemäß NIEPCE u. THOMAS

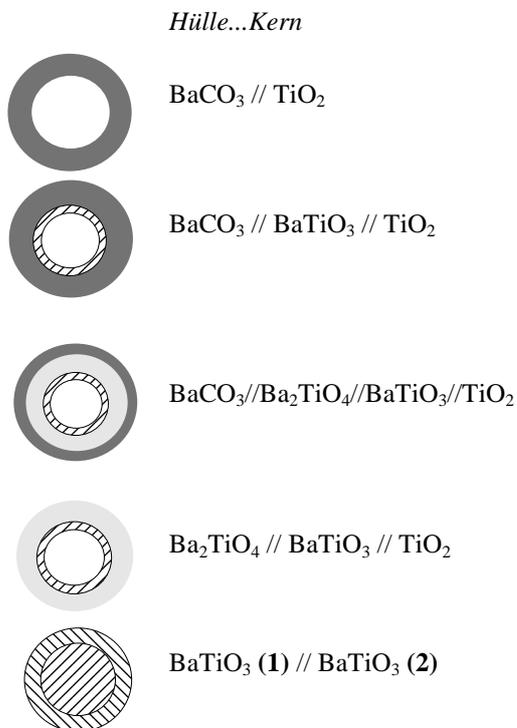


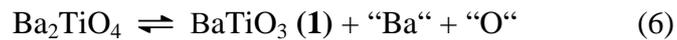
Abb. 11 BaTiO<sub>3</sub>-Genese gemäß BEAUGER, NIEPCE und MUTIN [22 - 25]

TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub> wie folgt (Abb. 11):

Zunächst bildet sich an der Grenzfläche TiO<sub>2</sub> und BaCO<sub>3</sub> eine dünne BaTiO<sub>3</sub>-Schicht aus. Diese wird durch Diffusion von Barium- und Sauerstoff-Ionen in das TiO<sub>2</sub>-Kern-Material hervorgerufen. Es entstehen Defekte, die ab einer kritischen Konzentration den Kollaps der TiO<sub>2</sub>-Struktur bewirken und die BaTiO<sub>3</sub>-Bildung initiieren. Das Lösen von Barium-Ionen lässt sich durch Besetzung von interstitiellen Plätzen im TiO<sub>2</sub> erklären. Während der BaTiO<sub>3</sub>-Bildung entstehen zwei neue Grenzflächen. Einerseits zwischen BaCO<sub>3</sub> und BaTiO<sub>3</sub>, andererseits zwischen BaTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>. Sobald kein Kontakt zwischen BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> mehr herrscht, müssen sich andere Barium-Diffusionswege einstellen. An der neu formierten Grenzfläche BaCO<sub>3</sub>//BaTiO<sub>3</sub> entsteht im nächsten Intervall eine relativ breite Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-Schicht, die bezüglich ihrer Dimension solange Bestand hat, wie unverbrauchtes

Bariumcarbonat in den äußeren Bereichen der core-shell-Struktur existiert. Im weiteren Verlauf müssen sich das im Kern verbliebene TiO<sub>2</sub> und das von der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach

innen abgegrenzte  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  durch zwei Reaktionsfolgen zum  $\text{BaTiO}_3$  umsetzen (Gl. 6-7).



Lt. SUYAMA et al. [26] verlaufen beide Reaktionen topotaktisch. Das heißt, es entstehen Bariumtitanat-Spezies, „deren Kristallorientierungen im Zusammenhang mit denen im jeweiligen Ausgangsmaterial“ [27] stehen. Entsprechend unterschiedlich sollten die morphologischen und kristallinen Eigenschaften der äußeren und inneren  $\text{BaTiO}_3$ -Bereiche sein.

Ein zusätzlicher Effekt, der die Bildung einer solchen, in Abb.11 dargestellten core-shell-Struktur untermauert, resultiert aus den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Sauerstoff- und Bariumspezies in Bariumtitanat. Demnach führt der um 3 bis 4 Zehnerpotenzen größere Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs [28, 29] zur Bildung von Bariumtitanat mit Sauerstofffehlstellen in der Hülle,  $\text{BaTiO}_{3-x}$ , und im Kern zu Bariumtitanat mit Bariumfehlstellen,  $\text{BaTiO}_{3+x}$ . Folglich sollte sich die Hülle wie ein n-Leiter und der Kern wie ein p-Leiter verhalten. Die Bariumspezies der äußeren  $\text{BaCO}_3$ -Schicht müssen vor der Reaktion mit  $\text{TiO}_2$  zunächst die gebildete  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht überwinden. Diese Überlegungen sind nur dann schlüssig, wenn man alleinig von Barium und Sauerstoff als diffundierende Spezies ausgeht. Die Beobachtungen und theoretischen Schlussfolgerungen sind aus thermodynamischer Sicht prinzipiell schlüssig. Jedoch ist unübersehbar, dass die experimentelle Vorgabe von BEAUGER und die theoretischen Nachbetrachtungen von MUTIN und NIEPCE im Widerspruch zueinander stehen.

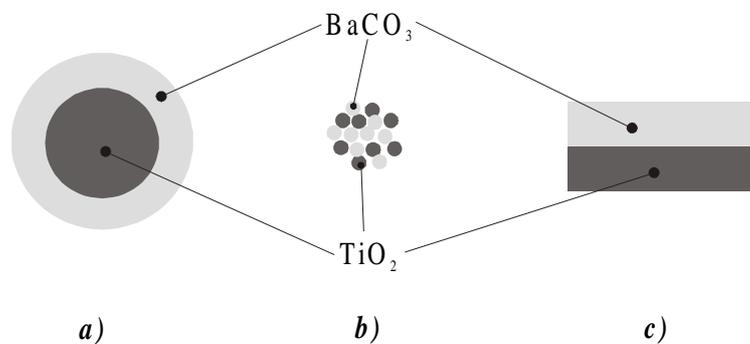


Abb. 12  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -System als core-shell-Struktur (a), als loses Gemenge (b) und als planare Schichtstruktur (c)

Wie oben erwähnt, untersuchte BEAUGER den Reaktionsmechanismus der Festkörperreaktion zwischen  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  an einem planaren Schichtsystem (Abb. 12 c) während MUTIN und NIEPCE diese experimentellen Befunde ohne Korrektur auf eine core-shell-Struktur applizierten (Abb. 12 a). Fraglich ist die Zulässigkeit dieser Übertragung. Es existieren bisher keinerlei experimentelle Daten für eine derartige Querverbindung. Hauptgrund hierfür war bis dato offensichtlich der Mangel an geeigneten Präparationsmethoden bzw. -strategien, um eine adäquate Modellsubstanz im Sinne der in Abb. 12 a dargestellten core-shell-Struktur herzustellen.

BONDIOLI et al. [30] untersuchten die  $\text{BaTiO}_3$ -Genese in situ mit Hilfe der Hochtemperatur Röntgen Pulver Diffraktometrie. Im Zuge dieser analytischen Methode war es den

Autoren möglich, die Probe im Prozess der  $\text{BaTiO}_3$  Bildung zu untersuchen. Die Pulver wurden aus nassgemahlene  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  gefertigt. Im Zuge dieser, der klassischen Misch-Oxid-Methode entsprechenden Prozedur liegen während des Calcinierens lose Gemenge (Abb. 12 b) von  $\text{BaCO}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Partikeln vor. Die aus den Messungen gezogenen Schlussfolgerungen entsprechen den Ergebnissen in [22 – 25] (Abb. 11), nach denen lediglich  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{BaTi}_2\text{O}_4$  entstehen. Bei genauer Betrachtung der Röntgendiffraktogramme werden jedoch einige Peaks erkennbar, die sich nicht dem  $\text{BaTiO}_3$  oder dem  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  zuordnen lassen und möglicherweise auf die Entstehung von Bariumpolytitanaten ( $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$  mit  $x < y$ ) hindeuten.

Zusammenfassend betrachtend ergeben sich folgende Fragen:

- i) Ist es möglich, core-shell-Strukturen gemäß Abb. 12 a zu präparieren?
- ii) Hängt der Mechanismus der  $\text{BaTiO}_3$ -Genese von der Art des  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Systems (Abb. 12 a-c) ab, oder lässt er sich verallgemeinern?
- iii) Gibt es unter den gegebenen Bedingungen Hinweise auf die Entstehung intermediärer Bariumpolytitanat-Phasen bei der  $\text{BaTiO}_3$ -Genese im System  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ ?

Mit Hilfe spezieller Beschichtungstechniken und einer neu entwickelten Methode zur sprühhydrolytischen Präparation von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln definierter Morphologie soll es gelingen, ein core-shell-strukturiertes  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Modell-Gemenge zu präparieren und den Bariumtitanat-Bildungsmechanismus näher zu untersuchen.

### 2.2.2 Nasschemische Methoden

Wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, bedient sich die klassische Misch-Oxid-Methode verschiedener Misch- und Mahlvorgänge, vorzugsweise im wässrigen Medium, und anschließender thermisch aktivierter Festkörperreaktion zwischen Bariumcarbonat und Titandioxid. Insbesondere hohe Korngrößen, verursacht durch einen unvollkommenen Misch- und Mahlvorgang, sowie das Herauslösen von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen aus oberflächennahen Schichten während des Feinmahls in Wasser, beschleunigten in nicht geringem Maße die Entwicklung nasschemischer SyntheseprozEDUREN. So wurden in den letzten 3 bis 4 Dekaden spezielle Sol-Gel-Verfahren [31, 32], ausgewählte Fällungstechniken [33, 34], hydrothermale Methoden [35] und die Herstellung sowie thermische Zersetzung von komplexen Precursoren [36, 37] als Methoden zur  $\text{BaTiO}_3$ -Synthese etabliert (Abb. 13).

Die Pechini-Methode [32] führt über polymere Vorstufen zu  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvern. Dabei werden die gelösten Barium-, Titan- und Sauerstoffspezies in einer polymeren Matrix geliert bzw. fixiert und folglich quasi-atomar verteilt. Das nach Ausheizen der organischen Reste verbleibende Pulver zeichnet sich durch Teilchen mit sehr kleinem mittleren Durchmesser ( $\approx 30$  nm) bei relativ engem Größenspektrum aus.

Das hydrothermale Synthetisieren von Festkörpern fand erstmals 1845 durch SCHAFFHÄUPTL [38] bei der Herstellung von Quarzkristallen Anwendung. Dabei wurden feine  $\text{SiO}_2$ -Teilchen bei hohem Druck und hoher Temperatur in einem Autoklaven behandelt. Prinzipiell unterscheidet sich die hydrothermale Synthese von  $\text{BaTiO}_3$  von der historischen nur dadurch, dass die Barium- und Titansourcen in gelöster Form vorliegen. Es wird im Autoklaven bei ca. 120 bis 130 °C und Drücken zwischen 5 – 50 bar gearbeitet. Die durch hydrothermale Kristallisation entstandenen Pulver zeichnen sich durch geringe Teilchengrößen aus. Als nachteilig erweist sich der nur ungenügende Umsatzgrad und die Ab-

weichung von der gewünschten Ba/Ti-Stöchiometrie im Endprodukt. Um stöchiometrisches BaTiO<sub>3</sub> zu synthetisieren, muss die Bariumsource im Überschuss vorgelegt werden. Das genaue Einstellen der Barium- und Titan-Ausgangskonzentrationen lässt sich nicht selten lediglich empirisch bewerkstelligen.

Die Anwendung von Fällungstechniken gewährleistet die Synthese von kleinen Teilchen mit engem Größenspektrum. Die Synthese ist bei Raumtemperatur durchführbar. Das Prinzip der Fällungstechnik besteht im allgemeinen darin, die unterschiedlichen Metallatome als unlösliche Feststoffe auszufällen. Meist werden Mischungen aus Barium- und Titanalkoholaten mit Wasser versetzt und so in schwer lösliche Hydroxide oder Carbonate überführt. Die Hydrolyse der Alkoholate sollte schnell und simultan erfolgen. Um eine quasi-atomare Verteilung zu erreichen, müssen die eingesetzten Alkoholate über die gleiche Hydrolyseempfindlichkeit verfügen. Diese Voraussetzung ist insbesondere bei Barium- und Titanalkoholaten nicht zwingend gegeben, so dass sich im entstandenen Niederschlag heterogene Bereiche mit Barium- bzw. Titananreicherungen bilden können. Ein Zeit- und Energie-aufwendiges nachträgliches mechanisches Homogenisieren ist notwendig.

Die Oxalat-Methode ist eines der wichtigsten Precursor-Verfahren zur Herstellung eines stöchiometrischen BaTiO<sub>3</sub>. Dabei wird in einem ersten Schritt aus Titan-tetrachlorid, Wasser und Oxalsäure Titanyloxalat gebildet, das im zweiten Schritt mit einer wässrigen Bariumchlorid-Lösung versetzt wird. Das ausgefallene Bariumtitanyloxalat kann bei vergleichsweise geringen Temperaturen von 500 – 600 °C zum BaTiO<sub>3</sub> calciniert werden. Die so hergestellten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver zeichnen sich bei Einhaltung definierter Synthesebedingungen einerseits durch eine exakte Ba/Ti-Stöchiometrie aus. Andererseits führen schwer kontrollierbare Agglomerationsvorgänge zur Bildung von großen BaTiO<sub>3</sub>-Teilchen (bis zu 400 µm) mit inhomogener Größenverteilung.

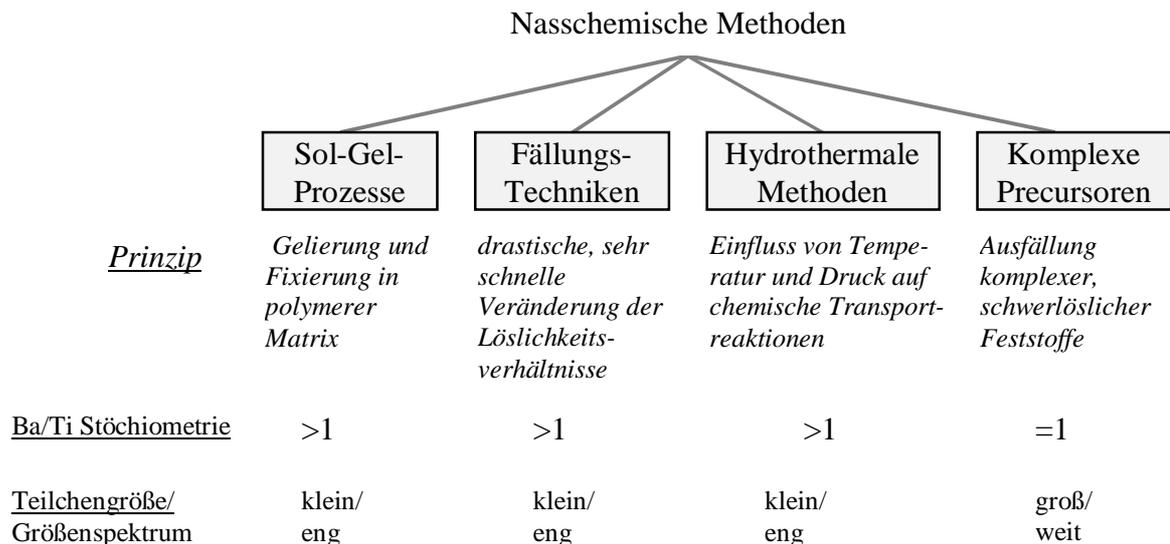


Abb. 13 Moderne nasschemische Methoden für die Synthese von BaTiO<sub>3</sub>-Pulvern

Fasst man die nasschemischen Methoden bezüglich ihrer Vorteile zusammen, so erweist sich in allen Fällen als positiv, die Barium- und Titanatome in einer quasi-atomaren Verteilung vorlegen zu können. Qualitative Unterschiede finden sich jedoch bei der Einstellung der Ba/Ti-Stöchiometrie, der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung in den

finalen BaTiO<sub>3</sub>-Pulvern (Abb. 13). Während die hydrothermale, Sol-Gel- und Fällungsmethode kleine Teilchen produziert, zeichnen sich die aus komplexen Precursoren gefertigten Pulver häufig durch starke Agglomeration aus. Andererseits lässt sich bei letztgenannter Methode die gewünschte Ba/Ti-Stöchiometrie problemlos einstellen. Ein Charakteristikum, das von den anderen Methoden nicht erfüllt wird.

Ein zentrales Problem, das bei allen Methoden mit metallorganischen Ausgangsverbindungen auftritt, ist die Bildung von intermediären, mehr oder weniger stabilen Zwischenverbindungen. Den oben erwähnten Verfahren ist gemeinsam, dass im Zuge der Thermolyse im Temperaturbereich zwischen 500 und 600 °C ein Zwischenprodukt zu beobachten ist, das kontrovers diskutiert wird. Es liegen vergleichbare Röntgen-Pulverdiffraktogramme vor, und die Bruttozusammensetzung wird mit Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> angegeben. Diese Barium-Titan-Carbonatoxid genannte Zwischenphase scheint demnach bei Nutzung organischer Precursoren als Schlüsselkomponente auf dem Wege zum BaTiO<sub>3</sub> zu fungieren. Die Existenz einer solchen Carbonatoxid-Zwischenphase wurde erstmals von GOPALAKRISHNAMURTHY et al. [36] bei Untersuchungen zur Thermolyse von Bariumtitanoxalat erwähnt. In Auswertung thermogravimetrischer Messungen konnten die Autoren die Bildung einer metastabilen Phase der Bruttozusammensetzung Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> postulieren. Das diffuse Röntgen-Pulverdiffraktogramm ließ sich keiner bekannten Substanz zuordnen. VASYL'KIV et al. [37] bezweifeln die Existenz der Barium-Titan-Carbonatoxid-Phase und beschreiben sie als eine Mischung aus feinst verteiltem TiO<sub>2</sub>, BaO und BaCO<sub>3</sub>. Während HENNINGS et al. [39] diese Zwischenphase als ein Gemisch aus feinst verteiltem BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> diskutieren, ordnen KUMAR et al. [40] das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Phase Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> zu. CHO [41] schlussfolgerte aus Ergebnissen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, dass es sich nicht um eine Carbonatoxidphase, sondern um ein durch Ti<sup>3+</sup>-Ionen stabilisiertes hexagonales BaTiO<sub>3</sub> handelt. Die jüngste, von TSAY et al. [42] publizierte Arbeit zu diesem Thema beschreibt die Phase als eine Struktur von BaTiO<sub>3</sub> mit eingelagerten Carbonat-Ionen. LEITE et al. [43] fanden während der Synthese von SrTiO<sub>3</sub> nach der Pechini-Methode Hinweise auf die Existenz einer dem Barium-Titan-Carbonatoxid adäquaten Zwischenphase der Bruttozusammensetzung Sr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>. Auch in diesem Fall ließ sich ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm beobachten, das sich keiner bekannten kristallinen Phase zuordnen ließ.

Ziel war es, eine Syntheseroute zu entwickeln, die sowohl die oben genannten Probleme der Agglomeration löst als auch das exakte Einstellen der Ba/Ti-Stöchiometrie im finalen BaTiO<sub>3</sub>-Pulver gewährt. Eine zusätzliche Aufgabenstellung bestand darin, Untersuchungen zur Existenz der kontrovers diskutierten Carbonatoxid-Zwischenphase als Schlüsselverbindung während der BaTiO<sub>3</sub>-Genese aus organischen Precursoren durchzuführen.

### 2.3 Sintern

Die dielektrischen Eigenschaften der Substanz Bariumtitanat werden im technischen Maßstab erst dann wirksam nutzbar, wenn das Material in kompakter polykristalliner Form und Bauteil-Dimensionen vorliegt. Das Überführen vom Pulvergemenge zum kompakten Festkörper gewährleistet das sogenannte „Sintern“. Unter dem Begriff „Sintern“ versteht man eine „Wärmebehandlung, bei der aus losen, nur durch physikalische Anziehungskräfte ge-

bundenen Einzelteilchen ein zusammenhängender Festkörper entsteht“ [44]. Die treibende Kraft rekrutiert sich aus der Minimierung der Oberflächenenergie. Im folgenden werden die zwei grundlegenden Sintermechanismen diskutiert: das *Festphasensintern* und das *Flüssigphasensintern*.

### 2.3.1 Grundlegende Mechanismen

Der Sinterprozess eines formgepressten Pulvers (sog. „Grünling“) lässt sich im Zuge des *Festphasensinterns* in drei Stufen einteilen:

- frühes Sinterstadium,
- mittleres Sinterstadium,
- spätes Sinterstadium.

Im *frühen* Sinterstadium bilden sich zwischen den Partikeln Feststoffbrücken als Hälse aus, wodurch aus schwach gebundenen Pulverpackungen Partikel-Netzwerke entstehen. Von den sechs von ASHBY [45] definierten möglichen Material-Transportvorgängen tragen nur die Korngrenzen- und Volumendiffusion zur Schrumpfung (Verringerung des Abstandes der Partikelschwerpunkte) bei. Der mit der Verbreiterung der Hälse einhergehende Verlust der Ausgangsgeometrie führt zu einer Schrumpfung von maximal 5 %.

Im *mittleren* Sinterstadium erfolgt der Hauptteil des Abbaus der Porosität. Man muss hierbei zwei verschiedene Arten von Poren unterscheiden:

- i) Intra-Agglomerat-Poren: kleine Poren in durch Adhäsionskräfte gebildeten Agglomeraten,
- ii) Inter-Agglomerat-Poren: Gasräume zwischen den Agglomeraten.

Poren sind außerdem durch ihre Größe und ihre Koordinationszahl (Zahl der sich berührenden Körner um eine Pore) charakterisiert. Porenschrumpfung und Kornwachstum greifen in diesem Sinterstadium ineinander. Es ist bei Keramikdichten zwischen 85-95 % der theoretischen Dichte des Materials abgeschlossen.

Während des dritten (*späten*) Stadiums dominiert Diffusion entlang der Korngrenzen und durch das Volumen. Poreneliminierung liefert nur noch einen geringen Beitrag zur Energieminimierung. Feinkörnige Gefüge und hohe Dichten können durch große Porenmobilität erreicht werden, wobei Transport der in den Poren eingeschlossenen Gase an die Atmosphäre erfolgt. Poren auf den Korngrenzschichten behindern das Kornwachstum, da sie von den Korngrenzen mitgeschleppt werden. Wenn die Korngrenzenmobilität die Porenmobilität übersteigt, kommt es zum Einschluss der Poren innerhalb der Körner. Erfolgt der Prozess der Porenablösung von den Korngrenzen nicht gleichmäßig, bilden sich Körner mit unterschiedlicher Form und Größe. Da die Krümmungen der Kornoberflächen wesentlich geringer sind als die der Partikel aus den ersten beiden Sinterstadien, hat sich der Flächenabbau als treibende Kraft im späten Sinterstadium verringert.

Wenn das Pulvermaterial zur Herstellung von keramischen Kondensatormaterial genutzt werden soll, so muss sich die Keramik durch ein feinkörniges, homogenes Gefüge auszeichnen. Zur Umsetzung dieser Anforderung nutzt man die Möglichkeit des *Flüssigphasensinterns* bei niedrigen Temperaturen. Hierzu werden Additive zugesetzt, die in der Lage sind, allein bzw. mit dem Matrixmaterial niedrig schmelzende Flüssigphasen zu bilden. Insbesondere die Verdichtung der Pulverpresskörper wird durch Zusatz bestimmter Additive stark beschleunigt. Diese auch Sekundärphasen genannten Stoffe unterstützen, durch Herabsetzung der Partikelreibung und Schwächung der Feststoffbrücken, die Verdichtung

im ersten Sinterstadium. Das zweite Sinterstadium ist erreicht, wenn eine weitere Dichtesteigerung nur noch durch Löseprozesse in den Kontaktpunkten und Abscheidung an freiliegenden, nicht druckbelasteten Flächen erfolgen kann. Dazu ist eine Mindestlöslichkeit der festen in der flüssigen Phase notwendig. Nach KINGERY [46] ist die höhere Löslichkeit der festen Phase an den druckbelasteten Stellen und die dadurch hervorgerufene Formanpassung der Teilchen eine grundlegende Triebkraft während des finalen Stadiums beim Flüssigphasensintern, wobei als Transportmechanismus im wesentlichen lediglich die Diffusion in der Schmelze in Frage kommt.

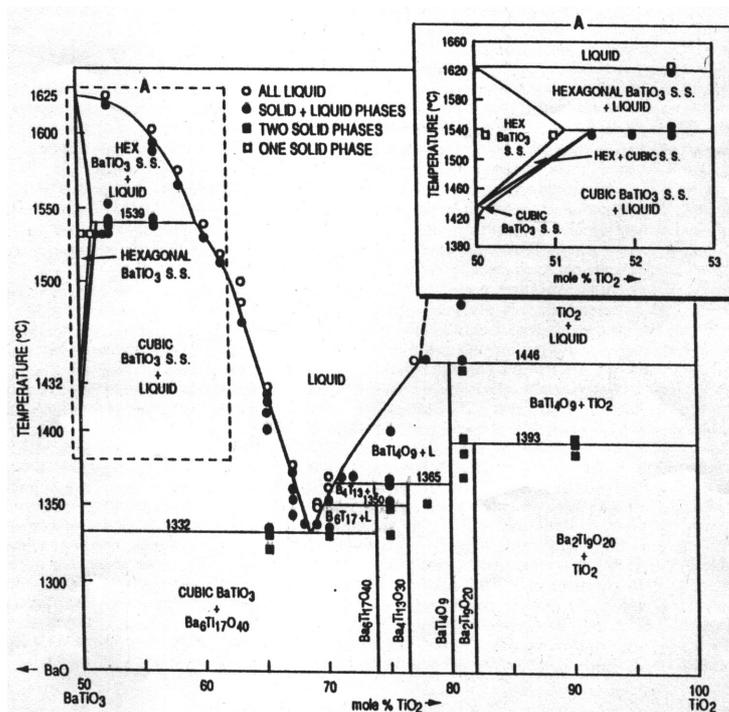


Abb. 14 Ausschnitt aus dem BaO-TiO<sub>2</sub> Gleichgewichts-Phasendiagramm, nach KIRBY und WECHSLER [14]

Eine häufig angewandte Methode, um in Bariumtitanat-Pulvern Flüssigphase zu erzeugen, besteht darin, dem Pulver ein Gemisch aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> beizumengen. Dies führt zur Bildung eines bei 1240 °C schmelzenden Eutektikums. Die Zugabe von TiO<sub>2</sub> ist ebenfalls eine seit langer Zeit angewandte Methode, um das Flüssigphasen-Sintern zu initiieren. Die Löslichkeit von TiO<sub>2</sub> in BaTiO<sub>3</sub> wurde von SHARMA [47] bei 1400 °C mit ca. 100 ppm ermittelt und ist somit relativ gering. Die Bildung von Titan-reichen Bariumtitanat-Phasen ist folglich sehr wahrscheinlich. Von Interesse ist dabei die niedrigst schmelzende Phase. Seit ca. vier Jahrzehnten wird das Phasendiagramm TiO<sub>2</sub>/BaO auch in diesem Zusammenhang untersucht. Der ungebrochene Wissensdrang auf diesem außerordentlich speziellen und engen Gebiet macht deutlich, dass ein komplettes, lückenloses Phasendiagramm im gesamten Konzentrations- und Temperaturbereich bis heute nicht existiert. Die ersten umfassenden Untersuchungen wurden 1955 von RASE und ROY publiziert [48]. Demnach besteht die niedrigst schmelzende eutektische Phase aus 68 Atom-% TiO<sub>2</sub> bzw. 32 Atom-% BaO und tritt bei 1317 °C auf. NEGAS [49] und O'BRIAN [50] bestimmten für das Eutektikum der oben angegebenen Zusammensetzung die Schmelztemperatur 1312 °C. Als beteiligte Phasen wurden BaTiO<sub>3</sub> und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> determiniert. Die aktuell-

sten Untersuchungen zum Problem Bariumtitanat und Titandioxid stammen von KIRBY und WECHSLER [14]. Danach schmilzt das eutektische Gemisch  $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  bei  $1332\text{ }^\circ\text{C}$  (Abb. 14). CHOI und KIM [51] beobachteten in Bariumtitanaten mit Titanüberschuss ( $[\text{Ti}]/[\text{Ba}] = 1.005$ ; hergestellt nach der Misch-Oxid-Methode) während des Sinterns ausgeprägtes Kornwachstum bei ca.  $1320\text{ }^\circ\text{C}$ . Sie schlussfolgerten daraus, dass die eutektische Schmelzphase  $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  ursächlich für das Flüssigphasen-induzierte Kornwachstum in  $\text{BaTiO}_3$  mit Titanüberschuss verantwortlich ist.

### 2.3.2 Pulverqualität und Sinter Eigenschaften

Die Sinterung der Bariumtitanat-Keramiken unterliegt einer Vielzahl variierbarer Einflussfaktoren. Neben der Qualität des Ausgangspulvers seien weitere wichtige Kriterien hier nur stichpunktartig angeführt:

- *Dotierung und Sinteradditive*
- *Sinteratmosphäre*
- *Sintertemperatur und Sinterdauer*

Der Einfluss der qualitativen Eigenschaften des zu sinternden Ausgangspulvers ist im folgenden am Beispiel eines während der klassischen Misch-Oxid-Methode (Kap. 2.2.1) auftretenden Phänomens beschrieben.

Das nach Calcination entstandene Bariumtitanat-Pulver besteht aus bis zu  $100\text{ }\mu\text{m}$  großen Agglomeraten, die in einem sehr breiten Größenspektrum vorliegen. Um diese Pulver zu brauchbaren Presslingen verarbeiten zu können, müssen sich die Pulverteilchen durch homogene, Agglomerat-freie Strukturen auszeichnen. Im Zuge der oben beschriebenen Misch-Oxid-Methode gelingt dies, indem die calcinierten Pulver einem Mahlvorgang in destilliertem Wasser (sog. „Feinmahlen“) unterzogen werden. Wie von ADAIR et al. [52] erstmals und von ABICHT et al. [53, 54] im Detail beschrieben, kommt es während dieses Mahlvorganges zum Herauslösen von Bariumionen. Untersuchungen zur Löslichkeit von anorganischen Bariumverbindungen in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Propan-2-ol [55] zeigten, dass derartige Bariumspezies eine verschwindend geringe Löslichkeit in reinen organischen Lösungsmitteln aufweisen. VÖLTZKE et al. [56] und GABLENZ [57] führten vergleichende Untersuchungen an Bariumtitanat-Pulvern und -Keramiken durch, die sich lediglich dadurch unterschieden, dass in einem Fall destilliertes Wasser und im anderen Falle Propan-2-ol als Mahlflüssigkeit eingesetzt wurde. Die Präparations-Methode entsprach der oben dargestellten klassischen Misch-Oxid-Methode.

Nutzt man Wasser als Mahlflüssigkeit, kommt es zum oberflächlichen Herauslösen von Bariumionen aus dem Perowskit-Gitter. Dies führt neben der Veränderung der Bruttozusammensetzung im Bariumtitanat auch zu morphologischen Modifikationen (Abb. 15). Der Aufbau der gelaugten  $\text{BaTiO}_3$ -Partikel ist durch eine core-shell-Struktur gekennzeichnet. Sie besteht von außen nach innen aus einer 2-5 nm dicken amorphen  $\text{TiO}_x$ -Schicht ( $x = 2-3$ ), der sich eine 5-10 nm dicke Gradientenschicht (hinsichtlich des molaren  $[\text{Ba}]/[\text{Ti}]$ -Verhältnisses) anschließt. Untersucht man das Verdichtungsverhalten der zu Grünlingen verpressten Pulver während des Sinterns mittels Dilatometrie, so lässt sich das Maximum der Verdichtungsrate bei ca.  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  beobachten.

Nutzt man Propan-2-ol als Mahlmedium, lassen sich derartige Laugungseffekte nicht beobachten. Die Bruttozusammensetzung bleibt entsprechend der Einwaage konstant. Maximale Schrumpfungsgeschwindigkeit wird bei Temperaturen um  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet.

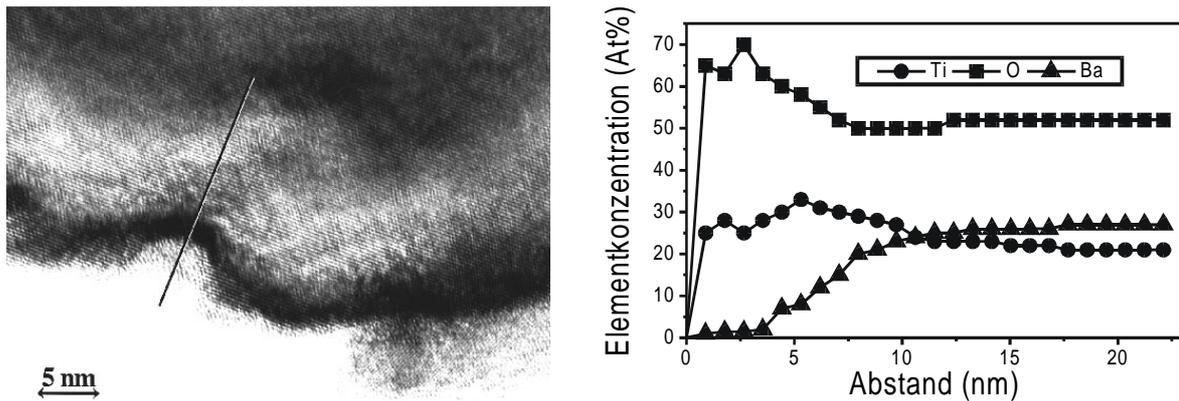


Abb. 15 HREM-Aufnahme und Elementkonzentration (entlang der Linie, ermittelt aus EELS-Daten) im oberflächennahen Bereich eines in Wasser gelaugten  $\text{BaTiO}_3$ -Partikels [53]

Das Auftragen einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf  $\text{BaTiO}_3$ -Partikeloberflächen kann, im Gegensatz zur eliminierenden Modifizierung durch Laugung, als additive Modifizierung bezeichnet werden. Die Herausforderung bestand darin, eine geeignete Methode zu finden, gezielt derartige Oberflächen-modifizierte Schichten zu kreieren, um über ein Instrumentarium für die Nachahmung einer durch Laugung in Wasser entstandenen amorphisierten Titan-reichen Schicht zu verfügen. Durch Beschichtung von  $\text{BaTiO}_3$ -Pulverteilchen mit einem präformierten  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Precursor, sollte die Frage geklärt werden, ob und auf welche Weise das  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  zur Verdichtung und zum Kornwachstum der Keramik und damit zum Sinterprozess beiträgt.

Zusätzlich sollten die isoliert hergestellten  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  Precursor hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht werden.

### 3 Zielstellung

Die oben erwähnten Probleme und Ideen zusammenfassend ist in Abb. 16 bzw. Tab. 2 ein schematischer Überblick dargestellt, der diese Arbeit thematisch in vier einander überlappende Teile untergliedert.

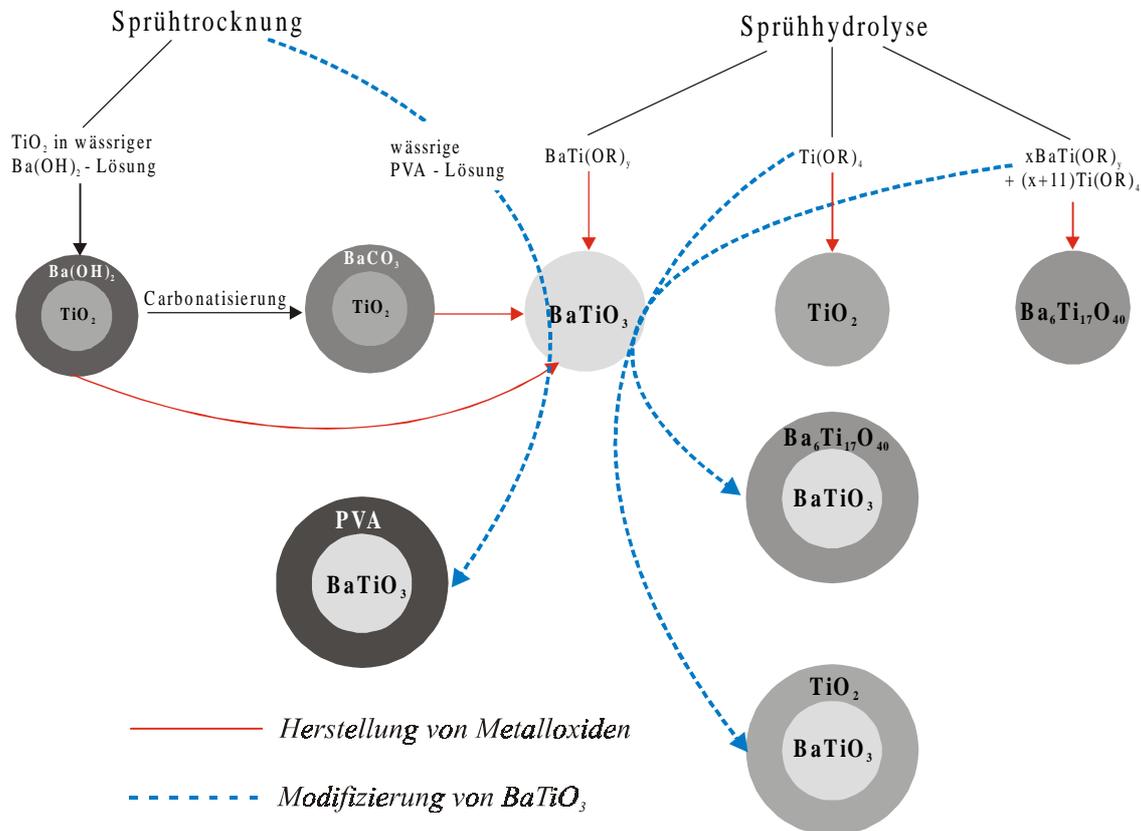


Abb. 16 Schematischer Blick über die Zielstellungen der Arbeit

Die beiden *vertikalen* Themenbereiche markieren die angewandten, grundlegenden Technologien: Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse. Diese Methoden werden bezüglich ihrer Funktionsprinzipien und Querverbindungen (Kap. 4) beschrieben. Zusätzlich wird in Kap. 5.1.2 eine neue Methode zur Carbonatisierung vorgestellt.

Die beiden *horizontalen* Themenbereiche markieren die Anwendungen der beschriebenen Technologien. Zum einen werden Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse zur Herstellung von ausgewählten Metalloxiden und zum anderen zur Modifizierung von BaTiO<sub>3</sub> genutzt. Sämtliche hier hergestellten Metalloxide stehen miteinander in engem Zusammenhang. Auf Grund ihrer interessanten Eigenschaften werden sie sowohl getrennt voneinander als auch im thematischen Zusammenhang mit BaTiO<sub>3</sub> untersucht. So werden die Eigenschaften der hier sprühhydrolytisch hergestellten Oxide TiO<sub>2</sub> und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> sowohl separat als auch im Hinblick auf deren Einsatz als Beschichtungssubstanzen auf BaTiO<sub>3</sub> hinterfragt. Die Herstellung von BaTiO<sub>3</sub> wird durch Schaffung geeigneter core-shell-strukturierter Precursoren und mit Hilfe der Sprühhydrolyse einer metallorganischen Substanz realisiert. Zum einen war die Untersuchung der Eignung des Pulvers als Keramikprecursor von Interesse. Zum anderen konnten durch Schaffung von bis dato nur theoretisch vorliegenden

Modellsubstanzen sowohl Fragen zur BaTiO<sub>3</sub>-Genese im System TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> bzw. TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub> als auch Fragen zur BaTiO<sub>3</sub>-Genese in metallorganischen Precursoren beantwortet werden. Eine elegante Möglichkeit, BaTiO<sub>3</sub> oberflächlich zu modifizieren und für den Pressvorgang zu aktivieren, bot das Beschichten mit Polyvinylalkohol (PVA) via Sprühtrocknung.

**Tab. 2** Tabellarische Zusammenfassung der Zielstellungen

	<b>Sprühtrocknung</b>	<b>Sprühhydrolyse</b>
<b>Herstellung von Metalloxiden</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Herstellung von BaTiO<sub>3</sub> aus core-shell-strukturierten Precursoren mit Hilfe der Sprühtrocknung und Carbonatisierung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Herstellung von BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> mit Hilfe der Sprühhydrolyse von metallorganischen Precursoren</li> </ul>
<i>Motivation</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Untersuchungen zum BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus im System TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Herstellung von Metalloxiden mit gesteuerten Eigenschaften</li> <li>- Untersuchungen zum BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus bei Nutzung von metallorganischen Precursoren</li> </ul>
<b>Modifizierung von BaTiO<sub>3</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beschichtung von BaTiO<sub>3</sub> mit Polyvinylalkohol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beschichtung von BaTiO<sub>3</sub> mit TiO<sub>2</sub> und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub></li> </ul>
<i>Motivation</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Untersuchung zum Einfluss des Presshilfsmittels</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Untersuchungen zum Einfluss von Sekundärphasen auf den BaTiO<sub>3</sub>-Sinterprozess</li> </ul>

## 4 Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse

Die Verfahren Sprühtrocknung und dessen adaptierte Form, die neu entwickelte Sprühhydrolyse, stehen in technologischer Hinsicht im thematischen Vordergrund dieser Arbeit. Im folgenden werden die grundlegenden Begriffe dieser Technologien beschrieben und die genutzten Apparaturen vorgestellt.

### 4.1 Sprühtrocknung

#### 4.1.1 Verfahrensprinzip

Ohne das Verfahren hinsichtlich seiner Wirkungsweise zu charakterisieren, beschrieb erstmals LA MONT [58] 1865 im Zuge einer Patentoffenlegung zur *Optimierung der Konservierung von Eiern* die Vorzüge der Sprühtrocknung. Das dem Verfahren zu Grunde liegende Prinzip patentierte und definierte PERCY [59] 1872 als das simultane Atomisieren und Trocknen von flüssigen und festen Substanzen („...I claim a combination of atomizing and desiccating fluid and solid substances...“).

Die heute industriell eingesetzten Konvektions-Sprühtrockner, die auch stellenweise Zerstäubungstrockner genannt werden, überführen Flüssigkeiten, Schlämme, Breie und Pasten in pulverige Stoffe. Sie arbeiten im Fließbetrieb, also kontinuierlich, zerteilen das Gut in kleine Partikel von ca. 2 bis 400  $\mu\text{m}$ , in Sonderfällen bis 2000  $\mu\text{m}$  Durchmesser, verbreiten die Teilchen in einem Luftstrom, trocknen den schwebenden Teilchenstrom mit der Wärme der erhitzten Luft und trennen ihn wieder ab. Das Atomisieren des Sprühgutes kann durch Druck oder durch Zentrifugalkräfte hervorgerufen werden. Dabei müssen folgende Kräfte überwunden werden:

- i) Die Kraft, die den Zusammenhalt zwischen den Flüssigkeitsmolekülen bewirkt, und die versucht, der Flüssigkeit die kleinstmögliche Oberfläche zu geben.
- ii) Die Trägheitskräfte, die in der Flüssigkeit und in der sie tangierenden Luft auftreten, wenn die schnell aneinander vorbeiströmenden Medien beschleunigt, abgetrennt oder abgelenkt werden. Diese Kräfte machen sich als Druck- oder als Schiebekräfte bemerkbar.
- iii) Die Viskositätskräfte, die hemmend wirken, wenn benachbarte Flüssigkeits- und Luftschichten beim Versprühen gegeneinander verschoben werden.

Als kinetische Ursache des Zerfalls sind die Schwing- und die Flutterbewegungen der Flüssigkeitsstrahlen anzusehen, die aus dem Sprühorgan treten. In Strahlen hoher Geschwindigkeit spielt ferner die innere Turbulenz eine wichtige Rolle. Stets zerfallen die Strahlen sehr schnell.

Wie oben beschrieben wird beim Atomisieren (griech.: „*atomos*“ - *unteilbar*) eine Lösung oder Suspension in viele kleine, im optimalen Fall gleich große Tropfen überführt. Daraus resultiert eine Vergrößerung der Oberfläche. Folgendes Beispiel [60] wird diesen Effekt verdeutlichen.

Eine Flüssigkeit mit dem Volumen  $V_{ges.}$  von  $10^{-3} \text{ m}^3$  besitzt, bei Annahme einer ideal kugelförmigen Gestalt, gemäß Gl. 8 eine Oberfläche  $A_{vor}$  von  $0,048 \text{ m}^2$ .

$$A_{vor} = \left( \frac{6V_{ges.}}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \pi \quad (8)$$

Versprüht man dieses Volumen in kugelförmige Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser  $d_{Tro.}$  von 2  $\mu\text{m}$ , so entstehen gemäß Gl. 9 und Gl. 10  $2,4 \cdot 10^{14} = x$  Kugeln mit einem Kugelvolumen  $V_{Kug.}$

$$V_{Kug.} = \frac{\pi}{6} d_{Tro.}^3 \quad (9)$$

$$x = \frac{V_{ges.}}{V_{Kug.}} \quad (10)$$

$$A_{nach} = x \pi d_{Tro.}^2 \quad (11)$$

Gemäß Gl. 11 verfügt das Flüssigkeitsvolumen nach dem Versprühen über eine Oberfläche,  $A_{nach}$ , von ca. 3000  $\text{m}^2$ . Folglich hat sich beim Vorgang des Versprühens die Oberfläche um das ca. 60.000-fache vergrößert.

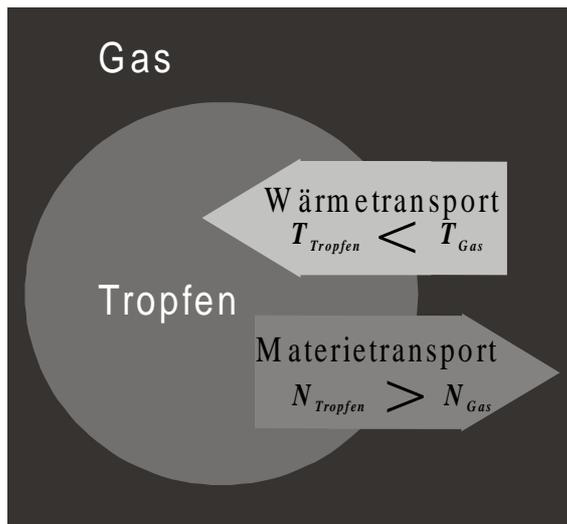


Abb. 17 Wärme- und Materietransport beim Verdampfen eines Tropfens  
 $T_{Tropfen}$  bzw.  $T_{Gas}$ ...Temperatur im Tropfen bzw. im Gas  
 $N_{Tropfen}$  bzw.  $N_{Gas}$ ...Konzentration der zu verdampfenden Flüssigkeit im Tropfen bzw. im Gas

Der zweite, nahezu simultan zum Atomisieren ausgeführte Vorgang beim Sprühtrocknen beinhaltet das möglichst schnelle Verdampfen in einem heißen Gasstrom, dem Wärmeträger. Entsprechend Abb. 17 wird die Effektivität des Verdampfens bzw. Trocknens einerseits durch die Geschwindigkeit des Wärmetransports vom Wärmeträger zum Sprühtropfen,  $J_w$ , und andererseits durch die Geschwindigkeit des Materietransports vom Tropfen zum Trägergasstrom,  $J_M$ , gesteuert.

Gemäß dem ERSTEN FICKSCHEN DIFFUSIONS-Gesetz werden diese beiden grundlegenden Prozesse mit zunehmenden Konzentrationsgradienten  $dN/dz$  (Gl. 12) bzw. zunehmenden Temperaturgradienten  $dT/dz$  (Gl. 13) entlang eines Weges  $z$  beschleunigt.

$$J_M \propto - \frac{dN}{dz} \quad (12)$$

$$J_w \propto - \frac{dT}{dz} \quad (13)$$

Im Falle des zu trocknenden Tropfens entspricht der Tropfenradius dieser Wegstrecke. Folglich werden die mit dem Verdampfen bzw. Trocknen verbundenen Transportvorgänge durch das Versprühen und der Schaffung kleiner Tropfenradien forciert.

Tropfen sind im Idealfall Flüssigkeitskugeln, die im Gleichgewicht mit ihrem Dampf stehen. Entsprechend der LAPLACESCHEN-Gleichung (Gl. 14) [61] muss der Druck auf der Innenseite,  $p_i$ , eines Tropfens mit der Oberflächenspannung  $\gamma$  und einem Radius  $r$  immer größer als der Druck auf der Außenseite,  $p_a$ , des Tropfens sein.

$$p_i = p_a + \frac{2\gamma}{r} \quad (14)$$

Die Druckdifferenz wird umso kleiner je größer der Tropfenradius wird. Die Erhöhung des Druckes auf der Innenseite einer gekrümmten Fläche zieht thermodynamische Folgen für die so modifizierten Flüssigkeiten nach sich. Gemäß der KELVINSCHEN Gleichung (Gl. 15) steigt der Dampfdruck einer in kleine Tropfen versprühten Flüssigkeit mit Abnahme des Tropfenradius

$$p_{Tropfen} = p_{Flüssigkeit} e^{2\gamma V_m / rRT} \quad (15)$$

wobei  $p_{Tropfen}$  der Dampfdruck der Flüssigkeit mit gekrümmter Oberfläche und  $p_{Flüssigkeit}$  der Dampfdruck bei ebener Oberfläche ist. Dies hat zur Folge, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit mit Abnahme der Tropfengröße sinkt.

Die Eigenschaften des Verfahrens Sprühtrocknung lassen sich bezüglich deren Wirkung wie folgt zusammenfassen:

- i) Beim Sprühtrocknen werden die Suspensionen bzw. Lösungen in kleine Tröpfchen überführt. Das führt zur Oberflächenvergrößerung und folglich zu schnellerem Wärme- und Stofftransport zwischen Trägergas und Tropfen.
- ii) Die geringe Tropfengröße begünstigt einen höheren Dampfdruck im Inneren der Tropfen und setzt so die Siedetemperatur herab.

Industriell findet das Verfahren Sprühtrocknung hauptsächlich Anwendung bei der Herstellung und Aufbereitung von Waschmitteln, Nahrungsmitteln (Kaffee, Milchpulver, Eipulver) und Kautschuk [62].

Um kleine, hochdisperse Teilchen mit hoher Sinteraktivität zu erzeugen, wurden in letzter Zeit auch zunehmend keramische Ausgangsstoffe wie  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Y_2O_3$  und  $ZrO_2$  [63, 64, 65] der Sprühtrocknung unterzogen. MEIER et al. [66] nutzten die Methode zur Beschichtung von  $Al_2O_3$  bzw. MgO mit organischen Presshilfsmitteln wie Stearinsäure.

#### 4.1.2 Aufbau der Apparatur - Sprühtrockner B-191

In Abb. 18 ist der apparative Aufbau und die Funktionsweise eines Sprühtrockners anhand des eingesetzten Mini Sprühtrockners B-191 der Firma *Büchi Labortechnik AG* dargestellt. Das Sprühgut, in den meisten Fällen eine wässrige Suspension oder Lösung, wird über eine Peristaltikpumpe in die Sprühdüse befördert und mit Hilfe anliegender Pressluft in kleine Tröpfchen zerkleinert. Die Sprühdüse ist mit einer Kühlvorrichtung versehen, um störende externe Temperatureffekte zu vermeiden. Auf Grund des Kontaktes dieser Tröpfchen mit der über einen Aspirator angesaugten und einer Heizung erwärmten Luft, gelingt es, das Suspensionsmittel oder Lösungsmittel sehr schnell zu verdampfen und über geeignete Kühlfallen abzutrennen. Die Messgröße Inlet-Temperatur ist die Temperatur, die unmittelbar beim Eintritt der Tröpfchen in den Sprühzylinder gemessen wird. Sie lässt sich entspre-

chend den Erfordernissen des zu versprühenden Gutes über ein Display verfolgen und wird über die Leistung der Heizung reguliert.

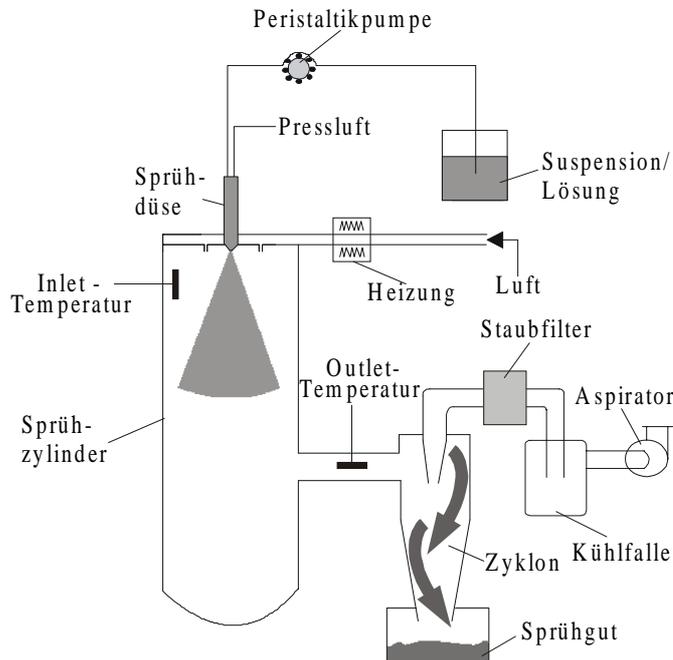


Abb. 18 Schematischer Aufbau des Mini-Sprühtrockners B 191

Unter Outlet-Temperatur versteht man die Temperatur, die das Sprühgut/Luft-Gemisch nach Passieren des Sprühzylinders besitzt. Sie kann durch geeignetes Variieren des Verhältnisses Sprühgut/Luft bzw. der Förderleistung der Peristaltikpumpe gesteuert werden. Die Differenz Inlet-Temp. - Outlet-Temp. sollte erfahrungsgemäß nicht kleiner als 80 °C sein. Das trockene Pulver kann im optimierten Falle kontinuierlich über einen Zyklon isoliert werden. Ein Verstopfen der Düse wird durch ständiges, pneumatisch betriebenes Durchstechen der Düse vermieden werden. Diese Reinigungsvorrichtung kann automatisch betrieben und gesteuert werden

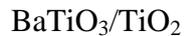
Tab. 3 Technische Daten des Mini Sprühtrockners B-191

Anschlusspannung	220 Volt, 50 Hertz
max. Leistung	2900 Watt
max. Temperatur	220 °C
max. Aspiratordurchsatz	35 m <sup>3</sup> /h
max. Pressluftdurchsatz	0,8 m <sup>3</sup> /h
Abmessungen (Breite x Höhe x Tiefe)	50 x 100 x 60
Gewicht	71 kg

Aus den in Tab. 3 aufgeführten technischen Daten lässt sich ableiten, dass die Apparatur auf Grund der handlichen Abmessungen und anspruchslosen Anschlussparameter mobil einsetzbar ist.

## 4.2 Entwicklung der Methode der Sprühhydrolyse

Um die in der Zielstellung formulierten core-shell-Strukturen



bzw.  $\text{BaTiO}_3$  selbst präparieren zu können, wurde eine Kombination aus Sprühtrocknung und Hydrolyse, die sogenannte „Sprühhydrolyse“, entwickelt. Konzeptionell soll die Sprühhydrolyse drei wesentliche Schritte vereinen:

- i) die Reaktion eines Hydrolyse-empfindlichen Titan- bzw. Barium-Titan-alkoholats mit Wasser,
- ii) das Abscheiden der oxidischen Spezies auf der Oberfläche der  $\text{BaTiO}_3$ -Partikel,
- iii) das schnelle Abführen und Isolieren der Nebenprodukte (Alkohol).

### 4.2.1 Voruntersuchungen

Im Mittelpunkt der Voruntersuchungen stand die allgemeine Frage, auf welche Weise der Sprühtrockner modifiziert werden muss, um Metallalkoholate hydrolytisch in Metalloxide zu überführen. Folgende Probleme mussten gelöst werden:

Welche apparativen Veränderungen sind durchzuführen (Aufbau, Wirkungsweise)?

Hält die modifizierte Apparatur den sicherheitstechnischen Grenzparametern stand (Explosionsgrenzen)?

Wie lässt sich die Tröpfchengröße ermitteln?

#### 4.2.1.1 Untersuchungen zur Explosionsgefahr

Eine der vom Hersteller des Sprühtrockners geforderten Sicherheitsbestimmungen war der unbedingte Verzicht auf den Umgang mit brennbaren explosionsfördernden Stoffen. Da jedoch im Zuge der Hydrolyse der Metallalkoholate zwangsläufig brennbare Stoffe freigesetzt werden, war zu prüfen, in wie weit die Apparatur diesem Einfluss standhalten kann. Zwei notwendige Voraussetzung für das Vorhandensein eines explosionsfähigen Gemisches sind:

- i) Die Konzentration des brennbaren Bestandteils (Propan-2-ol) muss innerhalb der Explosionsgrenzen liegen, 2,5 – 10,5 Vol-%.
- ii) Die mit dem Gemisch in Kontakt stehenden Flächen müssen eine Temperatur aufweisen, die mindestens so groß ist wie die Zündtemperatur des Propan-2-ol.

Da die Apparatur metallische Teile im Inneren aufweist, an denen es zu elektrostatischen Aufladungen kommen kann, ließ sich die zweite Bedingung nicht umgehen. Demzufolge bestand die einzige Möglichkeit, die Apparatur im gewünschten Sinne nutzen zu können darin, die Explosionsgrenzen zu umgehen. Als regulierende Größe stand bei konstanten Basisparametern (Luftdurchsatz, Temperatur) folglich allein die Fördergeschwindigkeit bzw. die Leistung der Peristaltikpumpe zur Verfügung. In diesem Zusammenhang wurde zunächst die Leistung der Peristaltikpumpe bei Einsatz von Propan-2-ol geeicht. Das heißt, es wurde das geförderte Volumen Propan-2-ol pro Zeiteinheit (in ml/h) bei definierter Leistung der Pumpe (in %) gemessen. Abb. 19 zeigt, dass die Pumpe bei maximaler Leistung (Silikonschlauch mit 2 mm Innen- und 4 mm Außendurchmesser) 1600 ml Propan-2-ol pro Stunde transportiert.

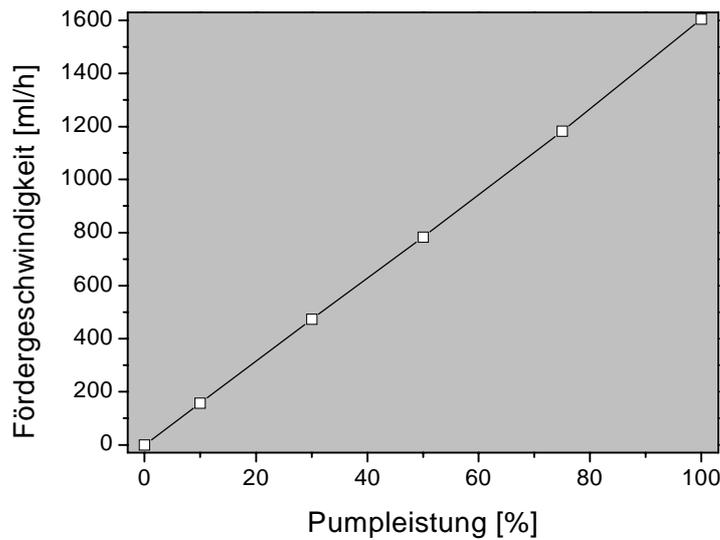


Abb. 19 Leistungskennlinie der Peristaltikpumpe im B-191 bei Einsatz von Propan-2-ol

Um die Grenzen der Fördergeschwindigkeit theoretisch berechnen zu können, wurden folgende apparative Basisparameter vorgelegt:

$$V_{Luft,Aspirator} - \text{Luftdurchsatz durch den Aspirator} = 35 \text{ m}^3/\text{h},$$

$$V_{Luft,Düse} - \text{Luftdurchsatz durch die Düse} = 0,6 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Um außerhalb der Explosionsgrenzen des Propan-2-ol/Luft Gemisches zu arbeiten, darf der Quotient aus dem Volumen des gasförmigen Propan-2-ol,  $V_{Prop./g}$ , und dem Gesamtvolumen,  $V_{gesamt}$ , nicht größer als 0,025 sein (Gl. 16). Das Gesamtvolumen resultiert aus der Summe der vom Aspirator angesaugten und von der Düse beförderten Luftmenge (Gl. 17-18), sowie des Volumens des gasförmigen Propan-2-ol. Alle Volumina beziehen sich auf die Zeiteinheit 1 Stunde.

$$0,025 > \frac{V_{Prop./g}}{V_{gesamt}} \quad (16)$$

$$V_{gesamt} = V_{Luft} + V_{Prop./g} \quad (17)$$

$$V_{Luft} = V_{Luft,Aspirator} + V_{Luft,Düse} \quad (18)$$

Das von der Peristaltikpumpe geförderte flüssige,  $V_{Prop./l}$  (regulierbarer Parameter), und das entsprechend produzierte gasförmige Volumen,  $V_{Prop./g}$ , stehen gemäß Gl. 19 in direkter Beziehung mit der molaren Masse,  $M_{Prop.}$ , der Dichte des flüssigen,  $D_{Prop./l}$ , und dem Molvolumen des gasförmigen,  $V_{m,Prop./g}$ , Propan-2-ol (ohne Fehlerbetrachtung - 22,4 l/mol).

$$V_{Prop./l} = \frac{V_{Prop./g} \cdot M_{Prop.}}{V_{m,Prop./g} \cdot D_{Prop./l}} \quad (19)$$

Stellt man Gl. 19 nach  $V_{Prop./g}$  um und setzt den Term in Gl. 16 ein, so ergibt sich für  $V_{Prop./l}$  der Wert 2020 ml/h.

Um innerhalb der Explosionsgrenzen zu arbeiten, wäre demnach eine Fördergeschwindigkeit von mindestens 2020 ml/h notwendig. Dies ist selbst bei 100 %-iger Auslastung der

Pumpe nicht möglich. Zudem würde sich die Explosionsgefahr durch den Eintrag des Wasserdampfes ohnehin reduzieren.

#### 4.2.1.2 Untersuchung des Sedimentationsverhalten von $\text{BaTiO}_3$ in Wasser und Propan-2-ol

Entsprechend der apparativen Gegebenheiten des zu modifizierenden Sprühtrockners muss die Sprühdüse kontinuierlich betrieben werden. Das heißt unter anderem, es darf nicht zum Verstopfen der Sprühdüse durch Sedimentation kommen. Theoretisch lässt sich das Sedimentationsverhalten von Feststoffen in Flüssigkeiten mit Hilfe der Gl. 20 [60] abschätzen.

$$v_{sed.} = \frac{2g(D_s - D_l)}{9\eta} r^2 \quad (20)$$

Demnach ist die Sedimentationsgeschwindigkeit,  $v_{sed.}$ , monodisperser Teilchen im Schwerfeld,  $g$ , direkt proportional zur Dichtedifferenz Teilchen - Suspensionsmittel,  $D_s - D_l$ , und zum Teilchenradius,  $r$ , bzw. umgekehrt proportional zur dynamischen Viskosität,  $\eta$ , des Suspensionsmittels. Die Dichtedifferenz bei Einsatz von Wasser ( $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g/cm}^3$ ) bzw. Propan-2-ol ( $D_{\text{Propan-2-ol}} = 0,78 \text{ g/cm}^3$ ) als Suspensionsmittel und tetragonalem  $\text{BaTiO}_3$  ( $D_{\text{BaTiO}_3} = 6,02 \text{ g/cm}^3$ ) als suspendierter Feststoff beträgt  $5,02 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $5,24 \text{ g/cm}^3$ . Die innere Viskosität von Propan-2-ol bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ist mit  $2,39 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$  mehr als doppelt so groß als die von Wasser  $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ . Folglich sollte das Sedimentationsbestreben von  $\text{BaTiO}_3$  in Propan-2-ol weniger ausgeprägt sein als in Wasser. Da es bezüglich der Sprühtrocknung und den Vorgängen in der Sprühdüse keinerlei praktische Erfahrungswerte gab, wurde das Sedimentationsverhalten von wässrigen (destilliert) und alkoholischen (Propan-2-ol)

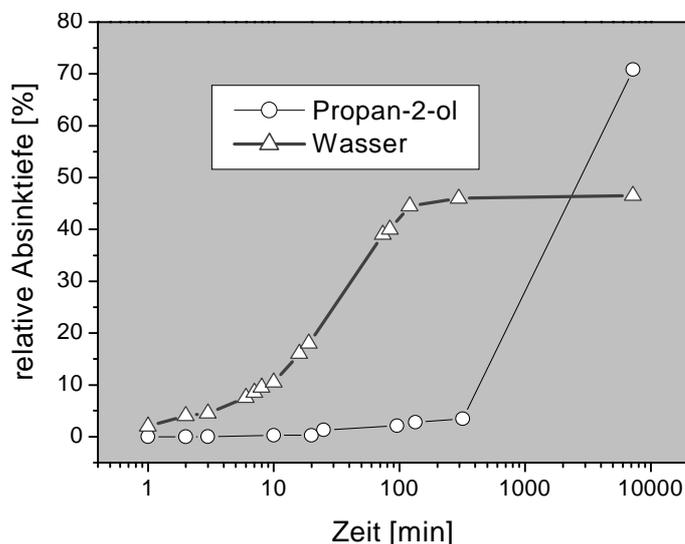


Abb. 20 relative Absinktiefe von  $\text{BaTiO}_3$  in Propan-2-ol bzw. in Wasser

markanter darzustellen, wurde die relative Absinktiefe gegen die dekadisch logarithmierte Zeitskala aufgetragen (Abb. 20). Demnach ist das Sedimentationsbestreben von  $\text{BaTiO}_3$  in Wasser in den ersten 100 min wesentlich stärker ausgeprägt als in Propan-2-ol. Folglich sollte das Versprühen einer Suspension mit Propan-2-ol als Suspensionsmittel keine Pro-

$\text{BaTiO}_3$ -Suspensionen untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Absinktiefe der Feststoffsäule nach der Zeit ermittelt. Dem Sprühzylinder nachempfundene, skalierte Glasrohre (Innendurchmesser = 2 cm, Höhe = 18 cm) wurden mit den entsprechenden Suspensionen (20 g  $\text{BaTiO}_3$  in jeweils 50 ml Flüssigkeit) gefüllt. Die Höhe der klaren Phase wurde unter Zeitnahme gemessen und in Relation zur Gesamthöhe der Suspensionssäule (16 cm) gesetzt. Um die Unterschiede

bleme beim kontinuierlichen Betrieb bereiten. Wässrige Suspensionen hingegen sollten eine gewisse Verweilzeit (ca. 10 min) im Sprühkörper nicht überschreiten.

#### 4.2.1.3 Ermittlung der mittleren Tröpfchengröße

Um Tröpfchen- bzw. sich daraus ergebende Teilchengrößen ermitteln zu können, lassen sich eine Vielzahl von mathematischen Ansätzen erstellen. Grundsätzlich hängen derartige Berechnungen immer von einer Vielzahl von Parametern ab, die unter anderen von der Art und Weise des Versprühens bestimmt werden. Man unterscheidet drei prinzipiell verschiedene Düsenarten, die in der Regel Tropfen innerhalb folgender Größenbereiche erzeugen:

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| i) rotierende Versprüher                       | 25 bis 950 $\mu\text{m}$ |
| ii) Drall-Druckdüsen (Einstoffdüsen)           | 8 bis 800 $\mu\text{m}$  |
| iii) pneumatische Sprühdüsen (Zweistoff-Düsen) | 2 bis 250 $\mu\text{m}$  |

Die Drall-Druckdüse benutzt die Druckenergie der zuströmenden Flüssigkeit zum Versprühen. Der rotierende Versprüher überträgt mechanische Energie um das Gut zu dispergieren.

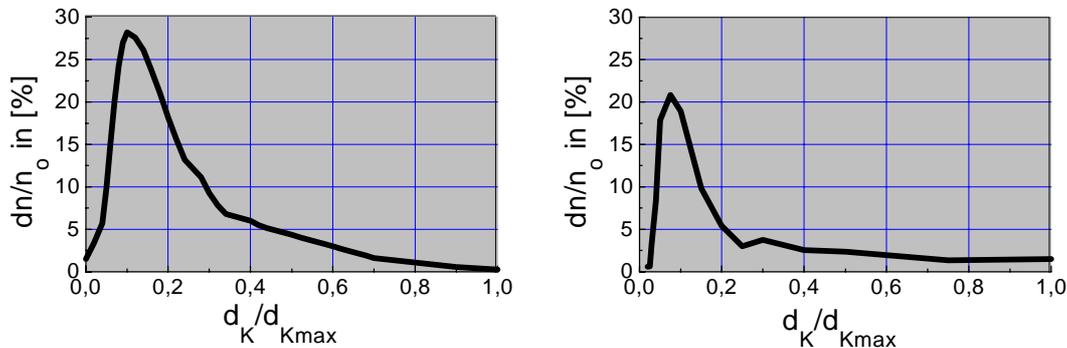


Abb. 21 Tropfenzahl-Häufigkeit; *links*) nach TROESCH [67], *rechts*)  $\text{TiO}_2$  (Sprühhydrolyse)

$dn/n_0$  - Anteil Größenfraktion / Gesamtteilchenanzahl  
 $d_K/d_{K_{\text{max}}}$  - Durchmesser / max. Durchmesser

Die im BÜCHI-191 verwendete pneumatische Sprühdüse, deren Einsatz das Erzeugen von relativ kleinen Tröpfchen in einem engen Größenspektrum ermöglicht, führt schnelle Gasströme zu den Sprühströmen. Die Flüssigkeit tritt als Zylinder- oder Kegelstrahl aus und wird von einem konzentrischen Gasstrom zerteilt. Eine typische Tropfenzahlverteilung für diese Düsenart [67] ist in Abb. 21 (*links*) dargestellt. Am häufigsten kommen im zitierten Fall die Tropfen mit einem Durchmesser gleich einem Zehntel des Maximaldurchmessers vor. Diese allgemeine Größenabschätzung stimmt mit den Messergebnissen überein, die im Rahmen von Untersuchungen an sprühhydrolytisch hergestelltem  $\text{TiO}_2$  (Kap. 5.2) durchgeführt wurden. In diesem Fall (Abb. 21, *rechts*) wurde die Teilchengrößenverteilung, die mit der Tropfengrößenverteilung korreliert, als Variable herangezogen. Der Durchmesser der Hauptfraktion der Teilchen beträgt ca. 1,5  $\mu\text{m}$  bei einem Maximalwert von ca. 15  $\mu\text{m}$ . Der mittlere Teilchendurchmesser, das heißt der Durchmesser über dem (oder unter dem) der Anzahl nach 50 % aller Teilchen liegen, wurde mit ca. 1,5  $\mu\text{m}$  ermittelt.

#### 4.2.2 Aufbau der Sprühhydrolyse-Apparatur

In Abb. 22 ist der schematische Aufbau der Sprühhydrolyse - Apparatur dargestellt. Als Basis diente der konventionelle „MINI Spraydryer 191“, der Firma BÜCHI. Diese Apparatur wurde modifiziert, indem ein beheizbares Wasser-Bad vor die Lufteintrittsöffnung geschaltet wurde. Das über eine Peristaltikpumpe angesaugte hydrolyseempfindliche Alkoholat wird durch eine pneumatische Zweistoff-Düse im Sprühzylinder in ca. 1-2  $\mu\text{m}$  große Tröpfchen zerkleinert. Die mit Wasserdampf angereicherte und durch eine Heizung auf 180 °C erwärmte Luft wird über einen Aspirator in den Sprühzylinder gesaugt. Tritt das Alkoholat, das in Tröpfchenform eine sehr hohe Oberfläche (ca. 3000  $\text{m}^2/\text{l}$ ) besitzt, mit der Wasserdampf gesättigten Luft in Kontakt, kommt es zur Bildung eines Pulvers, das durch einen Zyklon abgetrennt wird. Der bei der Hydrolyse gebildete Alkohol wird als gasförmiges Reaktionsprodukt aus dem System entfernt und über geeignete Kühler aufgefangen.

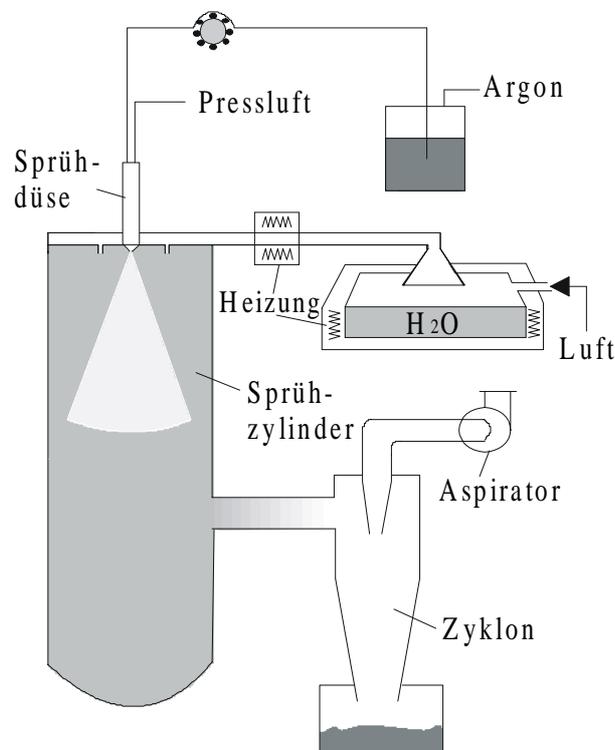


Abb. 22 Aufbau der Sprühhydrolyse-Apparatur

## 5 Herstellung von Metalloxiden

### 5.1 BaTiO<sub>3</sub>

#### 5.1.1 Herstellung über core-shell-System TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>

Die Herstellung der von BaTiO<sub>3</sub> aus einem core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Precursor war durch zwei wesentliche Gesichtspunkte motiviert.

- Untersuchungen des BaTiO<sub>3</sub>-Precursorsystems Ba(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.
- Die Herstellung eines Precursors für die Präparation der TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub> core-shell-Strukturen.

##### 5.1.1.1 Präparation

Die Herstellung der TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> core-shell-Strukturen verlief nach dem Prinzip der in Kap. 4.1 vorgestellten Technologie der Sprühtrocknung. Als Apparatur diente die in Abb. 18 dargestellte experimentelle Anordnung.

50 g Ba(OH)<sub>2</sub> \* 8H<sub>2</sub>O p. a. (*Merck*) wurden in 1 l bidestillierten Wasser gelöst. Die Konzentration lag nur wenig unter der Sättigungsgrenze von 56 g/l [68]. Nach erfolgter quantitativer Bariumbestimmung wurden die Lösungen mit TiO<sub>2</sub> versetzt. Als TiO<sub>2</sub>-Charge wurde ein sprühhydrolytisch hergestelltes (Kap. 5.2), 2h bei 600 °C getempertes TiO<sub>2</sub>-Pulver (Anatas) eingesetzt. Die Einwaage des TiO<sub>2</sub> wurde so gewählt, dass sich eine Ba/Ti-Stöchiometrie von 1,00 ± 0,005 ergab. Die Suspension wurde mit Teflon ummantelten „Rührkörpern“ ca. 15 min homogenisiert. Die Rührkörper wurden durch ein Magnetrührwerk angetrieben. Anschließend wurde die Suspension weitere 15 min dem Einfluss eines Ultraschallbades ausgesetzt. Die Suspension wurde dem Sprühtrockner über einen Silikon-schlauch (2 mm Innen- und 4mm Außendurchmesser) zugeführt. Die Betriebsparameter sind Tab. 4 zu entnehmen.

**Tab. 4** Betriebsparameter bei der Herstellung der TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> core-shell-Strukturen via Sprühtrocknung

Probenzufuhr (ml/h)	Inlet-Temp. (°C)	Outlet-Temp. (°C)	Düsenreinigung (Stoß/min)
600	200	126	10

Um die vorzeitige Bildung von BaCO<sub>3</sub> zu vermeiden, wurden sämtliche Präparations-schritte unter Argon durchgeführt. Darin eingeschlossen waren sowohl das Lösen des Ba(OH)<sub>2</sub> \* 8H<sub>2</sub>O als auch der Eintrag der Suspension in die Sprühdüse. Warum ist das Verhindern der vorzeitigen BaCO<sub>3</sub>-Bildung notwendig?

- Um die Ba/Ti-Stöchiometrie genau einzustellen, ist es unabdingbar, genauestens über die Barium-Konzentration in der Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung informiert zu sein. Das macht eine exakte quantitative Barium-Bestimmung notwendig. Die Bildung von BaCO<sub>3</sub> in der Suspension würde dieses Ergebnis verfälschen. Dies führt zur falschen TiO<sub>2</sub> Einwaage und zu Abweichungen in der gewünschten Ba/Ti-Stöchiometrie.
- Die BaCO<sub>3</sub>-Bildung erfolgt immer dort, wo die Bariumspezies in Kontakt mit CO<sub>2</sub> kommen. Das wäre im Falle eines der Luft ausgesetzten Kolbens immer die Grenz-

fläche Flüssigkeit/Gas. Verhindert man die  $\text{BaCO}_3$ -Bildung nicht, so würden sich entsprechend der inhomogenen  $\text{BaCO}_3$ -Bildung lokale Inhomogenitäten in der Ba/Ti-Stöchiometrie sowohl innerhalb der Suspension als auch im Sprühgut ergeben.

Um die Eigenschaften des sprühgetrockneten  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , der Hüllsubstanz, separat untersuchen zu können, wurde ein Teil der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung vor der Zugabe des  $\text{TiO}_2$  sprühgetrocknet. Die Betriebsparameter wurden entsprechend Tab. 4 eingestellt.

### 5.1.1.2 Charakterisierung

Im Mittelpunkt der analytischen Untersuchungen stehen zwei wesentliche Fragestellungen:

- i) Welche Substanzen liegen nach erfolgter Sprühtrocknung der  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -Suspensionen vor?
- ii) Wie lässt sich der Erfolg der Beschichtung nachweisen?

Zunächst stand der analytische Nachweis der gewünschten core-shell-Struktur im Vordergrund. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine indirekte analytische Herangehensweise gewählt. Das Prinzip soll das in Abb. 23 skizzierte Gedankenexperiment verdeutlichen.

Eine geprägte Eisenmünze wird verchromt, das heißt durch Galvanisation mit einer dünnen Schicht Chrom überzogen. Bei vollständiger Beschichtung besitzt die Münze oberflächlich die typischen Eigenschaften des Chroms. Die typischen Materialeigenschaften des Eisens, wie die matte Farbe und Sprödhheit, sind nicht mehr sichtbar und durch die des Chroms ersetzt. Die ursprüngliche Struktur der Prägung, das Relief des Eisenkerns, ist jedoch unverändert zu erkennen.



Abb. 23 Gedankenexperiment zum analytischen Beweis des Beschichtens

Das heißt, beschichtet man Kerne mit einer definierten Struktur, einem unverwechselbaren Relief, so ändert sich dieses nach homogener Beschichtung nicht. Die Beschichtung ist strukturtransparent. Im Umkehrschluss dazu lässt sich diese Strukturtransparenz als Indikator für die Vollständigkeit und damit für den Erfolg des Beschichtungsversuches nutzen. Voraussetzung für die Anwendung der oben beschriebenen Analytik ist das Vorlegen und Beschichten typischer, unverwechselbarer Strukturen. Solche Strukturen besitzt das sprühhydrolytisch hergestellte  $\text{TiO}_2$ . Die so hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Pulverteilchen zeichnen sich durch typische sphärische (griech.: „spharia“ - Kugel) Formen (Kap. 5.2) aus. Das notwendige Relief liefern hier die typischen Ausbuchtungen (Abb. 24, links).

In Abb. 24 (rechts) ist eine ESEM-Aufnahme des durch Sprühtrocknung hergestellten  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zu sehen. Das Pulver besteht aus ebenfalls kugeligen, zu Agglomeraten gebündelten Strukturen. Die Oberflächen der Teilchen lassen erkennen, dass die Kugeln ihrerseits aus nadelförmige Primärteilchen zusammengesetzt sind.

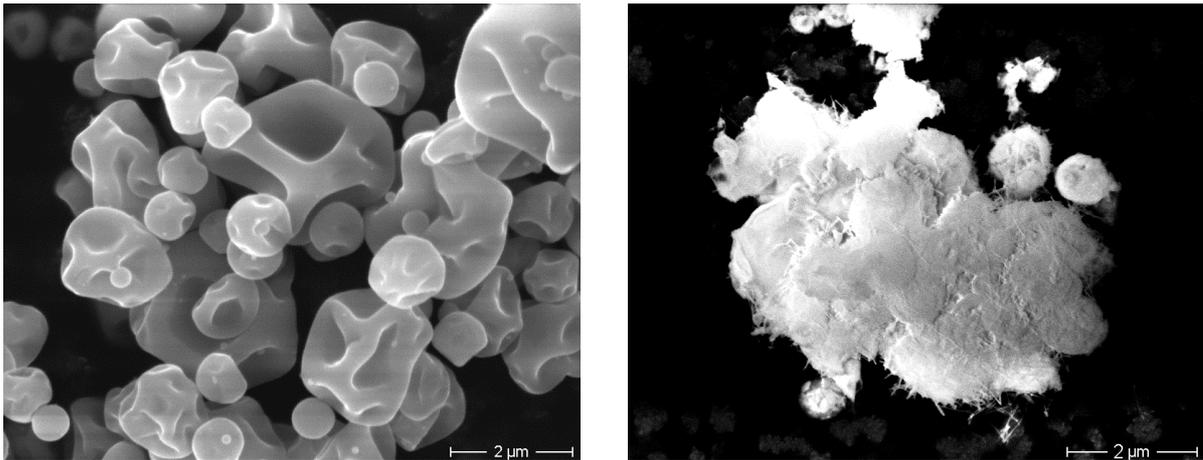


Abb. 24 ESEM-Aufnahmen von sprühhydrolytisch hergestelltem, 2h bei 600 °C getemperten  $\text{TiO}_2$  (links) und von  $\text{Ba(OH)}_2$  (rechts), hergestellt durch Sprühtrocknung

Abb. 25 (links) zeigt die ESEM-Aufnahme eines repräsentativen Pulverteilchens, wie es durch Sprühtrocknung der  $\text{TiO}_2/\text{Ba(OH)}_2$ -Suspension entsteht. Deutlich lässt sich die typisch nadelige Oberfläche des  $\text{Ba(OH)}_2$  erkennen. Die sphärische Form des Teilchens ist eine notwendige jedoch nicht hinreichende Eigenschaft, über die die beschichteten Pulverteilchen verfügen müssen. Das 1h bei 600 °C getemperte Pulver (Abb. 25, rechts) lässt sich morphologisch vom zu beschichtenden  $\text{TiO}_2$ -Pulver (Abb. 24, links) nicht mehr unterscheiden. Die für den Beschichtungserfolg hinreichende Bedingung der Strukturtransparenz ist gegeben.

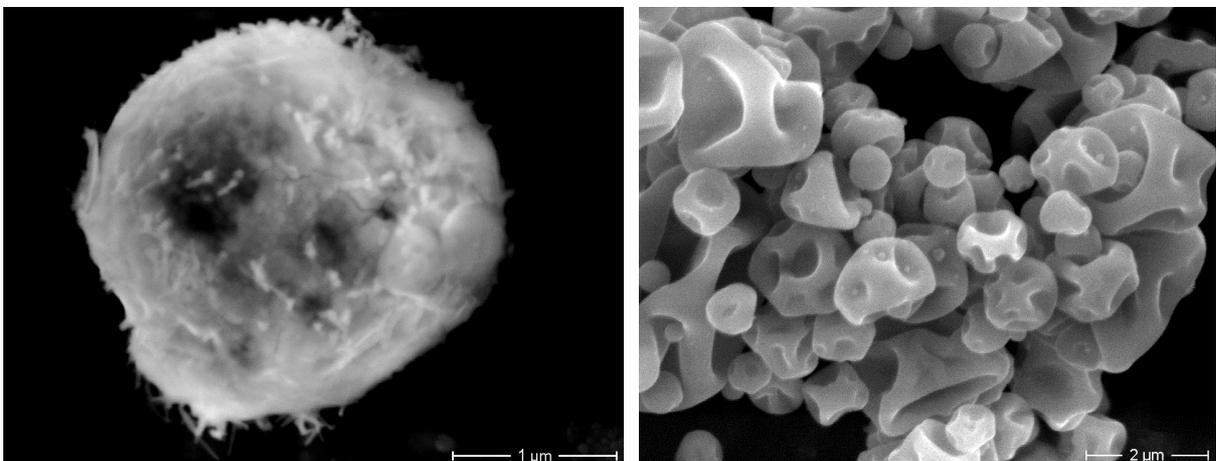


Abb. 25 ESEM-Aufnahmen von mit  $\text{Ba(OH)}_2$  beschichteten  $\text{TiO}_2$  ohne Temperung (links) und nach Temperung bei 600 °C, 2h (rechts)

Um einen qualitativ chemischen Nachweis zu gewährleisten, müssen Kern und Hülle separat fokussierbar sein. Zu diesem Zweck wurde das sprühtrocknete core-shell-strukturierte  $\text{Ba(OH)}_2/\text{TiO}_2$ -Gemenge in Harz gegossen und entsprechend Kap. 8.2 aufbereitet. Im Zuge des letzten Schrittes dieser Prozedur, dem Ionendünnen, entsteht in der Mitte des Harzblockes ein Loch. An der Peripherie, am Lochrand, sind gemäß Abb. 26 (links) core-shell-Strukturen beobachtbar, bei denen die Hülle teilweise abgetragen wurde. Dieser Schäleffekt wird durch den Einfluss des Ionenstrahls hervorgerufen, der in der Lage ist, die kompakte Struktur der  $\text{Ba(OH)}_2$ -Hülle abzutragen. Der so freigelegte Kern und die gebrochene Hülle konnten nun an den in Abb. 26 (links) abgebildeten Punkten 1 und 2 mit Hilfe der

energiedispersiven Röntgenemissionsspektroskopie (EDX) untersucht werden.

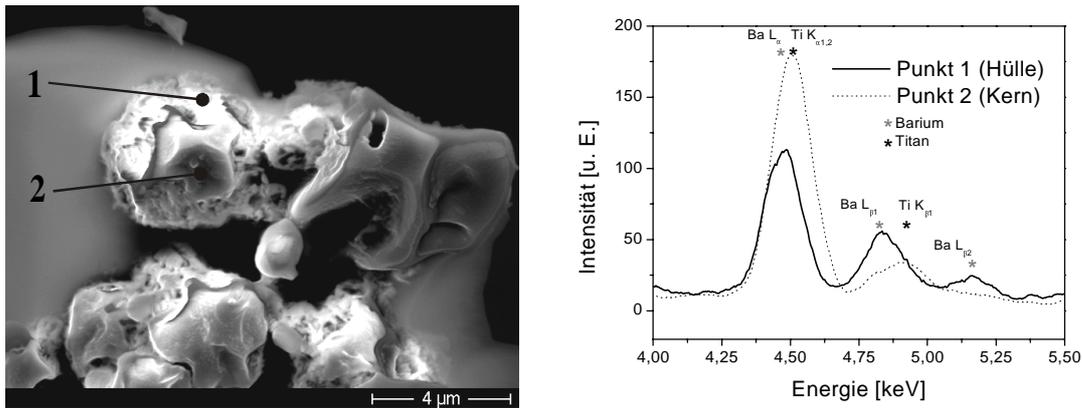


Abb. 26 ESEM Aufnahme (links) EDX-Spektren (rechts) an ionengedünnten  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  core-shell-Strukturen

In Abb. 26 (rechts) sind Ausschnitte der EDX-Spektren abgebildet. Die beiden ersten, für beide Messpunkte intensivsten Peaks scheinen auf den ersten Blick bezüglich ihrer Lage identisch zu sein. Tab. 5 zeichnet die genauen Peaklagen beider Kurven auf und gibt die theoretischen Werte für die Barium- und Titan-Übergänge im Messbereich an. Der markanteste Unterschied des Hüll- bzw. Kern-Spektrums liegt in der Anzahl der Peaks. Während das Hüll-Spektrum drei Signale aufweist, lassen sich im Kern-Spektrum lediglich zwei Signale beobachten. Vergleicht man die gemessenen mit den zu erwartenden Spektren für Barium und Titan, so lässt sich das Spektrum der Hülle dem des Bariums (drei Signale) und das Spektrum des Kerns dem des Titans (zwei Signale) zuordnen. Das Auswerten der energetischen Peaklagen erweist sich auf Grund der engen Nachbarschaft der Titan- bzw. Barium-Signale und der Breite der gemessenen Signale als problematisch. Trotzdem ist den Werten aus Tab. 5 eine gewisse Tendenz zu entnehmen. So entsprechen die Signale des Hüllspektrums (4,48; 4,83 und 5,16 keV) eher denen des Bariums (4,46; 4,82 und 5,15 keV). Die Signale des Kernspektrums (4,50 und 4,91 keV) hingegen lassen sich denen des Titans (4,50 und 4,93 keV) zuordnen.

Tab. 5 Theoretische EDX-Peaklagen der Barium bzw. Titan Übergänge [69] und EDX-Peaklagen gemessen im Hüll- bzw. Kernbereich der  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ -Strukturen

theoretisch		gemessen	
Barium	Titan	Messpunkt 1 (Hülle)	Messpunkt 2 (Kern)
4,46 ( $L_\alpha$ )	4,50 ( $K_\alpha$ )	4,48	4,50
4,82 ( $L_{\beta 1}$ )	4,93 ( $K_{\beta 1}$ )	4,83	4,91
5,15 ( $L_{\beta 2}$ )		5,16	

Die quantitative Auswertung der Intensitäten der elementspezifischen Röntgenemission ergab, dass der Bereich um Messpunkt 1 überwiegend aus Titan und Sauerstoff, der Bereich um Messpunkt 2 hingegen überwiegend aus Barium und Sauerstoff besteht. Die dabei von der Geräte-internen Software ausgegebenen Werte wurden durch Peakentfaltung ermittelt. Die Abweichungen von den theoretisch erwarteten Werten lassen sich durch Über-

lagerungseffekte erklären, deren Ursachen unter anderem in der Größe und Ausrichtung der Anregungsbirne zu finden sind.

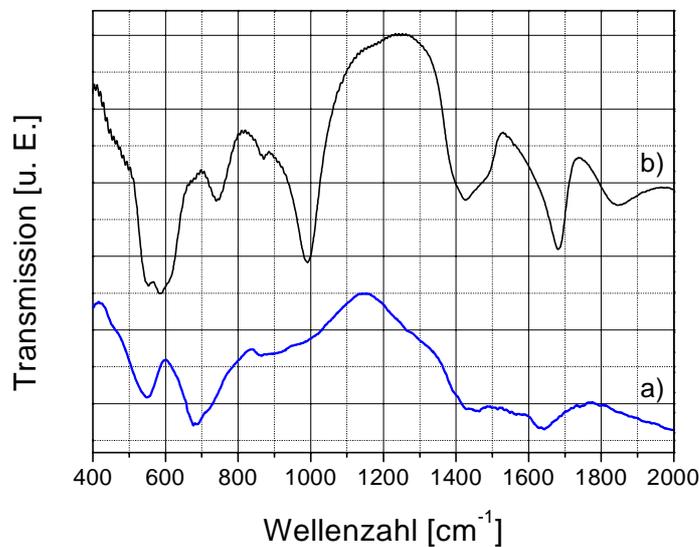


Abb. 27 FTIR-Spektren von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (a) und  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$  (b)

Die oben formulierten Fragestellungen nach der konkreten chemischen und kristallographischen Zusammensetzung der core-shell-Strukturen sollten die FTIR-Spektroskopie und die XRD beantworten. In Abb. 27 ist das FTIR-Spektrum des Ausgangsmaterials zur Herstellung der Suspensionslösung,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , und das Spektrum des core-shell-Systems  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$  dargestellt. Die Auswertung der Spektren anhand von Vergleichsspektren erweist sich als problematisch, da in der Literatur nur unzureichende Angaben zu den unterschiedlich hydratisierten Bariumhydroxiden zu finden sind. Lediglich das FTIR-Spektrum von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wurde in [70] dargestellt. Die intensivsten Signale im Bereich zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  stimmen gut mit denen des hier untersuchten  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  überein ( $550$ ;  $680$ ;  $1450$  und  $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Das Spektrum des sprühgetrockneten Pulvers unterscheidet sich von dem des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  hinsichtlich dieser Schwingungen. Zusätzlich lässt sich die typische out-of-plane Schwingung des Carbonat-Ions bei  $857\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Demnach scheint das Hydroxid teilweise zum Bariumcarbonat reagiert zu haben.

Diese Beobachtungen werden durch die Auswertung des in Abb. 28 dargestellten XRD Musters des sprühgetrockneten Pulvers bestätigt und konkretisiert. Das Muster weist die typischen Signale der Kernsubstanz  $\text{TiO}_2$  in Anatas-Modifikation (JCPDS 21-1272) und des orthorhombischen  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 26-0154) aus. Folglich ist das FTIR-Spektrum in Abb. 27 b ebenfalls dem Monohydrat des Bariumhydroxids zuzuordnen. Das unterschiedliche Aussehen der beiden FTIR-Spektren scheint demnach allein durch die variierte Molzahl bzw. Anordnung des Kristallwassers begründet zu sein.

Vergleicht man das XRD-Spektrum mit dem der puren unbeschichteten  $\text{TiO}_2$ -Charge (Kap. 5.2), so fällt auf, dass die Intensitäten der  $\text{TiO}_2$ -Signale wesentlich geringer sind. Dieses Phänomen wurde hier nicht genauer untersucht.

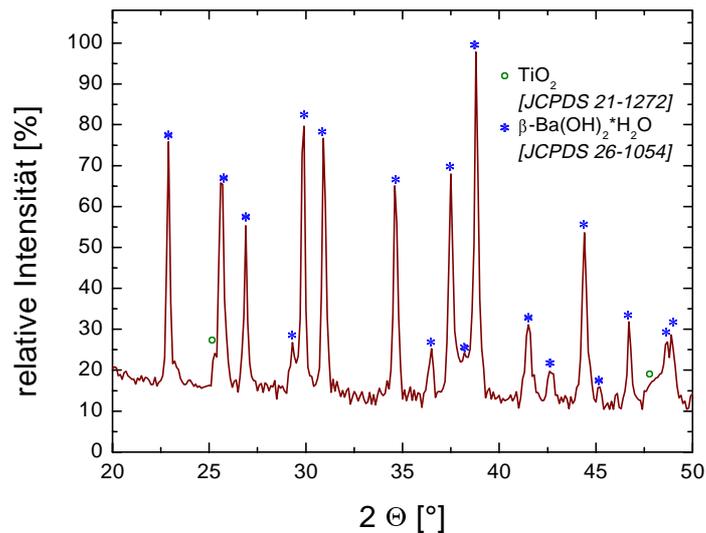


Abb. 28 XRD Muster der core-shell-strukturierten  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$

### 5.1.1.3 $\text{BaTiO}_3$ -Bildungsmechanismus im core-shell-strukturierten $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -System

Die Reaktion zum  $\text{BaTiO}_3$  im System  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$  muss durch einen für Festkörperreaktionen typischen Calcinationsschritt initiiert werden. Um die Vorgänge in situ beobachten zu können, wurden thermoanalytische (DTA und TG) Untersuchungen (Abb. 29) durchgeführt. Der Gesamtprozess untergliedert sich in drei, teilweise überlappende Teilschritte, die in Abb. 29 farblich unterlegt wurden. Die vor und nach den Teilschritten vorliegenden Stoffe wurden hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur mittels XRD (Abb. 30) charakterisiert. Im Zuge dessen wurde das Ausgangspulver bei den in Abb. 30 angegebenen Temperaturen im Widerstandsofen in Luft erhitzt (Heizgeschwindigkeit 10 K/min, 1h Haltezeit). Fasst man die DTA/TG- und XRD-Befunde zusammen, ergibt sich folgender Bildungsmechanismus.

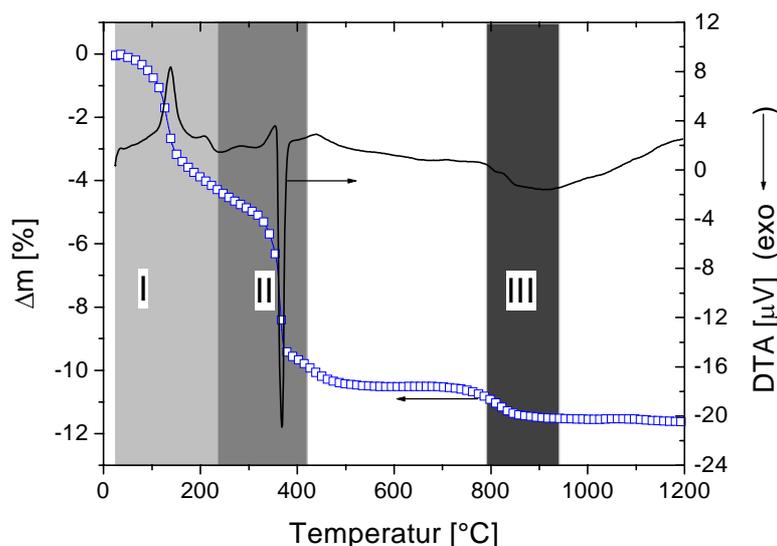


Abb. 29 TG/DTA-Kurven des sprühgetrockneten  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Pulver

Entsprechend Gl. 21 vollzieht sich im Temperaturbereich I (20 – ca. 180 °C) zunächst die

Dehydratisierung des  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O. Das orthorhombische  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O reagiert zum gleichfalls orthorhombischen  $\alpha$ -Ba(OH)<sub>2</sub> (Abb. 30 a-b).

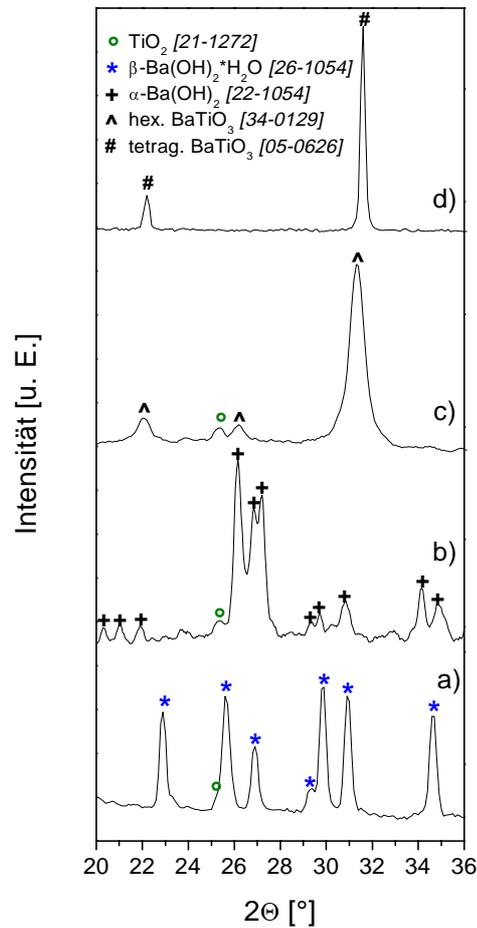


Abb. 30 XRD-Muster des TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Pulvers bei Raumtemp. (a), erhitzt auf 180 °C/1h (b), 400 °C/1h (c) und 920 °C/1h (d)



Im zweiten Schritt (200 – ca. 400 °C) wird das Hydroxid unter Dehydroxylierung mit dem TiO<sub>2</sub> zum BaTiO<sub>3</sub> umgesetzt (Gl. 22). Die markanten XRD-Signale bei 21,98° (102)<sub>hkl</sub>; 26,2° (103)<sub>hkl</sub> und 31,2° (110)<sub>hkl</sub> bzw. (104)<sub>hkl</sub> lassen sich dem hexagonalen BaTiO<sub>3</sub> (JCPDS 34-0129) zuordnen. Die relativen Intensitäten unterscheiden sich jedoch von den theoretischen Werten, so dass man von einem Gemisch aus hexagonalem und tetragonalem BaTiO<sub>3</sub> ausgehen muss.



Diese Reaktion geht mit einer abrupten Energieabgabe einher, was sich in Abb. 29 im Auftreten des scharfen exothermen Peaks bei ca. 380 °C äußert. Die schwachen XRD-Signale um 2θ ~ 24° lassen sich dem orthorhombischen BaCO<sub>3</sub> zuordnen, dessen intensivste XRD-Signale bei 2θ = 23,8° (111)<sub>hkl</sub> bzw. 24,2° (102)<sub>hkl</sub> (JCPDS 45-1471) auftreten. Im dritten Stadium (780 – ca. 920 °C) wird das BaCO<sub>3</sub> mit dem verbliebenen TiO<sub>2</sub> zu tetragonalem BaTiO<sub>3</sub> umgesetzt (Gl. 23).



Die hexagonalen Bestandteile, werden mit zunehmender Temperatur in die tetragonale Modifikation umgewandelt. Den Beobachtungen zur BaTiO<sub>3</sub>-Genese im System Ba(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> lassen sich zwei bemerkenswerte Befunde entnehmen:

- i) vergleichsweise niedrige BaTiO<sub>3</sub>-Bildungstemperatur,
- ii) Bildung von hexagonalem BaTiO<sub>3</sub> ohne Vorgabe eines Reduktionsmittels.

In Abb. 31 ist der direkte Vergleich der energetischen Effekte und entsprechenden Masseveränderungen bei Temperung von Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O pur und in Kontakt mit TiO<sub>2</sub> dargestellt.

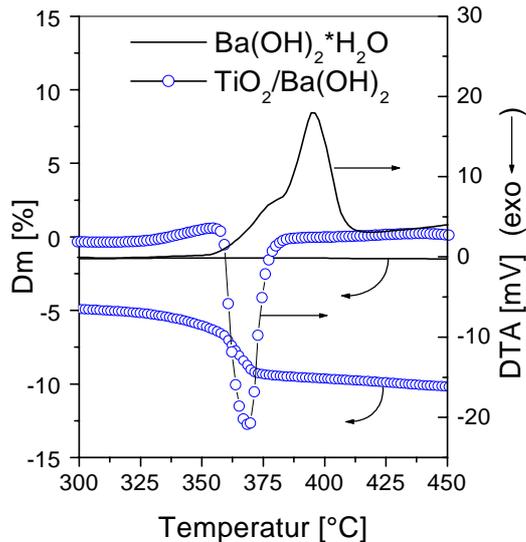


Abb. 31 DTA- und TG-Kurven der core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> Mischung und des sprühtrockneten Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O

Das sprühtrocknete Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O zeigt einen bei 355 °C einsetzenden endothermen Effekt. Dieser lässt sich dem Schmelzvorgang des Hydroxids zuordnen [71]. Der mit der Dehydroxylierung (hier nicht dargestellt) korrelierende Masseverlust lässt sich im reinen Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O erst ab Temperaturen um ca. 600 °C beobachten. Der im TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Gemisch auftretende exotherme Effekt setzt gleichfalls bei 355 °C ein. Es liegt die Vermutung nahe, dass der endotherme Schmelzvorgang die Dehydroxylierung im TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Gemisch und damit den exothermen Umsatz zum BaTiO<sub>3</sub> (Gl. 22) initiiert. Der Schmelzvorgang kann sich

auf Grund des Verbrauchs an Ba(OH)<sub>2</sub> nicht vollständig entfalten. So lässt sich im Gegensatz zum reinen Ba(OH)<sub>2</sub> kein energetischer Effekt bei Temperaturen zwischen 380 °C und 410 °C beobachten. Geht man von einem Schmelzphasen-induzierten Prozess aus, so kann man nicht mehr von einer Festkörperreaktion im engeren Sinne (chemischen Reaktion mit ausschließlich festen Ausgangsstoffen) sprechen. Die Reaktion ist vielmehr eine heterogene Reaktion zwischen Festkörper (TiO<sub>2</sub>) und Flüssigkeit (Ba(OH)<sub>2</sub>-Schmelze).

Die Beobachtung der Bildung von hexagonalem BaTiO<sub>3</sub> ist unter den gegebenen Bedingungen ungewöhnlich. Weder liegen die notwendigen, in Kap. 2.1.2 beschriebenen internen (Fremdatome, Elektronenakzeptoren) noch externen (reduzierende Atmosphäre) Bedingungen für solch ein Verhalten vor. Im folgenden soll die Frage nach der Ursache dieses ungewöhnlichen Bildungsmechanismus hypothetisch beantwortet werden.

Das hexagonale BaTiO<sub>3</sub> zeichnet sich durch einen wesentlichen, strukturellen Unterschied zum perowskitischen BaTiO<sub>3</sub> aus. Die hexagonale Struktur verfügt über flächenverknüpfte TiO<sub>6</sub>-Oktaeder, was zu Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Strukturelementen führt (Abb. 32, *Mitte*). Die Ti-Ti Abstände dieser Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Einheiten betragen nur 2,66 pm (JCPDS 34-0129). Im tetragonalen BaTiO<sub>3</sub> sind die oktaedrischen TiO<sub>6</sub>-Struktureinheiten über Ecken miteinander verknüpft. Hier besitzen die Ti-Ti-Abstände eine Länge von 3,99 pm (JCPDS 05-0626). Die TiO<sub>2</sub>-Struktur setzt sich, gleich welcher Modifikation, aus einer verzerrten hexagonal-dichtesten Packung von O-Ionen zusammen, deren oktaedrische Lücken zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt sind. Dabei ergeben sich entlang einer Raumachse lange Ketten von TiO<sub>6</sub>-Oktaedern, die im

Fälle von Rutil über zwei und beim Anatas über vier Kanten miteinander verknüpft sind (im Brookit über drei Kanten verknüpft). Die Ti-Ti Abstände betragen 2,95 pm bzw. 3,03 pm (JCPDS 21-1272) und sind bezüglich ihrer Länge eher mit denen der hexagonalen BaTiO<sub>3</sub>-Modifikation vergleichbar. Im Zuge der thermisch aktivierten Reaktion zwischen Ba(OH)<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> liegen die Barium-Spezies in einer flüssigen Schmelze vor. Es kommt zum (verglichen mit der Festkörperreaktion zwischen BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>) schnellen Diffundieren in das TiO<sub>2</sub>-Gitter. Die kristallographischen Eigenschaften des TiO<sub>2</sub> können aus kinetischen Gründen nicht abrupt denen des kubischen bzw. tetragonalen BaTiO<sub>3</sub> weichen. Es bildet sich zunächst die hexagonale BaTiO<sub>3</sub>-Modifikation, deren typische Strukturmerkmale vorzugsweise denen des TiO<sub>2</sub> entsprechen. Im Ergebnis der weiteren thermischen Behandlung bildet sich kubisches BaTiO<sub>3</sub>, das bei Raumtemperatur wieder in die thermodynamisch stabile tetragonale Modifikation übergeht.

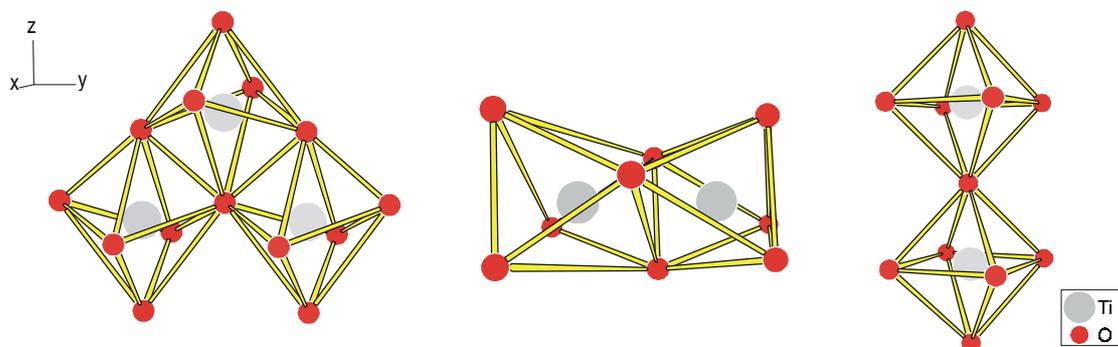


Abb. 32 Anordnung der TiO<sub>6</sub> – Oktaeder im Anatas (*links*), im hexagonalen (*Mitte*) und tetragonalen (*rechts*) BaTiO<sub>3</sub>

Demnach scheinen, entgegen dem bisherigen Erkenntnisstand, nicht nur Redoxprozesse, sondern auch strukturelle Templates (präformierte Strukturen) als Quellen für die zumindest zeitweilige Bildung von hexagonalem BaTiO<sub>3</sub> zu fungieren.

Wie in Kap. 5.1.2 zu sehen sein wird, eignen sich die hier vorgestellten core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Teilchen als Precursorer für die Präparation von core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-Teilchen.

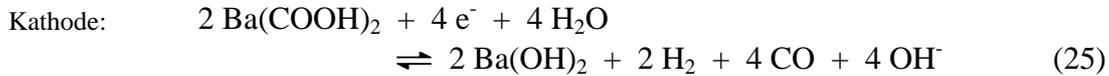
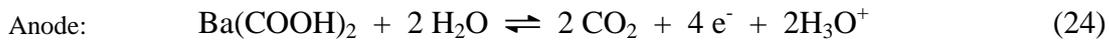
### 5.1.2 Herstellung über core-shell-System TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>

Im folgenden Abschnitt soll die Entwicklung und Funktionsweise der Methode zur Herstellung von core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-Precursoren beschrieben werden.

Welche Methoden zur Herstellung von BaCO<sub>3</sub> sind bekannt und wie lassen sie sich auf die Präparation der Zielstrukturen anwenden?

Durch langsames Eingießen von wässrigen Bariumchlorid- und Natriumcarbonat-Lösungen in heißes Wasser stellte ZIMANS [72] 1937 Bariumcarbonat her. PELTIER und DUVAL [73] nutzten eine ähnliche Methode, setzten aber Bariumnitrat und Ammoniumcarbonat als Ausgangsstoffe ein. In beiden Fällen kristallisiert das Bariumcarbonat als in Wasser schwer lösliches Salz aus. CASPAR [74] ließ eine wässrige Bariumbromid-Lösung durch Einleiten von Sauerstoff und Kohlendioxid zu elementarem Brom und Bariumcarbonat reagieren. Eine interessante elektrochemische Methode wurde von THEISZ [75] entwickelt. Dabei

wird eine gesättigte Bariumformiat-Lösung der Wechselstromelektrolyse an Nickel-Elektroden ausgesetzt. Im Zuge dessen kommt es wechselweise zum Abscheiden von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{CO}_2$  an Anode bzw. Kathode (Gl. 24-25). Dies führt zur Bildung von  $\text{BaCO}_3$ .



SHIRAI et al. stellten sphärische  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine wässrige  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung her.

Das Beschichten fester Partikel mit  $\text{BaCO}_3$  ist mit Hilfe der bekannten Präparationsmethoden nur schwer realisierbar, da die Gefahr der Kontamination mit unerwünschten Fremdstoffen nicht ausgeschlossen werden kann. Die Reaktion von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{CO}_2$  sollte, analog der von SHIRAI et al. [76] entwickelten Methode, am besten geeignet sein, um diesen Kontaminationseffekt ausschließen zu können. Prinzipiell könnte man die Beschichtung durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Suspension bestehend aus in Wasser gelöstem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und festem, ungelöstem  $\text{TiO}_2$  realisieren. Die Nachteile dieser Methode bestehen jedoch im Unvermögen,

- i) die Vollständigkeit der Beschichtung steuern und
- ii) die Bildung separater, kernloser  $\text{BaCO}_3$  Bereiche unterbinden zu können.

#### 5.1.2.1 Voruntersuchungen

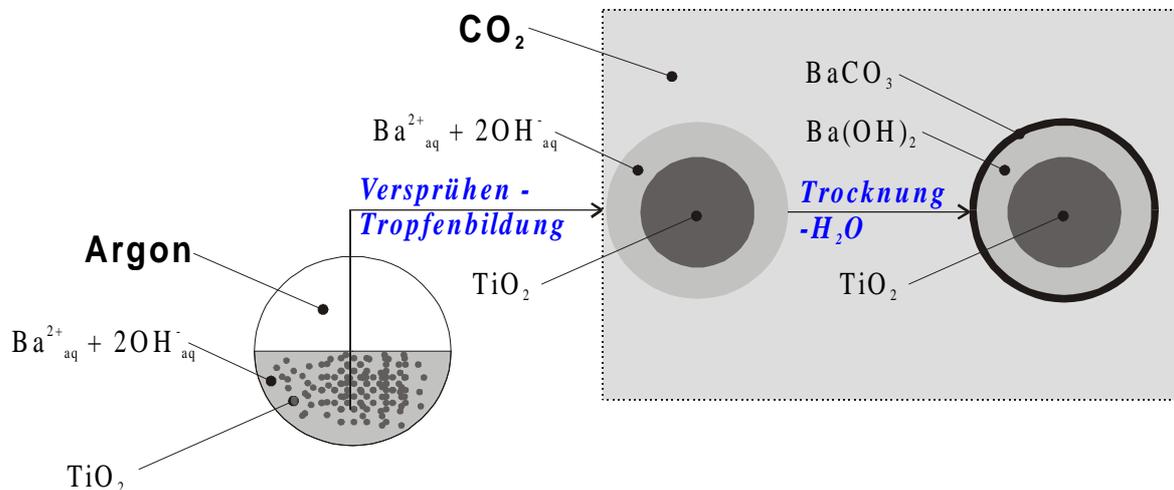


Abb. 33 Schematische Darstellung der oberflächlichen  $\text{BaCO}_3$ -Bildung bei der Sprühtrocknung der  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ -Suspension

Wie oben beschrieben, ließ sich während der Sprühtrocknung der  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ -Suspension die Bildung von  $\text{BaCO}_3$  nicht vermeiden, da in  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft getrocknet wurde. Um die in Kap. 5.1.1.3 aufgestellten Hypothesen zum  $\text{BaTiO}_3$ -Bildungsmechanismus tatsächlich auf das System  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$  applizieren zu können, musste ein direkter Kontakt zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  trotz der  $\text{BaCO}_3$ -Bildung während der Sprühtrocknung gesichert sein. Das heißt, entsprechend Abb. 33 sind an die  $\text{BaCO}_3$ -Bildung folgende Forderungen gebunden:

- i) Reaktion des  $\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  mit dem  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  der Luft,
- ii) nur im Anschluss an die Abscheidung des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  auf  $\text{TiO}_2$ -Teilchen
- iii) und demnach nur auf der Oberfläche der  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Teilchen.

Wenn aber genau diese Bedingungen gegeben sind, erweisen sich eben jene core-shell-Strukturen auf Grund ihrer Empfindlichkeit gegenüber  $\text{CO}_2$  als ein geeigneter Precursor für die Herstellung der gewünschten core-shell-strukturierten  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Teilchen. Folgendes Experiment diente zum Nachweis der oben formulierten Bedingungen.

Wenn die Bariumcarbonatbildung lediglich auf der Oberfläche von statten geht, sollten sich der relative Massebruch des gebildeten  $\text{BaCO}_3$  und die zur Verfügung stehende Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Matrix direkt proportional zueinander verhalten (Gl. 26).

$$w_{\text{BaCO}_3} = m_{\text{BaCO}_3} / m_{\text{gesamt}} \propto A_{O,\text{spez.}} \quad (26)$$

Als  $\text{TiO}_2$ -Matrix wurde das entsprechend Kap. 5.2 sprühhydrolytisch hergestellte Pulver eingesetzt. Dieses Pulver zeichnet sich entsprechend der thermischen Vorbehandlung durch

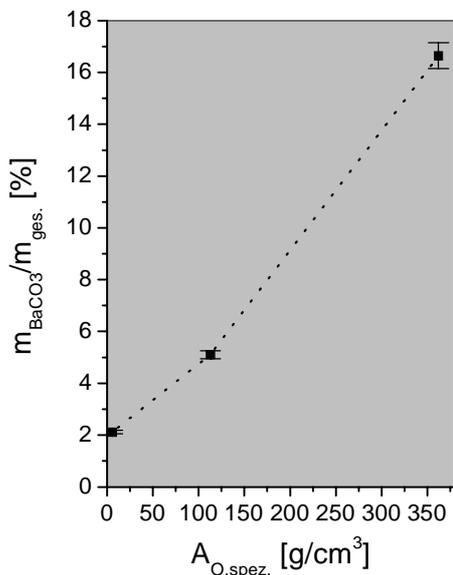


Abb. 34 Abhängigkeit des  $\text{BaCO}_3$ -Gehaltes von der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ -Matrix

unterschiedliche spezifische Oberflächen  $A_{O,\text{spez}}$  von 362; 113 und 6  $\text{m}^2/\text{g}$  aus. Die Pulver wurden wie oben beschrieben mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  beschichtet. Dabei wurden die präparativen und apparativen Bedingungen jeweils konstant gehalten. Der Masseverlust der beschichteten Pulver, der während der TG-Analysen (gemäß Abb. 29) im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 900 °C messbar war, lässt sich dem  $\text{CO}_2$ -Verlust bei der Zersetzung des  $\text{BaCO}_3$  zuordnen. Mit Hilfe dieser Größe kann die Masse,  $m_{\text{BaCO}_3}$ , bzw. der Massebruch,  $w_{\text{BaCO}_3}$ , des während der Sprühtrocknung gebildeten  $\text{BaCO}_3$  ermittelt werden. Nach Auftragung von  $w_{\text{BaCO}_3}$  gegen die spezifische Oberfläche,  $A_{O,\text{spez}}$ , der  $\text{TiO}_2$  Pulver ergibt sich die geforderte direkte Proportionalität (Abb. 34).

Die Präparation core-shell-strukturierter  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Teilchen kann folglich prinzipiell durch Umsatz des core-shell-strukturierten  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ -Precursors mit  $\text{CO}_2$  erfolgen.

### 5.1.2.2 Präparation

Entsprechend den obigen Vorbetrachtungen wurde das gemäß Kap. 5.1.1.1 präparierte core-shell-strukturierte  $\text{TiO}_2/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Gemisch als Ausgangsstoff eingesetzt. Der schematische Aufbau der Synthese-Apparatur ist Abb. 35 zu entnehmen.

Das Pulver wurde in ein Glasrohr, den Reaktionsraum, gefüllt und dessen Verschluss durch poröse Trennwände gesichert. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe wurde ein Gasstrom bestehend aus Wasserdampf und Kohlendioxid durch die zu behandelnde Probe geleitet. Hintereinander geschaltete beheizbare Glaskolben, gefüllt mit bidestilliertem Wasser bzw. festem Kohlendioxid, fungierten als Quelle für die Gase. Die Apparatur musste sich so steuern lassen, dass

- i) kein Wasserdampf in den mit festem  $\text{CO}_2$  gefüllten Kolben und
- ii) keine Laborluft in den Reaktionsraum gelangen konnte.

Dies ließ sich bewerkstelligen, indem durch Regelung der Heizwerke eine ausreichend hohe Produktion an gasförmigem Kohlendioxid gewährleistet wurde. Trotz des ständig anliegenden Unterdrucks, der gewissermaßen als Motor für den Transport des Reaktionsgases zu verstehen ist, sollte am gegenüberliegenden Ende stets Kohlendioxid aus der Apparatur entweichen. Als Kontrollinstrument diente ein Blasenähler. Das Kondensieren von Wasser im Reaktionsraum verhinderte ein Heizmantel, dessen Betriebstemperatur durch einen Thermofühler auf  $140\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt wurde.

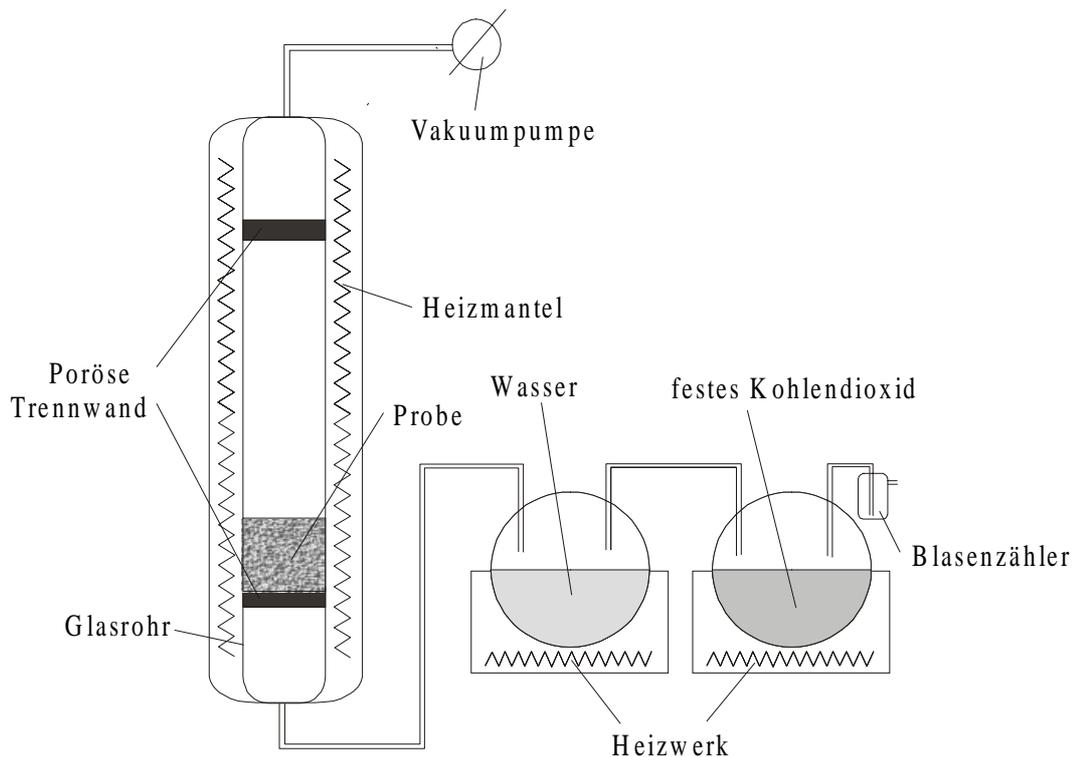


Abb. 35 Apparatur zur Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in  $\text{BaCO}_3$

Das über den Blasenähler entwichene Kohlendioxid vernachlässigend wurden  $100\text{ g}$  festes Kohlendioxid und  $200\text{ g}$  Wasser je Stunde verdampft und über die Probe geleitet. Geht man vom idealen Gasverhalten aus, dann gelingt es, die Zusammensetzung und das Volumen des Gasstromes pro Stunde mit Hilfe der *Idealen Gasgleichung* (Gl. 27) zu berechnen. Demnach wird die zu behandelnde Probe je Stunde einem Gasgemisch aus  $30\text{ l}$  gasförmigen  $\text{CO}_2$  und  $150\text{ l}$  Wasserdampf ausgesetzt.

$$pV = nRT \quad (27)$$

$$M_{\text{CO}_2} \approx 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad M_{\text{H}_2\text{O}} \approx 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad T \approx 375\text{ K}, \quad p \approx 2,33 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}, \quad R \approx 8,314 \frac{\text{Nm}}{\text{molK}}$$

Die Vollständigkeit der Reaktion wurde durch Variation des Quotienten Behandlungsdauer/Probenmasse gesteuert.

### 5.1.2.3 Charakterisierung

Um die Notwendigkeit des Wassers als CO<sub>2</sub>-Träger zu dokumentieren, wurde das Hydroxid durch einfaches Überleiten von gasförmigen Kohlendioxid über die Ba(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Strukturen in das Carbonat überführt. Das entsprach den bisherigen Erfahrungen der hohen Reaktionsfreudigkeit von Ba(OH)<sub>2</sub> gegenüber CO<sub>2</sub> [77]. Dazu wurde eine Apparatur benutzt, die prinzipiell der in Abb. 35 entspricht, jedoch ohne das zwischengeschaltene Wasserdampfreservoir ausgestattet war.

Um die Vollständigkeit des Umsatzes vom Bariumhydroxid zum Bariumcarbonat zu überprüfen, wurden FTIR-Messungen durchgeführt.

Die Infrarot-Spektroskopie kann mit Blick auf Metalloxide nur eingeschränkt genutzt werden. So lassen sich die Spektren von in KBr gepressten Metalloxiden nur selten brauchbar auswerten (CHRISTENSEN-Effekt [78]...*Asymmetrische Banden durch anomale Dispersion hervorgerufen durch großen Brechungsindex-Unterschied zwischen Substanz und Matrix*). Liegen, wie in diesen Fall IR-sensitive Carbonat-Ionen oder Hydroxid-Ionen vor, so eignet sich die FTIR-Spektroskopie auf Grund ihrer einfachen und schnellen Handhabbarkeit als ein hervorragender, prozessbegleitender Indikator.

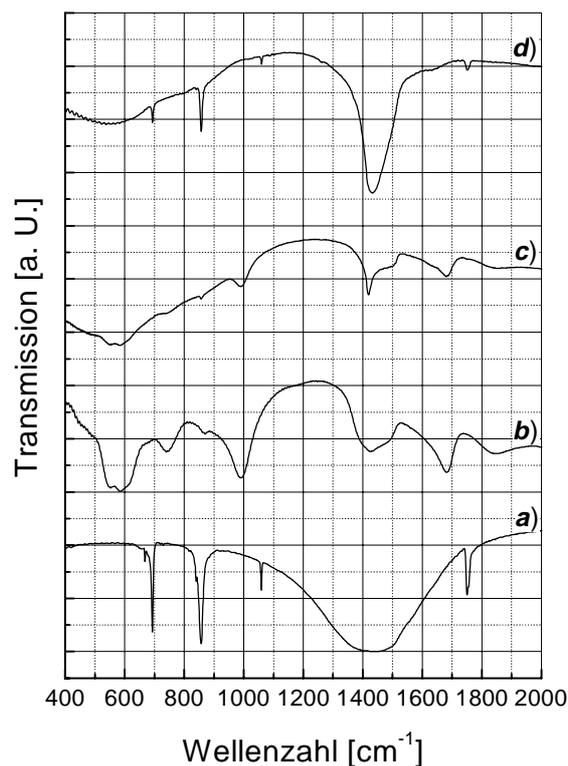


Abb. 36 FTIR-Spektren von BaCO<sub>3</sub> (MERCK) (a), Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O (b), TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (c) und TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (d)

In Abb. 36 a bzw. 36 b sind die FTIR-Spektren eines kommerziell erhältlichen BaCO<sub>3</sub> (Merck 1711) bzw. des sprühtrockneten Ba(OH)<sub>2</sub> \* H<sub>2</sub>O-Pulvers dargestellt. Ein rein optischer Vergleich beider Spektren lässt schon deutliche Unterschiede erkennen. Während in Abb. 36 a die intensiven Signale bei 692, 857 cm<sup>-1</sup> bzw. 1059, 1749 cm<sup>-1</sup> die typischen Deformations- bzw. Valenzschwingungen der Carbonat-Ionen [79] markieren, sind in Abb.

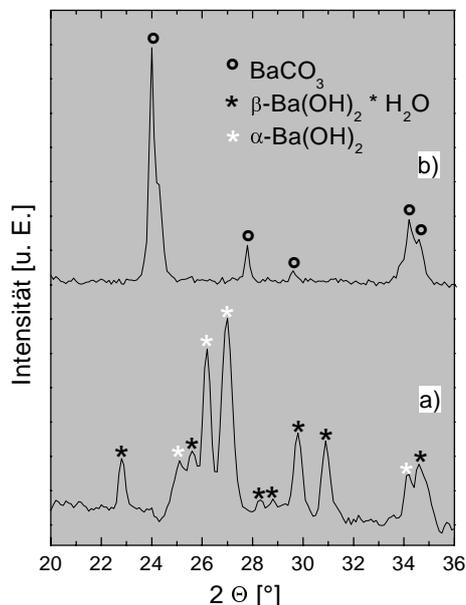
36 b die für  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  typischen  $\text{OH}^-$ -Valenz- bzw.  $\text{OH}$ -Deformationsschwingungen für die Signale bei  $3568$ ,  $3580 \text{ cm}^{-1}$  und  $1428$ ,  $1681 \text{ cm}^{-1}$  verantwortlich. Abb. 36 c zeigt das Spektrum des 5h mit  $\text{CO}_2$  (g), ohne Wasserdampf, behandelten Pulvers. Wie ein optischer Vergleich mit Abb. 36 a bzw. Abb. 36 b deutlich macht, entspricht das Spektrum dem des sprühgetrockneten  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pulvers. Der schwach ausgeprägte Peak bei  $857 \text{ cm}^{-1}$  ist auf das während der Sprühtrocknung oberflächlich gebildete  $\text{BaCO}_3$  zurückzuführen.

**Tab. 6** IR-Schwingungen der  $\text{BaCO}_3$ -,  $\text{Ba(OH)}_2$ -,  $\text{Ba(OH)}_2/\text{TiO}_2$ -Pulver behandelt mit  $\text{CO}_2$  und mit einem  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (je 5 h)

Probe	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]												
$\text{BaCO}_3$		693		857		1059		1749					
$\text{Ba(OH)}_2$ , sprühgetrocknet		586		739		990		1428	1681		3568	3580	3623
$\text{Ba(OH)}_2/\text{TiO}_2$ , $\text{CO}_2$ , 5h	+	-	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	
$\text{Ba(OH)}_2/\text{TiO}_2$ , $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , 5h	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-

Deutlicher werden diese Beobachtungen bei genauerem Vergleich der in Tab. 6 aufgelisteten Peaklagen. Trotz 5 std. Behandlung, während der  $150 \text{ l CO}_2$  (g) über  $20 \text{ g}$  Probe geleitet wurden, ist ein Umsatz zum  $\text{BaCO}_3$  nicht zu beobachten. Nutzt man ein der obigen Vorschrift entsprechendes  $\text{CO}_2$  (g)/ $\text{H}_2\text{O}$  (g)-Gemisch als Reaktionsgas (Abb. 36 d), so zeichnet sich das IR-Spektrum nach 5h-iger Behandlung durch die typischen Signale des  $\text{BaCO}_3$  aus.

Um die Vollständigkeit der Reaktion und die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie überprüfen zu können, wurden Röntgen-



**Abb. 37** XRD-Muster des sprühgetrockneten  $\text{TiO}_2/\text{Ba(OH)}_2$ -Pulvers nach 5-stündiger Behandlung mit  $\text{CO}_2$  (g) (a) und  $\text{CO}_2$  (g)/ $\text{H}_2\text{O}$  (g) (b)

pulverdiffraktogramme der mit  $\text{CO}_2$  (g) (Abb. 37 a) bzw.  $\text{CO}_2$  (g)/ $\text{H}_2\text{O}$  (g)-Gemisch (Abb. 37 b) behandelten Proben aufgenommen. Das XRD-Muster der mit  $\text{CO}_2$  behandelten Probe entspricht dem eines Gemisches aus  $\alpha\text{-Ba(OH)}_2$  (JCPDS 22-1054) und  $\beta\text{-Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 26-0154). Die Signale des Musters der mit dem  $\text{CO}_2$  (g)/ $\text{H}_2\text{O}$  (g) behandelten Probe lassen sich dem orthorhombischen  $\text{BaCO}_3$  (Witherit, JCPDS 47-1471) zuordnen. Die Signale des vorgelegten Anatas sind in keinem der beiden XRD Muster markierbar. Diese Befunde korrelieren mit den

entsprechenden IR-Spektren und bestätigen die Funktion des Wasserdampfes als notwendiger Träger und Vermittler des Kohlendioxids.

Um mit Hilfe der Elektronenmikroskopie die gewünschten core-shell-Strukturen nachzu-

weisen, wurde zunächst eine indirekte Herangehensweise gewählt.

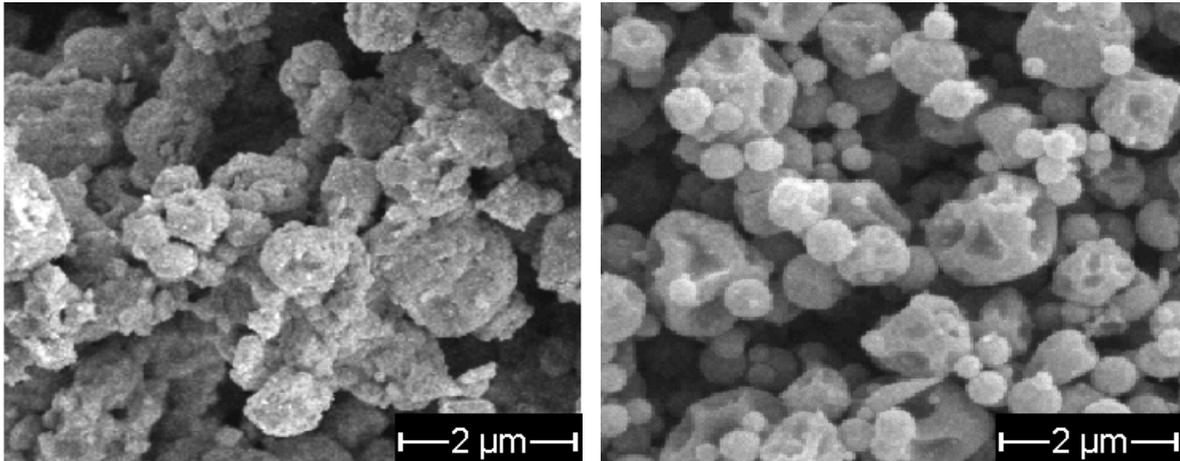


Abb. 38 ESEM-Aufnahmen des reinen  $\text{BaCO}_3$ -Hüll-Materials (*links*) und der  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  core-shell-Teilchen (*rechts*)

In Abb. 38 (*links*) ist eine ESEM-Aufnahme des durch Sprühtrocknung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und anschließender Carbonatisierung hergestellten  $\text{BaCO}_3$  zu sehen. Das Pulver besteht aus relativ unregelmäßig agglomerierten Strukturen, deren Oberfläche deutlich Unterstrukturen erkennen lässt. Diese Struktur unterscheidet sich deutlich von der des  $\text{TiO}_2$ -Kernmaterials (Abb. 24, *links*). Die in Abb. 38 (*rechts*) dargestellte elektronenmikroskopische Aufnahme der  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Mischung zeigt, dass die für den Beschichtungserfolg notwendige Strukturtransparenz gegeben ist. Die Teilchen zeichnen sich durch die für den  $\text{TiO}_2$ -Kern typischen sphärischen Formen aus, die auch hier durch typische Dellen und Buchten gezeichnet sind. Die Oberfläche ist im Gegensatz zum Kernmaterial strukturiert und setzt sich aus kleinen, dem Hüllmaterial entsprechenden Unterstrukturen zusammen.

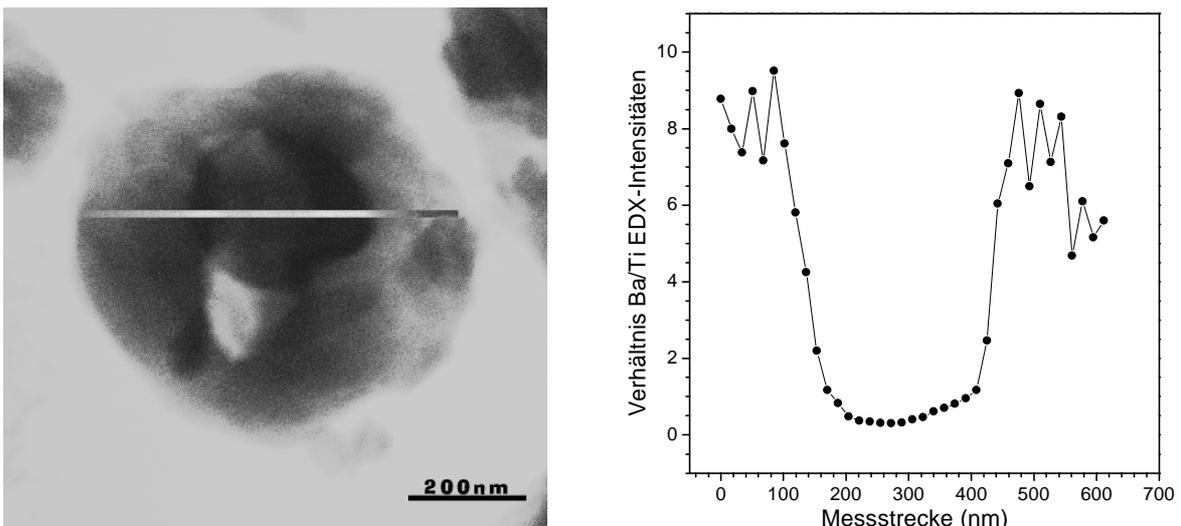


Abb. 39 Hellfeldabbildung der  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  core-shell-Struktur (*links*), Verhältnis der Nettointensitäten der  $\text{Ba}_{L\alpha}$ - und  $\text{Ti}_{K\alpha}$ -Peaks (*rechts*), gemessen entlang der abgebildeten Linie

Auf Elektronentransparenz gedünnte Proben (Schichtstärke  $\sim 30$  nm) wurden im STEM bei einer Beschleunigungsspannung von 100 keV untersucht.

In Abb. 39 (links) ist die Hellfeldabbildung einer  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  core-shell-Struktur zu sehen. Das Pulverteilchen wurde dabei in seinem oberen Bereich aufgetrennt.  $\text{TiO}_2$ -Kern (dunkel) und  $\text{BaCO}_3$ -Hülle (hell) sind deutlich zu erkennen. Entlang der markierten Linie wurde ein EDX-Linienscan mit 17 nm Punktabstand aufgenommen. Das Verhältnis der Nettointensitäten der  $\text{Ba}_{L\alpha}$ - und  $\text{Ti}_{K\alpha}$ -Peaks, das aus den jeweiligen Spektren ermittelt wurde, ist als Funktion des Ortes in Abb. 39 (rechts) dargestellt. Auch hier zeigt die Messung die erwartete Verteilung der Kern- bzw. Hüll-Komponenten. Die ermittelten Größenverhältnisse stimmen mit den theoretisch erwarteten Werten tendenziell überein. Das Auftreten von Barium im Bereich des Ti-Kerns kann einerseits durch die Überlappung der Ti- und Ba-Hauptlinien erklärt werden. Andererseits könnte auch partielle Detektion der intakten  $\text{BaCO}_3$ -Rückseite des core-shell-Teilchens Ursache für das Auftreten der Barium-Signale sein.

Die Messung der Photo-Elektromotorischen Kraft (PEMK) als Instrument zur Indizierung von core-shell-strukturierten Teilchen wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals angewandt. Da diese analytische Methode nicht zu den Standardmethoden zur Aufklärung von oxidischen Strukturen zählt, soll im folgenden das Messprinzip umrissen werden.

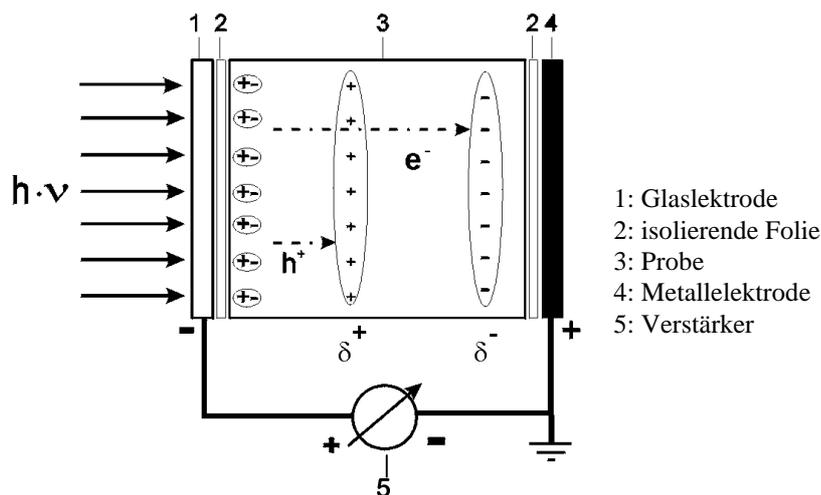


Abb. 40 Prinzip der Entstehung einer Photo-EMK (PEMK) und Messprinzip

Pulsbelichtung generiert in festen Photoleitern einen Konzentrationsgradienten an Elektron-Loch-Paaren, der eine Diffusion der Ladungsträger ins Kristallinnere auslöst. Bei unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern kommt es zur räumlichen Trennung der Ladungsschwerpunkte. Ein inneres elektrisches Feld baut sich zwischen belichteter und unbelichteter Seite des Kristalls auf. Diese temporäre Potenzialdifferenz tritt nach außen als PEMK oder DEMBER-Spannung [80] in Erscheinung. Deren Größe  $U$  ist proportional der Zahl der freien Ladungsträger und kann in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. PEMK-Messungen erfolgen ohne äußere elektrische Felder. Damit erhält man Aussagen über das natürliche Verhalten der Ladungsträger in der Probe. Darüber hinaus ist diese Methode sehr empfindlich gegenüber Struktureinflüssen.

Die Oberflächenchemie der Photoleiter bestimmt die PEMK-Parameter ganz wesentlich. Das zeigen Arbeiten sowohl an Silberhalogeniden [81] und Metalloxiden [82] als auch an organischen Pigmenten [83]. Abb. 40 zeigt das beschriebene Prinzip der Entstehung einer

PEMK in Kombination mit dem Messprinzip.

Bei einer Pulsbelichtung wächst die PEMK bis zu einem Maximalwert  $U_{\text{MAX}}$  und klingt in Folge von Rekombination der Elektronen mit den entgegengesetzt geladenen Löchern (Fallen) auf Null ab. Zur Beschreibung des Abklingprozesses erweist sich in der Mehrzahl der Fälle ein biexponentielles Zeitgesetz (Gl. 28) als geeignet.

$$U(t) = U_1^0 \cdot \exp(-k_1 t) + U_2^0 \cdot \exp(-k_2 t) \quad (28)$$

$$U_{\text{MAX}} = U_1^0 + U_2^0 \quad (29)$$

Die Summe der Teil-PEMK  $U_1^0$  und  $U_2^0$  entspricht dem Maximalwert  $U_{\text{MAX}}$  der PEMK (Gl. 29). Da die Vorzeichen von  $U_1^0$  und  $U_2^0$  beliebig sein können, beschreibt Gl. 28 sowohl einfach abklingende PEMK-Signale als auch solche mit Nulldurchgang. Per Definition ist der Prozess Nr. 1 immer der schneller abklingende Prozess ( $k_1 > k_2$ ). Spezielle Untersuchungen zum Einfluss der Verteilung der Fallen in Oberflächennähe und im Volumen organischer Photoleiter auf die PEMK-Parameter zeigen, dass der schneller abklingende Prozess (Parameter  $U_1^0$ ,  $k_1$ ) einer in Oberflächen-nahen Bereichen befindlichen PEMK zugeordnet werden kann [83].

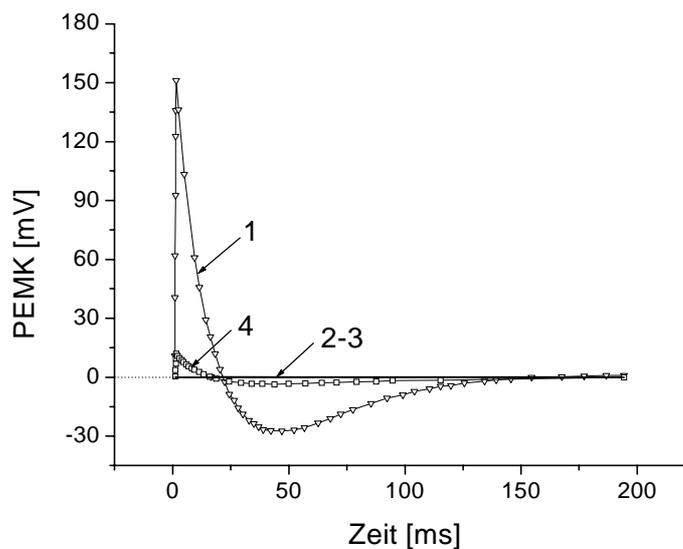


Abb. 41 PEMK-Messungen an  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{BaCO}_3$  (2), core-shell-strukturierten (3) und klassisch gemischten (4)  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Proben (Blitzwellenlänge: 337 nm)

Abb. 41 zeigt den Verlauf der PEMK-Kurven des reinen  $\text{TiO}_2$  (core-Material), des reinen  $\text{BaCO}_3$  (shell-Material), der  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  core-shell-Struktur sowie eines entsprechend der klassischen Methode (Kap. 2.2.1) gefertigten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Gemenges. Die den Kurven entnommenen Parameter wurden in Tab. 7 zusammengefasst. Es lassen sich folgende Aussagen treffen:

- i) Das reine  $\text{TiO}_2$  (core-Material) zeigt ein PEMK-Signal mit Nulldurchgang, das mit positivem Vorzeichen beginnt. Dabei ist  $U_{\text{MAX}}$  mit 152 mV sehr hoch.  $k_1$  und  $k_2$  nehmen beim reinen  $\text{TiO}_2$  vergleichbare Werte an.
- ii) Das reine  $\text{BaCO}_3$  (shell-Material) zeigt kein PEMK-Signal (kein Photoleiter).
- iii) Die  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  core-shell-Struktur zeigt ebenfalls keinerlei PEMK-Signal.

- iv) Die Abklingkonstanten  $k_1$  und  $k_2$  der PEMK des klassisch vermengten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Gemisches entsprechen etwa denen des reinen  $\text{TiO}_2$ .

Vorzeichen und Betrag des Maximalwertes,  $U_{\text{MAX}}$ , der PEMK des reinen  $\text{TiO}_2$  zeigen, dass sich dieses erwartungsgemäß wie ein n-Typ-Photoleiter (Elektronenleiter) verhält, und dass die Effizienz der Ladungstrennung bei Belichtung sehr hoch ist. Die sehr ähnlichen Werte für  $k_1$  und  $k_2$  sprechen für vergleichbare Geschwindigkeiten des Ladungstransportes in oberflächennahen Bereichen und im Volumen des reinen  $\text{TiO}_2$ .

**Tab. 7**  $U_{\text{MAX}}$  und die kinetischen Parameter entnommen aus den PEMK-Messungen an  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ , core-shell-strukturierten und klassisch gemischten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$  Proben

Probe	$U_{\text{MAX}}$ [mV]	$U_1^0$ [V]	$U_2^0$ [V]	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\text{TiO}_2$	$152.0 \pm 2.1$	$9.473 \pm 0.027$	$-9.321 \pm 0.026$	$43.6 \pm 0.2$	$42.8 \pm 0.1$
$\text{BaCO}_3$		0	0	-	-
$\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$	core-shell-strukturiert	0	0	-	-
	klassisch gemischt	$14.2 \pm 0.6$	$1.764 \pm 0.298$	$-1.749 \pm 0.297$	$45.4 \pm 0.1$

Im klassisch vermengten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -System liegen  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , örtlich aufgelöst betrachtet, nebeneinander vor. Infolge parasitärer Lichtabsorption durch das  $\text{BaCO}_3$  sinkt zwar der Wert für  $U_{\text{MAX}}$  auf ca. 14 mV, die für  $\text{TiO}_2$  typischen Abklingkonstanten bleiben jedoch annähernd konstant erhalten. Das völlige Ausbleiben eines PEMK-Signals im core-shell-System entspricht den Erwartungen, wonach eine PEMK-inerte  $\text{BaCO}_3$ -Hülle das photoaktive  $\text{TiO}_2$  im Kern vollständig abschirmen müsste. Die Strukturen zeigen die für  $\text{BaCO}_3$  charakteristische „Immunität“ gegenüber Photoelektronen.

#### 5.1.2.4 $\text{BaTiO}_3$ -Bildungsmechanismus im core-shell-strukturierten $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -System

Um den Bildungsmechanismus in situ verfolgen zu können, wurde die Masseabnahme während des Calcinierens (Heizrate -  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) gemessen.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen (TG) Messung (Abb. 42) entsprachen den theoretischen Erwartungen. Der Masseverlust setzt bei ca.  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ein und ist bei ca.  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Die Größe des Masseverlustes bei Vorgabe eines stöchiometrischen  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Gemenges sollte theoretisch 15,87 % betragen. Praktisch belief sich dieser Wert bei  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf 16,00 %. Diese Abweichung kann auf physikalisch gebundene  $\text{CO}_2$ -Anteile zurückgeführt werden, die nach Vollendung der Carbonatisierung im Pulver verblieben sind.

Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung sollte in den verschiedenen Temperaturstufen (Messpunkte in Abb. 42) entlang TG-Kurve untersucht werden. Dazu wurden jeweils ca. 500 mg der ungetemperten Probe in einen Tiegel (Korund) gefüllt und im Widerstandsofen mit  $10 \text{ K}/\text{min}$  auf Temperaturen zwischen  $800$  und  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach Erreichen der entsprechenden Temperaturen wurden die Proben unverzüglich aus dem Ofenraum verbracht und auf Raumtemperatur abgekühlt (Abschrecken). Die gemessenen Masseverluste wurden in Abhängigkeit zur vorgelegten Temperatur parallel zur TG-Kurve in Abb. 42 dargestellt. Verbindet man die so erhaltenen Messpunkte, so hält die Kurve der Simulation der in situ Beobachtung (TG, durchgezogene Linie) durchaus stand. Die punk-

tuell erstellte Kurve folgt der TG-Kurve in Form und Betrag. Die geringen Abweichungen im Masseverlust sind stets mit positiven Vorzeichen behaftet. Dieses Phänomen wird durch Restwärme nach Entfernung aus dem heißen Ofenraum hervorgerufen.

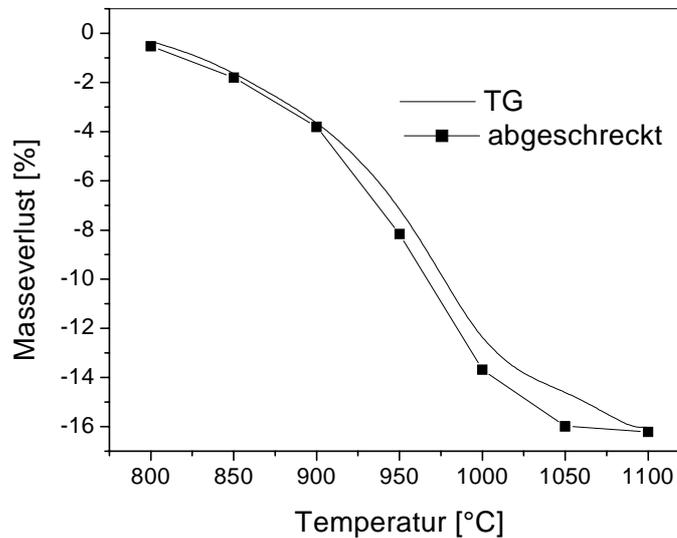


Abb. 42 Masseverlust nach TG und nach Abschrecken getemperter, core-shell-strukturierter  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Pulver auf Raumtemperatur

Die getemperten und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckten Pulver wurden der XRD unterzogen. Der Messbereich betrug  $2\Theta = 20$  bis  $50^\circ$ . Die in Abb. 43 dargestellten XRD-Muster wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für den Bereich  $2\Theta = 20$  bis  $37^\circ$  abgebildet. Die Zuordnung zu den mit farbigen Symbolen belegten Zwischenphasen erfolgte durch Vergleich mit den Daten aus der Kartei der JCPDS.

- 800 °C** In Anlehnung an die Ergebnisse der TG, korreliert der geringe Masseverlust bei 800 °C (ca. 0,5 Masse-%) mit der Bildung von geringen Mengen  $\text{BaTiO}_3$ . In diesem Stadium lassen sich keinerlei Barium- oder Titan-reiche Zwischenphasen beobachten. Die Signale des Titandioxid-Kerns sind nur schwach ausgeprägt.
- 850 °C** In diesem Stadium vollzieht sich die Bildung der Titan reichen Phase  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . Dieses Polytitanat ist gemäß KIRBY und WECHSLER [14] das Titan-reichste Bariumpolytitanat im Stoffsystem  $\text{TiO}_2/\text{BaO}$ .
- 900 °C** Bei 900 °C lassen sich erstmals Spuren der Barium-reichen Phase  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  beobachten. Diese als Bariumorthotitanat bezeichnete Phase tritt immer dann auf, wenn eine Grenzfläche zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  vorliegt. Diese Voraussetzung wird vom gegebenen Modellsystem gewährleistet.
- 950 °C** Bei diesen Temperaturen bildet sich zusätzlich  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Dieses Bariumpolytitanat ist bezüglich seines Titangehaltes dem  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  ähnlicher als dem  $\text{BaTiO}_3$ . Entgegen den in [14] durchgeführten Stabilitätsuntersuchungen, erweist sich das  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  auch bei 950 °C als stabil. Die Intensitäten der  $\text{BaCO}_3$ -Signale nehmen erheblich ab.

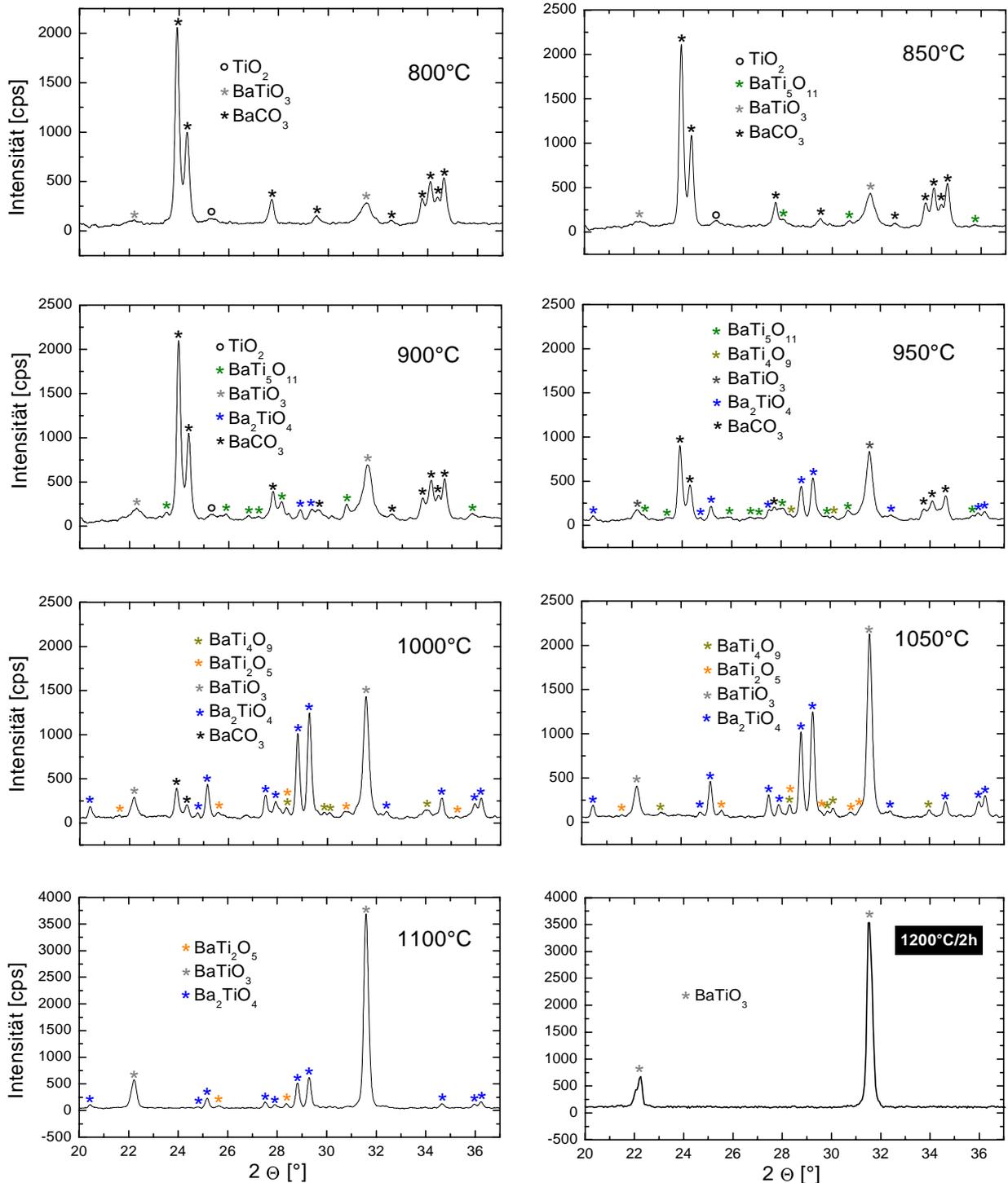


Abb. 43 XRD-Muster des core-shell-strukturierten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Pulvers, getempert (abgeschreckt) bei 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100 °C (ohne Haltezeit) bzw. 2h getempert bei 1200 °C

**1000 °C** In der bei 1000 °C getemperten Probe sind die Signale des  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  nicht mehr zu beobachten. Statt dessen treten nun die Signale des  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  auf. Die Intensitäten der  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ - und  $\text{BaTiO}_3$ -Peaks nehmen im gleichen Maße zu.

**1050 °C** Das Ausbleiben der  $\text{BaCO}_3$ -Peaks deutet auf dessen Verbrauch hin und korreliert mit dem Abflachen der Masseverlust-Kurve in Abb. 42. Die Signale des  $\text{BaTiO}_3$  wachsen relativ zu denen des  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ .

1100 °C Die Signale des  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  sind nicht mehr zu beobachten, die des  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  sind nur noch schwach ausgeprägt. Das Verhältnis der Peakintensitäten zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  steigt weiter zugunsten des  $\text{BaTiO}_3$ .

1200 °C/2h Die Signale sämtlicher Barium- bzw. Titan-reicher Bariumtitanat-Phasen sind verschwunden. Lediglich die Peaks des tetragonalen  $\text{BaTiO}_3$  lassen sich beobachten.

Abb. 44 fasst diese Beobachtungen graphisch in Form eines Reaktionsschemas zusammen.

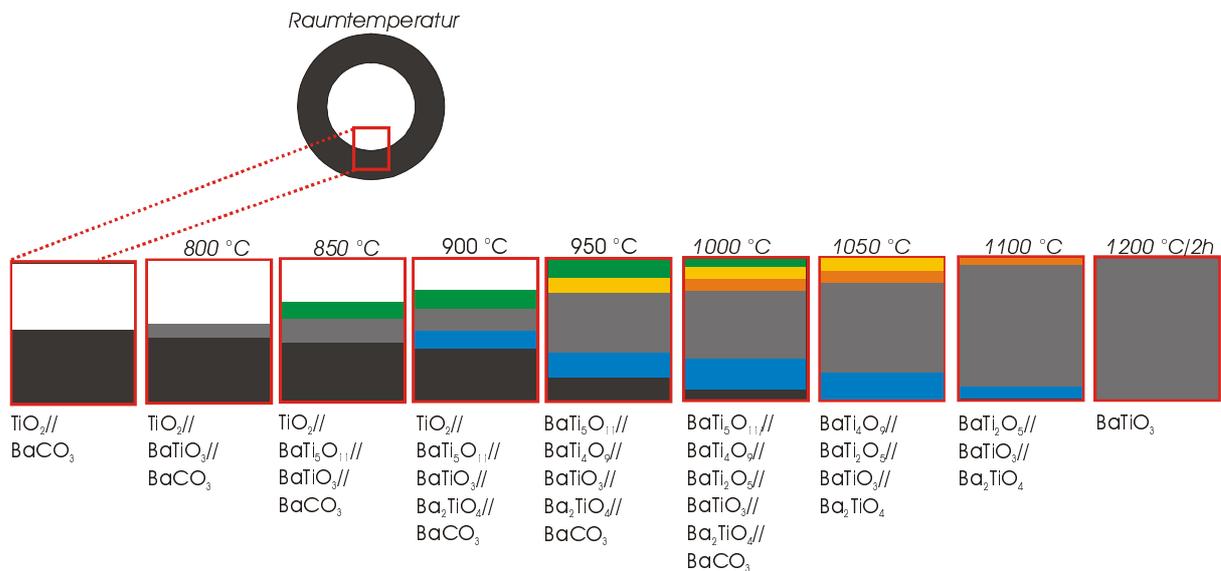


Abb. 44  $\text{BaTiO}_3$ -Bildungsmechanismus in core-shell-strukturierten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Gemengen

Bei Temperung core-shell-strukturierter  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Teilchen lässt sich zunächst lediglich die Bildung von  $\text{BaTiO}_3$  beobachten. Anschließend bildet sich mit  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  die Titan-reichste Phase im System  $\text{TiO}_2$ -BaO. Dies kann nur an der (mit Titan „gesättigten“) Grenzfläche  $\text{TiO}_2//\text{BaTiO}_3$  geschehen und ist nur erklärbar, wenn man alleinig von Bariumionen (und Sauerstoffionen) als diffundierende Spezies ausgeht. Anschließend bildet sich an der (mit „Barium“ gesättigten) Grenzfläche  $\text{BaCO}_3//\text{BaTiO}_3$  die einzige, bekannte Barium-reiche Phase  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ . Im weiteren Verlauf der  $\text{BaTiO}_3$ -Genese formieren sich an den neu entstandenen Grenzflächen alle im  $\text{TiO}_2$ -BaO-Phasendiagramm bekannten Bariumpolytitanate der allgemeinen Formel  $\text{BaTi}_x\text{O}_{1+2x}$ , mit  $x = 2; 4; 5$ . Deren Ti/Ba-Verhältnis liegt jeweils zwischen denen der angrenzenden Bariumtitanat-Phasen. Die primäre Bariumquelle,  $\text{BaCO}_3$ , nimmt quantitativ mit zunehmender Temperatur und Temperdauer ab. Alle anderen Phasen fungieren während des Bildungsprozesses als sekundäre Bariumquellen, von denen die aus dem  $\text{BaCO}_3$  stammenden Ba-Spezies an den nächsten, Barium-ärmeren Nachbarn weitergereicht werden. Es entsteht ein Gradient, der aus der Differenz der Bariumkonzentrationen gespeist wird. Ein gerichteter Bariumionen-„Fluss“ bildet sich aus. Mit zunehmender Temperatur (und Dauer) nimmt die Größe des Gradienten ab. Dies dokumentiert sich zunächst im Verbrauch des im Kernbereich befindlichen, Titan-reichsten Polytitanats  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . In gleichem Maße wie der Anteil des  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  sinkt, nehmen die Anteile der weniger Titan-reichen Phasen zu. Zunächst steigt der Anteil des  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  und im Anschluss, auf Kosten des  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , der des  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ . Daher ist festzustellen, dass die Phasengrenzflächen in Richtung des Korninneren wandern. Nach zweistündiger Temperung

bei 1200 °C ist der Gradient vollständig aufgebraucht und das System hat sich entsprechend seiner stöchiometrischen Vorgabe ( $[\text{Ti}]/[\text{Ba}] = 1$ ) vollständig zugunsten des  $\text{BaTiO}_3$  „entspannt“.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass entgegen den bisherigen Beobachtungen [22 - 25] nicht nur eine Reaktion an der Grenzfläche zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  von statten geht und in der Bildung von  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  mündet. Legt man core-shell-strukturierte  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Gemenge vor, so sind die  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ -Fronten stets voneinander getrennt. Es müssen sich zwangsläufig auch Reaktionen an der  $\text{BaTiO}_3//\text{TiO}_2$ -Grenzfläche beobachten lassen. Diese Reaktionen führen zur Bildung Titan-reicher Bariumtitanate. Unter Bezugnahme auf die von SCHMALZRIED [84] untersuchten allgemeinen Vorgänge bei Reaktionen in mehrphasigen Systemen erweist sich diese Beobachtung im vorgelegten System als nicht unlogisch. Nach SCHMALZRIED kommt es immer dann zur Ausbildung einer mehrphasigen Produktschicht, wenn zwischen den binären Ausgangsphasen mehrere Verbindungen nach Ausweis des Phasendiagramms auftreten. Trotzdem das Phasendiagramm  $\text{TiO}_2/\text{BaO}$  [14] eine Reihe von Bariumpolytitanaten im Temperaturbereich bis 1100 °C aufweist, wurde dieses Phänomen bei der  $\text{BaTiO}_3$ -Genese im untersuchten  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -System noch nie praktisch beschrieben. Grund dafür war das Fehlen eines dem theoretischen core-shell-Ansatz [22 - 25] adäquaten, realen Modells, das hier erstmals experimentell hergestellt und untersucht werden konnte.

Da die Festkörperdiffusion alleinig vom  $\text{BaCO}_3$  ausgeht und in Richtung  $\text{TiO}_2$ -Inneres vorschreitet, fungieren die  $\text{TiO}_2$ -Teilchen generell als core-ähnliche Templates. Liegt ein kompaktes  $\text{BaCO}_3$ -Teilchen in Nachbarschaft zu mehreren  $\text{TiO}_2$ -Teilchen wird sich die Diffusion in alle direkt anliegenden  $\text{TiO}_2$ -„Nachbarn“ vollziehen. Die Diffusion ist ungerichtet. Es bildet sich ein Agglomerat. Im Falle des core-shell-strukturierten Precursors gelingt es  $\text{BaTiO}_3$ -Teilchen zu erzeugen, deren Gestalt und Größe während der Calcination nicht durch Agglomerationsvorgänge verändert wurden. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der gerichteten Barium-Diffusion innerhalb der Teilchen, die gewissermaßen als geschlossene Reaktionsräume betrachtet werden können. Dennoch bleibt festzustellen, dass diese core-shell-Strukturen keineswegs einer idealen Mischung aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$  entsprechen. Auf Grund der definierten Struktur wird durch Bildung kristalliner Barrieren das homogene, Zwischenphasen-freie Generieren von  $\text{BaTiO}_3$  verhindert. Im Hinblick auf die praktischen Konsequenzen ergibt sich die Forderung nach sehr feinen, möglichst quasi-atomar verteilten Ausgangsstoffen.

### 5.1.3 Sprühhydrolyse von Ba,Ti-Doppelalkoholat – eine alternative Methode

Das gezielte thermische oder hydrolytische Behandeln von Titan- und Bariumalkoholaten bzw. Titan-Barium-Doppelalkoholaten [85, 86] ist eine Methode, mit deren Hilfe es möglich ist, Bariumtitanat-Pulver ( $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$ ) mit eingestellter Stöchiometrie ( $x/y = 1$ ) herzustellen. So beschreiben SUYAMA et al. [85] eine Methode zur Herstellung eines sehr feinen Bariumtitanats, in deren Verlauf Barium-Titan-Doppelalkoholat-Kristalle der chemischen Formel  $\text{BaTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  durch thermische Spaltung zu  $\text{BaTiO}_3$  umgesetzt wurden. Als entscheidende, vorteilhafte Eigenschaft dieses  $\text{BaTiO}_3$ -Precursors stellen die Autoren die homogene Mischung auf molekularer Ebene im Alkoholat-Kristall heraus.

Die neu entwickelte Methode der Sprühhydrolyse eines Barium-Titan-Doppelalkoholats kann als effizientes Syntheseverfahren zur Herstellung eines stöchiometrischen  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvers beschrieben werden. Das Pulver zeichnet sich zudem durch eine enge Partikelgrößenverteilung aus. Diese Eigenschaft spiegelt sich in der homogenen Korngrößenverteilung im Keramikgefüge wider. Im Verlaufe der thermischen Behandlung des Precursors ist die Formierung einer Barium-Titan-Carbonatoxid-Zwischenphase zu beobachten. Hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM) in Verbindung mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) und thermoanalytischen Messungen beweisen die Existenz der bis dato kontrovers diskutierten intermediären Carbonatoxid-Phase (siehe Kap. 2.2.2).

### 5.1.3.1 Präparation

Als Hydrolyse-empfindliche Ausgangssubstanz wurde ein kommerzielles Barium-Titan-Doppelalkoholat (BTD),  $\text{BaTi}(\text{OR})_x$  ( $R =$  primärer, sekundärer oder/und tertiärer aliphatischer Rest), der Firma *ABCR GmbH & Co.* eingesetzt. Der vom Hersteller ausgewiesenen Spezifikation dieser Substanz konnten keine Informationen bezüglich des Alkoholat-Typus entnommen werden. Massenspektrometrische Untersuchungen unsererseits erbrachten ebenfalls keinerlei aufschlussreiche Befunde. Das molare Barium/Titan-Verhältnis wurde mit 1:1 angegeben. Das Alkoholat wurde mit wasserfreiem Propan-2-ol versetzt, so dass sich eine 1,5 Masse%-ige Lösung ergab. Diese braune Lösung konnte der Sprühhydrolyse unterzogen werden. Dabei diente die in Kap. 4.2.2 vorgestellte Geräteanordnung als Syntheseapparatur. Um das vorzeitige Hydrolysieren zu verhindern, wurden sämtliche Arbeitsschritte unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Der modifizierte Mini-Sprühtrockner BÜCHI B-191 erlaubt den gewünschten inerten Transport des BTD über eine Peristaltikpumpe in die Sprühdüse ( $\varnothing$  0,7 mm). Die anliegende Pressluft (600 l/h) führt am Ausgang der Düse zum Zerstäuben des BTD, das bei Kontakt mit der über einen Aspirator angesaugten und auf 180 °C erhitzten Luft/Wasserdampf-Mischung hydrolysiert und über einen Zyklon separiert wird. Die Fördermenge des BTD wurde so eingestellt, dass sich ein molares Verhältnis Wasser/BTD  $\sim 15$  einstellte.

Um die während der  $\text{BaTiO}_3$ -Bildung auftretenden Phänomene untersuchen zu können, wurden vergleichende FTIR-Untersuchungen an getempertem Bariumtitanoxalat (zur Herstellung siehe Kap. 8.1), an entsprechend obiger Prozedur sprühhydrolysiertem und getempertem Strontium-Titan-Doppelalkoholat (STD)  $\text{SrTi}(\text{OR})_x$  (Fa. *ABCR GmbH & Co.*) und an ausgewählten Erdalkalicarbonaten durchgeführt.

### 5.1.3.2 Eigenschaften als Keramikprecursor-Pulver

Sowohl das ungetemperte als auch das 2h bei 1100 °C behandelte, sprühhydrolytisch hergestellte Pulver wurden chemisch aufgeschlossen und deren Barium- und Titangehalt bestimmt. Das Barium/Titan-Verhältnis beträgt in beiden Fällen  $\text{Ba/Ti} = 1,007 \pm 0,001$ . Demnach führt weder der durch die Sprühhydrolyse bedingte Kontakt mit Wasser, noch die zur Beseitigung organischer Reste und die zur vollständigen Kristallisation notwendige Calcination zur Veränderung des durch das Doppelalkoholat vorgegebenen molaren Ba/Ti-Verhältnisses.

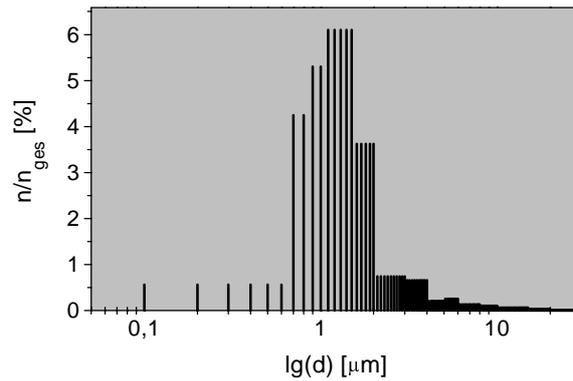


Abb. 45 Partikelgrößenverteilung des sprühhydrolysierten BTD nach 1-stündigem Tempern bei 1100 °C (d...Teilchendurchmesser; n...Anzahl der Teilchen mit entsprechenden Durchmesser;  $n_{\text{ges}}$ ...Anzahl aller Teilchen)

Der mittlere Teilchendurchmesser des bei 1100 °C getemperten Pulvers beträgt 1,28 µm. In Abb. 45 ist die Partikelgrößenverteilung dargestellt, aus der hervorgeht, dass der Hauptanteil (ca. 85 %) der Teilchen im Größenbereich von ca. 1-1,5 µm vorliegt. Dies ist eine günstige Voraussetzung für die Herstellung von Keramiken mit homogener Korngrößenverteilung.

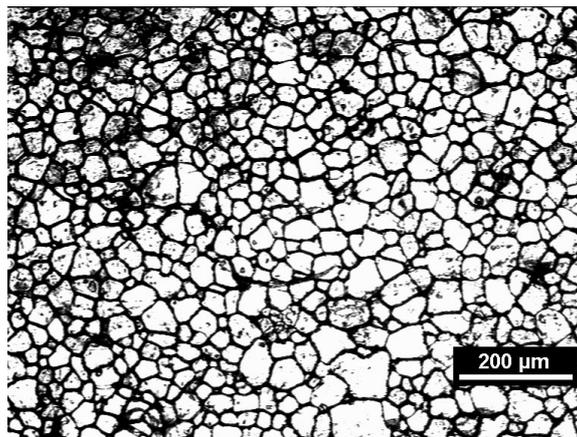


Abb. 46 Gefüge einer aus sprühhydrolytisch hergestellten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver gefertigten Keramik nach 1-stündigem Sintern bei 1350 °C

Das bei 1100 °C/2h getemperte Pulver wurde ohne weitere Homogenisierungsschritte und ohne Zugabe von Presshilfsmitteln zu zylindrischen Tabletten mit einer Dichte von  $D = 3,05 \text{ g/cm}^3$  verpresst und 1h bei 1350 °C gesintert. Die hellbraun gefärbten Sinterlinge besitzen eine Dichte von  $5,93 \text{ g/cm}^3$ . Das entspricht 98,63 % der Dichte einkristallinen tetragonalen BaTiO<sub>3</sub> ( $D = 6,012 \text{ g/cm}^3$ ) [87]. Abb. 46 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Oberfläche eines solchen Sinterlings. Die Keramik zeichnet sich durch ein homogen gewachsenes Korngefüge aus, mit einem nach *Sekanten*-Methode [88] ermittelten mittleren Korndurchmesser von 43 µm.

### 5.1.3.3 $Ba_2Ti_2O_5CO_3$ -Zwischenphase und der $BaTiO_3$ -Bildungsmechanismus

Um die Genese des Bariumtitanats vom amorphen Pulver zum kristallinen  $BaTiO_3$  untersuchen zu können, wurde das Rohpulver jeweils 1h bei 400 °C, 600 °C, 800 °C und 1100 °C an Luft getempert und die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Pulver aufgenommen. Die entsprechenden Muster sind in Abb. 47 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, dass sowohl das ungetemperte als auch das bei 400 °C behandelte Pulver röntgenamorph ist. Das Muster der bei 600 °C getemperten Probe lässt sich keiner bekannten, katalogisierten kristallinen Phase zuordnen. Ähnlichkeiten bestehen jedoch zu den in [36-37 & 40-42] beobachteten Mustern, in denen auf kontroverse Art und Weise eine Barium-Titan-Carbonatoxidphase diskutiert wird. Da in keiner dieser Arbeiten zum Oxalat-Prozess auf die tatsächliche Lage der Signale eingegangen wurde und folglich ein direkter Vergleich unmöglich ist, untersuchten wir röntgenographisch ein bei 600 °C getempertes, via Oxalat-Verfahren hergestelltes Precursor-Pulver.

Wie aus rein visuellem Vergleich der markanten Peaks der Diffraktogramme C und F in Abb. 47 hervorgeht, scheint sowohl hinsichtlich der d-Werte als auch bezüglich der Intensitätsrelationen Übereinstimmung zu herrschen. Das intensivste Signal erscheint in beiden Diffraktogrammen bei  $2\Theta = 26,6^\circ$ . Weitere übereinstimmende Signale lassen sich für  $2\Theta = 21,6^\circ$ ;  $34,3^\circ$ ;  $43,2^\circ$  und  $44,2^\circ$  beobachten. Demnach bilden sich sowohl bei Temperung des Bariumtitanoxalats als auch bei Temperung des sprühhydrolytisch hergestellten  $BaTiO_3$ -Precursors Intermediate mit identischer Kristallstruktur.

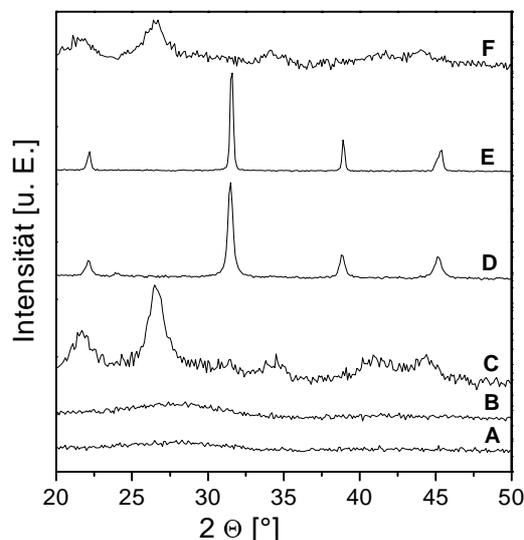


Abb. 47 XRD-Muster des sprühhydrolytisch (A – E) und des via Oxalat-Methode (F) hergestellten Pulvers ohne (A) und nach 1-stündigen Tempern bei 400 °C (B); 600 °C (C und F), 800 °C (D) sowie 1100 °C (E)

Abb. 48 zeigt einen elektronenmikroskopisch aufgenommenen Ausschnitt (HREM) der kristallinen Strukturen des bei 600 °C getemperten, sprühhydrolytisch hergestellten Pulvers. Es lassen sich einkristalline Bereiche beobachten. Die einzelnen mit den Röntgendiffraktogramm korrespondierenden Netzebenen sind deutlich zu erkennen. Entsprechend dem BRAGG'schen Gesetz lassen sich die ermittelten d-Werte den gemessenen Bragg-

schen Winkeln zuordnen ( $2\Theta = 21,6^\circ \Rightarrow d = 0,411 \text{ nm}$  und  $2\Theta = 26,6^\circ \Rightarrow d = 0,334 \text{ nm}$ ). Mit dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme liegt erstmals ein visueller Beweis für die Existenz der intermediären Zwischenphase vor.

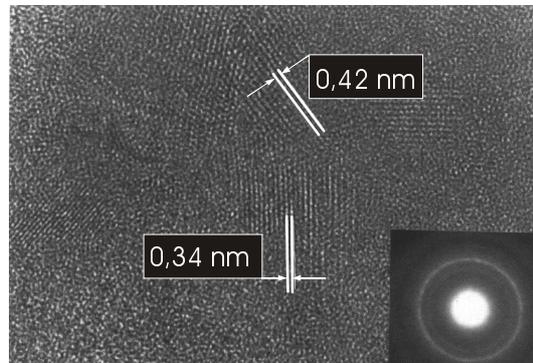
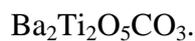


Abb. 48 HREM-Aufnahme des sprühhydrolytisch hergestellten Pulvers, getempert bei 600 °C, 1h

Das Muster der bei 800 °C getemperten Probe zeigt die Signale des kubischen BaTiO<sub>3</sub> [89] ( $2\Theta = 21,9^\circ - (100)_{\text{hkl}}$ ;  $31,3^\circ - (110)_{\text{hkl}}$ ;  $38,6^\circ - (111)_{\text{hkl}}$  und  $44,9^\circ - (200)_{\text{hkl}}$ ) und Spuren des orthorhombischen BaCO<sub>3</sub> [19] ( $2\Theta = 23,8^\circ - (111)_{\text{hkl}}$  und  $24,2^\circ - (102)_{\text{hkl}}$ ). Temperung bei 1100 °C führt zur Beseitigung dieser Carbonat-Spuren und nach Abkühlung zur Ausbildung von tetragonalem BaTiO<sub>3</sub>. Die asymmetrische Form des Signals im Bereich  $2\Theta = 44,8^\circ$  bis  $45,5^\circ$  ist Ausdruck für die Bildung der  $(002)_{\text{hkl}}$ - und  $(200)_{\text{hkl}}$ -Netzebenen und somit Indikator für die tetragonale BaTiO<sub>3</sub>-Modifikation.

In Abb. 49 sind die TG- bzw. DTA-Kurven des per Sprühhydrolyse hergestellten BaTiO<sub>3</sub>-Precursor-Pulvers dargestellt. Der Massenverlust im Bereich 20 °C bis ca. 450 °C ist auf den Verlust von Wasser und organischen Resten zurückzuführen, die auf Grund der unvollständigen Hydrolyse des BTD im Precursor-Pulver verblieben sind. Die beiden exothermen Effekte (bei ca. 320 °C und 420 °C), die Ausdruck der oxidativen Zersetzung organischer Spezies sind, unterstützen diesen Befund. Bei ca. 520 °C lässt sich ein Massenzuwachs, der mit einem intensiven exothermen Effekt korreliert, beobachten. Die Massenzunahme lässt sich erklären, wenn man davon ausgeht, dass bei der vollständigen Oxidation der organischen Reste die Stufe elementaren Kohlenstoffs durchlaufen wird. Dieser in den entstehenden Kristalliten gebundene Kohlenstoff nimmt unter weiterer Oxidation Sauerstoff auf und führt zur Bildung Carbonat-ähnlicher Spezies. Bezieht man den Masseverlust im Bereich 600 °C - 750 °C allein auf die Emission von CO<sub>2</sub> und geht davon aus, dass die organischen Reste des unumgesetzten Alkoholat-Precursor bei 600 °C verschwunden sind, so lässt sich anhand des Masseverlustes von ca. 10,1 % folgende Bruttozusammensetzung formulieren:



Legt man dem Vorgang im angegebenen Temperaturbereich die Gl. 30 zu Grunde, müsste sich theoretisch ein Masseverlust von 8,9 % ergeben.



Dieser Wert weicht vom experimentell ermittelten Wert um ca. +1.2 % ab. Grund für diese Abweichung könnte die Zersetzung der erwähnten, oberflächlich gebildeten BaCO<sub>3</sub> sein.

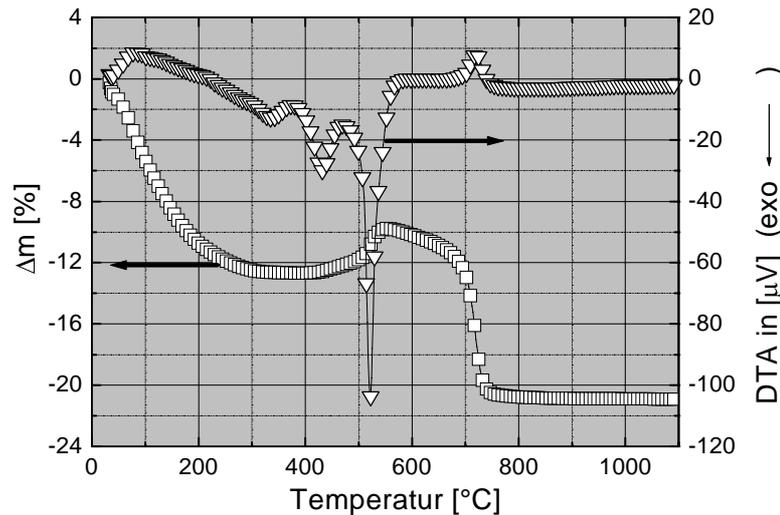


Abb. 49 TG/DTA-Kurven des sprühhydrolytisch hergestellten Pulvers

Im Verlaufe der  $\text{BaTiO}_3$ -Synthese aus organischen Precursoren kommt der bislang kontrovers diskutierten  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ -Zwischenphase eine zentrale Stellung zu. Die Bildung bzw. Existenz dieser Carbonatspezies wurde bereits anhand der XRD und der korrespondierenden HREM-Aufnahme dokumentiert. Die FTIR-Untersuchungen leisten einen zusätzlichen Beitrag zur Analyse der Struktur dieser Verbindung.

Vergleicht man die FTIR-Spektren des bei 600 °C und des bei 800 °C getemperten, sprühhydrolytisch hergestellten BTD-Pulvers miteinander, so lassen sich im Standardmessbereich ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) keine erheblichen Unterschiede feststellen. In beiden Spektren sind die für Bariumcarbonat typischen Peaks [90] bei  $693 \text{ cm}^{-1}$  (in-plane-Deformationsschwingung,  $\delta_{\text{ip}}$ ),  $1059 \text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Valenzschwingung,  $\nu_{\text{s}}$ ),  $1749 \text{ cm}^{-1}$  (kombinierte Valenz- und Deformationsschwingung,  $\nu_{\text{s}} + \delta_{\text{ip}}$ ) und bei  $2450 \text{ cm}^{-1}$  (kombinierte asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung,  $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ ) beobachtbar. Bei näherer Betrachtung (Abb. 50) offenbart sich jedoch ein markanter Unterschied. Während in der bei 800 °C getemperten Probe die out-of-plane-Deformationsschwingung,  $\delta_{\text{oop}}$ , des Carbonations entsprechend BUSCA et al. [91] bei  $857 \text{ cm}^{-1}$  angeregt wird (Abb. 50 B), erfährt dieser Wert im bei 600 °C getemperten Pulver eine charakteristische und reproduzierbare Verschiebung auf  $874 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 50 A). Das heißt, zur Anregung dieser Schwingung ist ein höherer Energiebetrag notwendig. Dies ist möglicherweise Ausdruck für eine Behinderung dieser Deformationsschwingung bzw. ein Indiz dafür, dass die Carbonatspezies im Falle des bei 600 °C getemperten Pulvers eine andere chemische bzw. strukturelle Umgebung als im reinen Bariumcarbonat besitzen. Die anderen Schwingungstypen werden bezüglich ihrer energetischen Lage nicht beeinflusst. Das gleiche Phänomen kann man sowohl im bei 600 °C getemperten Oxalat-Precursor (Abb. 50 D) als auch im getemperten sprühhydrolysierten Strontium-Titan-Doppelalkoholat (Abb. 51) beobachten. Hier wird zusätzlich deutlich, dass die für Strontiumcarbonat typische out-of-plane-Schwingung zeitweise mit der verschobenen Schwingung überlagert auftritt (Abb. 51 B).

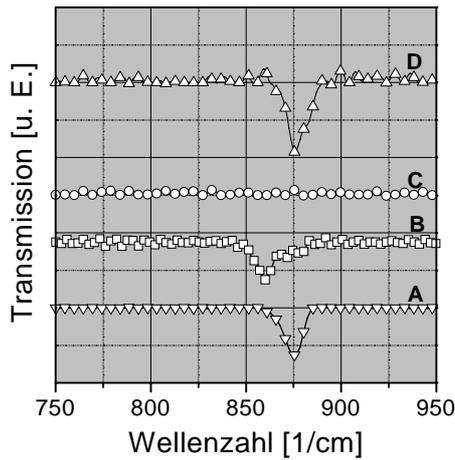


Abb. 50 FTIR-Spektren des sprühhydrolytisch (A – C) und des via Oxalat-Methode (D) hergestellten BTB-Pulvers nach 1-stündigen Tempern bei 600 °C (A und D) 800 °C (B) und 1100 °C (C)

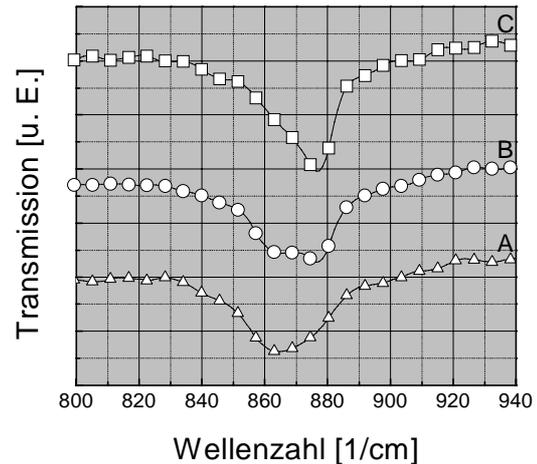


Abb. 51 FTIR-Spektren des sprühhydrolytisch hergestellten STD-Pulvers nach 1-stündigen Tempern bei 500 °C (A) 550 °C (B) und 600 °C (C)

Das FTIR-Spektrum des 1h bei 800 °C getemperten, sprühhydrolytisch hergestellten Ba-TiO<sub>3</sub>-Precursors zeigt die Signale des orthorhombischen BaCO<sub>3</sub>, die in Übereinstimmung mit dem Röntgen-Pulver-Diffraktogramm im 1h bei 1100 °C getemperten Pulver nicht mehr auftreten (Abb. 50 C).

Tab. 8 IR-Schwingungen der CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen in Erdalkalicarbonaten [20] und im Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> bzw. Sr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> hergestellt durch 1-std. Tempern des sprühhydrolysierten Barium- bzw Strontium-Titan-Doppelalkoholats (BTB bzw. STD) und des Bariumtitanoxalats (BTO) bei 600 °C

Probe	Modifikation	Kristallsystem	$\delta_{ip}^{(a)}$	$\delta_{oop}^{(b)}$	$\nu_s^{(c)}$	$\nu_s + \delta_{ip}$
BTB/600 °C/1h			693	875	1059	1750
BTO/600 °C/1h			693	875	1059	1750
STD/600 °C/1h			699	876	1070	1775
BaCO <sub>3</sub>	Witherit	orthorhombisch	693	857	1059	1750
SrCO <sub>3</sub>	Strontianit	orthorhombisch	702	856	1071	1774
CaCO <sub>3</sub>	Aragonit	orthorhombisch	712	853	1082	1801
	Calcit	trigonal	712	875	inaktiv	1800

<sup>(a)</sup> in-plane-, <sup>(b)</sup> out-of-plane-Deformationsschwingung, <sup>(c)</sup> symmetrische Streck-Schwingung

Wie lässt sich erklären, dass im Falle des Carbonatoxids lediglich die out-of-plane-Schwingung beeinflusst wird?

Betrachtet man die kristallographisch homologe Reihe der orthorhombischen Erdalkalicarbonate und vergleicht deren FTIR-Spektren (Tab. 8) miteinander, so stellt man fest, dass im Gegensatz zu allen anderen Schwingungen die out-of-plane-Schwingung hinsichtlich ihrer energetischen Lage konstant bleibt. Hinterfragt man die strukturellen Veränderungen, die den Carbonationen bei Anregung der out-of-plane Schwingung auferlegt werden, so stellt man gravierende Unterschiede zu den beiden anderen Schwingungstypen fest. Während sich das Carbonation bei der out-of-plane-Schwingung gegen den Widerstand entlang

der  $\text{CO}_3$ -Flächennormalen deformiert, vollziehen sich die Deformationen bei der in-plane- und symmetrischen Valenzschwingung innerhalb der  $\text{CO}_3$ -Fläche (Abb.52).

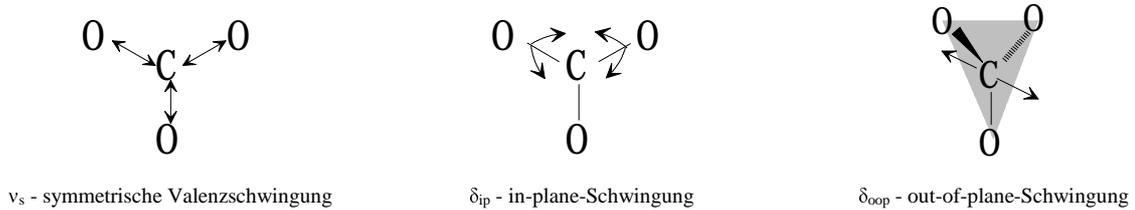


Abb. 52 Normalschwingungen des Carbonations

In Abb. 53 sind Ausschnitte aus den Kristallgittern der betreffenden Erdalkalicarbonate dargestellt. Die Carbonationen der orthorhombischen Erdalkalicarbonate sind jeweils über Ketten verknüpft, die entlang den  $\text{CO}_3$ -Flächennormalen angeordnet sind. Im Falle der out-of-plane-Schwingung wird das Deformieren entlang dieser Ketten angeregt. Die Größe und Art des Metallions hat keinen messbaren Einfluss auf die Größe der Anregungsenergie dieser Schwingung.

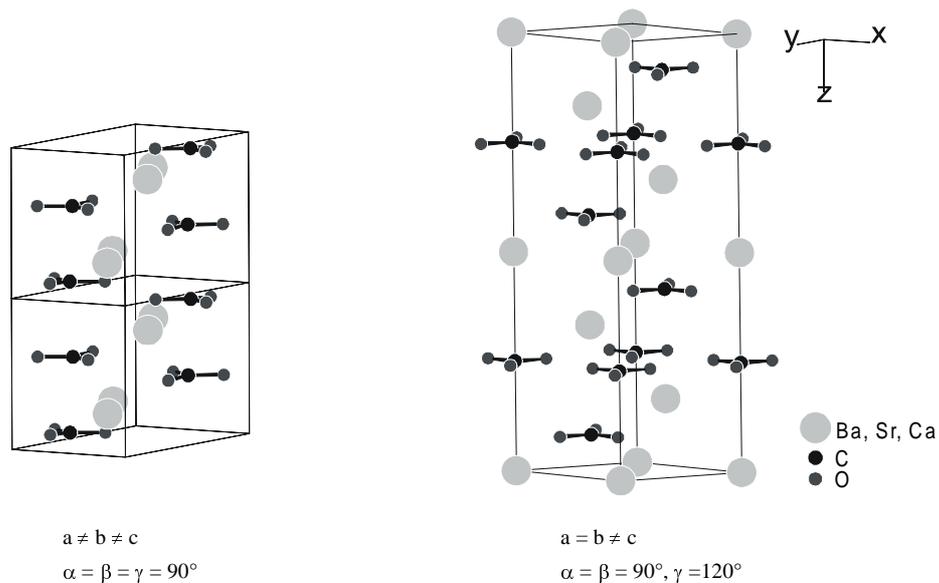


Abb. 53 Struktur des orthorhombischen (*links*) und des trigonalen Kristallsystems (*rechts*)

Innerhalb des trigonalen Calciumcarbonates (Calcit) sind die Carbonationen ebenfalls kettenartig angeordnet. Im Unterschied zum orthorhombischen Kristallsystem liegen die Calciumionen alternierend zwischen den  $\text{CO}_3$ -Flächen bzw. entlang der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Flächennormalen. Bei Anregung der out-of-plane-Schwingung wird das kollektive Schwingen der Carbonationen durch die statischen, nicht schwingenden Calciumionen behindert. Um diese Barriere zu überwinden, ist eine größere Anregungsenergie und damit eine größere Wellenzahl notwendig. Das heißt, bei Wechsel des Kristallsystems ändert sich lediglich die „Atmosphäre“ der out-of-plane-Schwingung. Demnach wird die Anregungsenergie der out-of-plane-Schwingung durch die Natur der strukturellen Anordnung der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen im Kristall beeinflusst. Im Umkehrschluss dazu lässt sich folgendes konstatieren:

- i) Die Carbonat-Ionen der Zwischenphase  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$  sind Bestandteile einer konkreten, definierten kristallinen Struktur.
- ii) Die kristalline Struktur (Anordnungssequenz der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen) entspricht nicht der des orthorhombischen  $\text{BaCO}_3$ .

Im Verlaufe der thermisch aktivierten  $\text{BaTiO}_3$ -Bildung aus sprühhydrolytisch behandeltem Barium-Titan-Doppelalkoholat entsteht das metastabile Carbonatoxid  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ . Die Existenz dieser Verbindung konnte nachgewiesen werden. Vergleichende Untersuchungen weisen darauf hin, dass diese Verbindung als intermediäre Schlüsselsubstanz bei der Nutzung von kohlenstoffhaltigen  $\text{BaTiO}_3$ -Precursoren anzusehen ist. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung in kristalliner Form ist um so größer, je weiter die Barium- bzw. Titan-Spezies, und damit die kohlenstoffhaltigen Reste, einer quasi-atomaren Verteilung nahekommen. Erstmals konnte ein elektronenmikroskopischer Nachweis ausgewählter kristalliner Bereiche erbracht werden.

## 5.2 $\text{TiO}_2$

Die Präparation von  $\text{TiO}_2$  wurde unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt. Einerseits sollte eine Methode zur Herstellung feiner  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit ausgewiesenen Eigenschaften entwickelt werden. Andererseits dienten diese Untersuchungen als Vorversuche für die Entwicklung einer Methode zur Beschichtung von  $\text{BaTiO}_3$ -Pulverpartikeln mit  $\text{TiO}_2$ .

Die Herstellung sehr feiner Metalloxide mit großer spezifischer Oberfläche hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Insbesondere die Herstellung und Optimierung von monodispersen Titandioxid nimmt hierbei eine hervorragende Stellung ein. Es existiert eine Fülle verschiedener Methoden, um feine  $\text{TiO}_2$ -Pulver herzustellen. So gelang es MURUGAVEL et al. [92] durch Pyrolyse von Titan-organischen Verbindungen  $\text{TiO}_2$ -Pulver herzustellen, deren Primärteilchen eine charakteristische hohle kugelige Gestalt aufwiesen. Besondere Aufmerksamkeit genießt in immer stärkerem Maße die Präparation durch Hydrolyse von Titanalkoholaten. So stellten MATJEWIC et al. [93] bereits Mitte der 70-er Jahre  $\text{TiO}_2$ -Pulver auf hydrolytischem Weg her. Wie aus den Arbeiten von CORTESI et al. [94] hervorgeht, eignet sich in besonders gutem Maße Tetraisopropylorthotitanat (TIP) als Precursor. RUBIO et al. [95] stellten feine  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  durch Hydrolyse eines Titan-1-butanolat/Butanol-Gemisches in Wasserdampf her.

Titandioxid findet Anwendung als Basismaterial für Pigmentfarbstoffe [96], als Katalysator-Material [97] und als Halbleiter. Als Katalysator müssen die  $\text{TiO}_2$ -Pulver bestimmten Anforderungen genügen. Eine dieser Forderungen beinhaltet die hohe spezifische Oberfläche, über die das Pulver verfügen sollte. Ein weiteres Reaktivitäts-Kriterium ist die Modifikation des  $\text{TiO}_2$ . OKABE et al. [98] untersuchten Anatas sowie Rutil, zwei der drei  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen, auf deren katalytische Effektivität bei der photooxidativen Kupplung von Methan. Sie stellten fest, dass, bei ähnlich großer spezifischer Oberfläche, Anatas die wesentlich reaktivere Form ist. Die irreversible Phasenumwandlung vom Anatas zum Rutil, in deren Verlauf es zur Umgruppierung der Struktur-aufbauenden  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder kommt (Rutil:  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder über zwei Kanten; Anatas: über vier Kanten verknüpft) [99], wirkt sich störend auf den katalytischen Prozess aus.

Die Phasenumwandlungstemperatur Anatas - Rutil lässt sich nicht definitiv vorhersagen und schwankt zwischen 400 °C und 1100 °C [100]. Ihr Wert hängt unter anderen in nicht geringem Maße von der spezifischen Oberfläche und von der Teilchengröße ab [101]. So zeigte ein von KUMAR et al. [102] präpariertes TiO<sub>2</sub>-Pulver, mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 165 m<sup>2</sup>/g, Phasenumwandlung Anatas - Rutil im Temperaturbereich um 450 °C ± 50 °C.

### 5.2.1 Präparation

In Abb. 22 ist der schematische Aufbau der Sprühhydrolyse-Apparatur dargestellt. Wie bereits beschrieben diente der konventionelle Mini-Sprühtrockner B 191 der Firma BÜCHI als apparative Basis. Funktionell handelt es sich dabei um eine Kombination aus:

- i) Versprühen eines hydrolysierbaren TiO<sub>2</sub>-Precursors,
- ii) Hydrolyse des Precursor-Sprays mit Wasserdampf,
- iii) Trocknen bzw. Entfernen der Reaktionsprodukte.

Die Sprühhydrolyse-Apparatur ermöglicht es, diese drei grundlegenden Schritte in einem Zuge und kontinuierlich auszuführen. Als Precursor diente ein Tetraisopropylorthotitanat der Firma *MERCK*, dessen Titangehalt sich auf über 97 % belief. Das Wasserdampf/Luft-Gemisch wurde so eingestellt, dass der Reaktionspartner Wasser im ca. 15-fachen Überschuss gegenüber dem Tetraisopropylorthotitanat vorlag.

Das über eine Peristaltikpumpe angesaugte Titan-Alkoholat wird durch eine pneumatische Zweistoff-Düse im Sprühzylinder in ca. 1-15 µm große Tröpfchen zerkleinert. Die mit Wasserdampf angereicherte und durch eine Heizung auf 180 °C erwärmte Luft wird über einen Aspirator in den Sprühzylinder gesaugt. Tritt das Alkoholat, das in Tröpfchenform eine sehr hohe Oberfläche (ca. 3000 m<sup>2</sup>/l) besitzt, mit der Wasserdampf angereicherten Luft in Kontakt, kommt es zur Bildung eines weißen Pulvers, das durch einen Zyklon abgetrennt wird. Der bei der Hydrolyse gebildete Alkohol wird als gasförmiges Reaktionsprodukt aus dem System entfernt und über geeignete Kühler aufgefangen.

Das feine TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde bei Temperaturen zwischen T = 300 - 800 °C an Luft getempert. Dabei wurde folgendes Heizregime angewandt:

Rampe	10 K/min auf T
Haltezeit	120 min Halten bei T
Rampe	10 K/min auf T-100 °C
	freies Abkühlen

Die Phasenzusammensetzung und Temperaturbereiche des Modifikationswechsels wurden anhand von Röntgen-Pulver-Diffraktogrammen ermittelt. Es wurden Messungen der Teilchengröße/Teilchengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche durchgeführt. Die Morphologie sowohl des ungetemperten als auch des getemperten Pulvers wurde mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops *HB 501 UX* der Firma *VG Microscopes Ltd.* (TEM) und des *JSM 6400 Scanning Microscope* (SEM) untersucht.

### 5.2.2 Charakterisierung und Eigenschaften

Wie aus Abb. 54 hervorgeht, besteht das sehr feine, staubartige, thermisch unbehandelte-Pulver aus kugeligen Teilchen im Größenbereich 1-10  $\mu\text{m}$ .

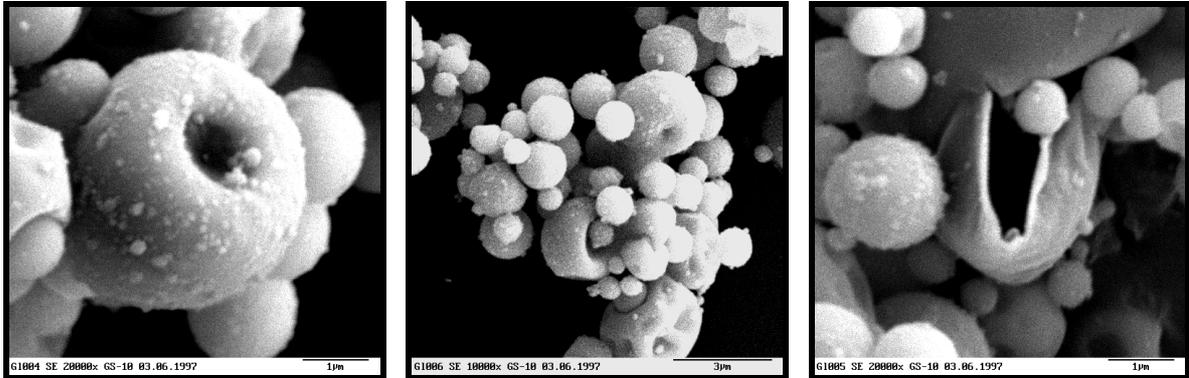


Abb. 54 verschiedene SEM-Aufnahmen des thermisch unbehandelten  $\text{TiO}_2$ -Pulvers

Charakteristisch sind die besonders bei größeren Teilchen auftretenden Dellen und Einbuchtungen. Wie in Abb. 54 (rechts) zu sehen ist, zeichnen sich die Teilchen durch hohle Strukturen aus, deren Entstehen in Abb. 55 schematisch nachgezeichnet ist.

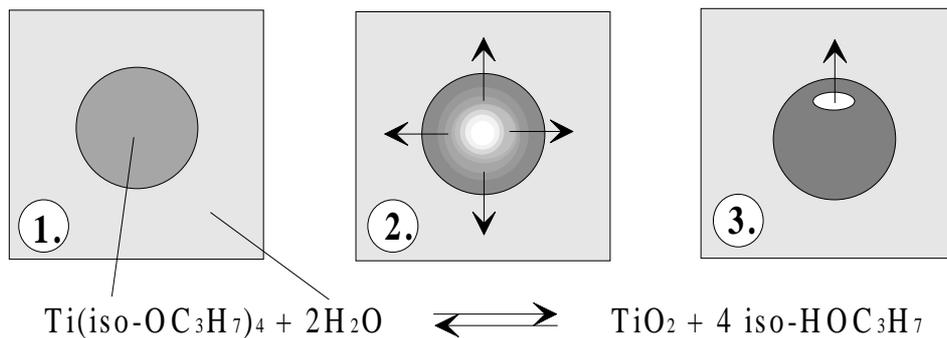


Abb. 55 Schematische Darstellung der Entstehung der charakteristischen  $\text{TiO}_2$ -Teilchenform

Im ersten Schritt reagiert die organische, hydrolyseempfindliche Titanverbindung mit Wasser und bildet ein durch die Tröpfchenform vorgegebenes, kugeliges Gebilde. Das Entweichen des gebildeten Alkohols von innen nach außen hat zur Folge, dass eine nach außen abgeschlossene poröse Titanoxid-Schicht entstehen kann (Stadium 2 in Abb. 55). Diese oxidischen Schichten werden im Verlaufe des Sprühhydrolyse-Prozesses so dicht, dass der restliche Alkohol nur noch durch bestimmte, bevorzugte Kanäle aus dem Teilchen entweichen kann (Stadium 3 in Abb. 55). Es bilden sich hohle kugelige Teilchen, deren Wände mit zunehmendem Teilchenradius deformierbarer werden.

Das XRD-Muster des ungetemperten Pulvers (Abb. 56 A) zeigt keine spezifischen Signale, die auf kristalline Strukturen irgendeiner  $\text{TiO}_2$ -Modifikation hindeuten. Nach Temperung bei 300  $^\circ\text{C}$  bzw. 350  $^\circ\text{C}$  (Abb. 56 B bzw. C) geht das röntgenamorphe Ausgangspulver in die Anatas-Modifikation über. Erkennbar wird dies am Auftreten des für Anatas typischen  $(101)_{\text{hkl}}$ -Reflexes bei  $2\theta = 25,33^\circ$  [103]. Im Bereich bis 600  $^\circ\text{C}$  bleibt die Anatas-Modifikation erhalten. Die kleiner werdenden Halbwertsbreiten der Signale deuten auf zunehmende Kristallinität (Zunahme der Kristallitgröße) des  $\text{TiO}_2$  hin. Im Temperaturbe-

reich zwischen 600 °C und 700 °C erfolgt die Phasenumwandlung zur Rutil-Modifikation. Dies wird am Auftreten des  $(110)_{\text{Rutil}}$ -Reflexes bei  $2\theta = 27,46^\circ$  [104] erkennbar (Abb. 56 D und E). Das XRD-Muster der bei 800 °C getemperte Probe (Abb. 56 F) weist keine Signale der Anatas-Modifikation auf. Der Phasenübergang Anatas-Rutil erfolgt demnach im Temperaturintervall 600 °C bis 800 °C.

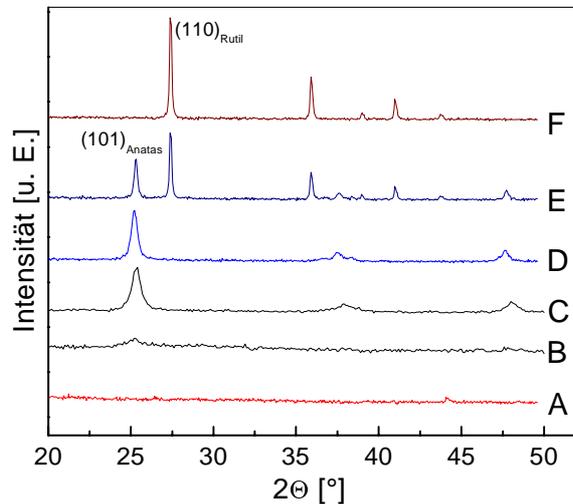


Abb. 56 Röntgen-Pulver-Diffraktogramme des thermisch unbehandelten (A) bzw. des 1h bei 300 (B), 350 (C), 600 (D), 700 (E) und 800 °C (F) getemperten  $\text{TiO}_2$ -Precursors

Wie aus Tab. 9 hervorgeht, nimmt die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur ab. Während das ungetemperte Pulver eine relativ hohe Oberfläche von  $362,5 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzt, sinkt dieser Wert nach Temperung bei 600 °C um 98 %. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 800 °C führt zu einer vergleichsweise geringen Abnahme der spezifische Oberfläche um 1,1 % (bezogen auf das thermisch unbehandelte Pulver).

Tab. 9 spezifische Oberfläche und  $d_{50\%}$ -Wert nach 2-stündg. Temperung

Temperatur [°C]	unbehandelt	350	600	800
spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	362,5	113,3	6,7	2,8
$d_{50\%}$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,47	2,46	4,02	4,05

Die in Abb. 57 dargestellten mikroskopischen Aufnahmen (TEM) zeigen, dass im Temperaturbereich bis 600 °C ein Übergang von kugeligen, aus kleinen Primärteilchen bestehenden Strukturen (Abb. 57 a) zu eckigen kompakten Teilchen (Abb. 57 b) erfolgt ist. Die mittleren Teilchendurchmesser der Partikel verändern sich mit zunehmender Temperatur kaum. Das heißt, dass der Hauptanteil des Abbaus der spezifischen Oberfläche dem Abbau der Porosität zwischen den agglomerierten Primärteilchen zuzuschreiben ist.

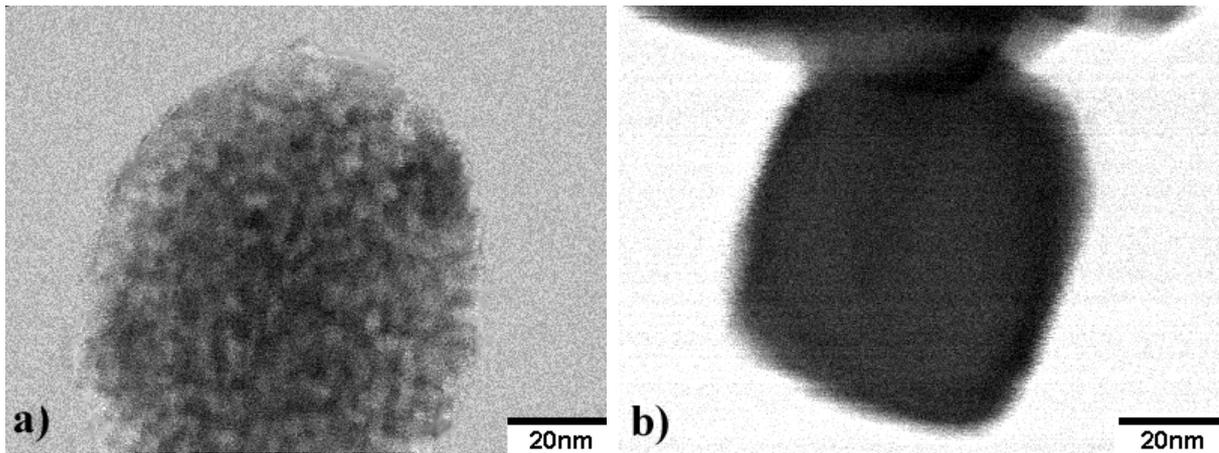


Abb. 57 TEM-Aufnahmen des unbehandelten (a) und des 2h bei 600°C (b) getemperten TiO<sub>2</sub>

Mit Hilfe der neu entwickelten Methode der Sprühhydrolyse ist es möglich, aus geeigneten Titanalkoholaten Titandioxid-Precursor-Pulver zu synthetisieren. Es gelingt die Präparation von feinteiligen TiO<sub>2</sub>-Pulvern mit sehr hoher spezifischer Oberfläche. Das Material zeichnet sich im thermisch unbehandelten Zustand durch röntgenamorphe Strukturen aus. Nach Temperung bei 350 °C lassen sich deutlich Strukturen der Anatas-Modifikation bestimmen, die bei Temperaturen oberhalb 600 °C in die der Rutil-Modifikation übergehen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Frage nach der Einsatzfähigkeit von TiO<sub>2</sub> als reaktives Katalysator-Material ist der Anspruch auf hohe spezifische Oberfläche. Bekannt ist jedoch, dass Metalloxide mit kleinen Teilchengrößen spezifische Modifikationswechsel bei geringen Temperaturen zeigen. Solche Strukturumwandlungen sind stets mit einer Veränderung des Zellvolumens und folglich der Dichte des Materials verbunden. Damit einhergehend können auftretende innerstrukturelle Spannungen die Effizienz und damit die Qualität des Katalysators verschlechtern. Ein qualitativ hochwertiges Katalysator-Material sollte sich demnach durch eine hohe spezifische Oberfläche bei gleichzeitiger Phasenkonstanz über einen großen Temperaturbereich hinweg auszeichnen. Das via Sprühhydrolyse hergestellte TiO<sub>2</sub> wird diesen Anforderungen in hohem Maße gerecht.

### 5.3 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>

Die Herstellung von Bariumpolytitanatphasen ist seit Mitte der 50-er Jahre Gegenstand vielfältiger Untersuchungen [105, 106]. Zunächst schien dieser Forschungsaufwand zum großen Teil vom Versuch motiviert, ein möglichst vollständiges und umfassendes Phasendiagramm des Systems BaO/TiO<sub>2</sub> zu erstellen. Mittlerweile rufen die breiten Anwendungsgebiete einiger dieser Polytitane verstärkte Forschungsintensität hervor. So eignen sich insbesondere die Titan-reichen Phasen Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> und BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> hervorragend als Material für die Fertigung dielektrischer Bauteile. Grund dafür sind deren ausgezeichneten Eigenschaften:

- hohe Dielektrizitätszahl bei geringem dielektrischem Verlust,
- Temperaturstabilität der dielektrischen Konstante bei Mikrowellenfrequenzen.

Als problematisch, jedoch unverzichtbar erweist sich dabei der Anspruch, die erst bei relativ hohen Temperaturen (> 1000 °C) entstehenden, teilweise metastabilen Bariumpolytitanate in reiner Form zu isolieren. So finden sich in der Literatur einige Beispiele, die das

Synthetisieren von  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  durch die Festkörperreaktion von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$  beschreiben [107] und als brauchbare Methode ausweisen. Der Tatbestand, dass hierzu keinerlei anschauliche Röntgendiffraktometrie-Muster vorlagen, macht die Effizienz dieser Methode jedoch wenigstens fragwürdig. Diesbezügliche Untersuchungen von SCHARF [108] bestärken diesen Zweifel.

Verschiedene Autoren beschreiben die Hydrolyse von Gemischen aus Barium- und Titanalkoholaten als geeignete Methode, um Titan- bzw. Barium-reiche Bariumtitanate herstellen zu können. RITTER et al. [105] synthetisierten derartige Bariumpolytitanate, indem geeignete Mischungen aus Bariumethanolat und Tetraisopropylorthotitanat hydrolysiert wurden. JAVADPOUR et al. [106] stellten eine Reihe von Bariumtitanaten unterschiedlicher Ba/Ti-Stöchiometrie nach einer modifizierten PECHINI-Methode [32] her, in deren Verlauf Mischungen aus Bariumcarbonat und Tetraisopropylorthotitanat, gelöst in Glycol, umgesetzt wurden. Die Autoren charakterisierten die Zielsubstanzen anhand von XRD-Mustern. Die Phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  wird von RITTER et al. als eine Hochtemperatur-Phase beschrieben, die unterhalb von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  und  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  zerfällt.

Unsere Anstrengungen konzentrierten sich auf den Versuch, mit Hilfe des sprühhydrolytischen Verfahrens das Polytitanat  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  herzustellen. Zum einen sollte die Effizienz der Technologie an einer wichtigen Bariumpolytitanat-Phase exemplarisch untersucht und so als allgemeine Methode für die Herstellung von Titan-reichen Bariumpolytitanaten etabliert werden. Andererseits spielt die Existenz der  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Phase bei der Frage nach dem Sinter- und Verdichtungsmechanismus von Bariumtitanat-Keramiken eine wesentliche Rolle. Daher dienten diese Untersuchungen gleichzeitig als Vorversuche für die Entwicklung einer Methode zur Beschichtung von  $\text{BaTiO}_3$  mit  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ .

### 5.3.1 Präparation

Als Mischkomponenten wurden das oben erwähnte Tetraisopropylorthotitanat (TIT) der Firma *Merck* und das Barium-Titan-Doppelalkoholat (BTD) der Firma *ABCR GmbH & Co* eingesetzt. Die alkoholische Lösung wurde im Vorfeld auf deren Barium- bzw. Titangehalt untersucht. Zu diesem Zweck wurden 5 g der Flüssigkeit aufgeschlossen und analysiert. Die alkoholischen Mischungen ( $m_{\text{Tetraisopropylorthotitanat}} + m_{\text{Barium-Titan-Doppelalkoholat}} = m_{\text{Propan-2-ol}}$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden so eingestellt, dass sich ein molares [Ti]/[Ba]-Verhältnis von 2,83 ergab.

**Tab. 10** Betriebsparameter bei der sprühhydrolytischen Präparation von  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Precursoren

Probenzufuhr (ml/h)	Inlet-Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Outlet-Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Düsenreinigung (Stoß/min)
320	180	130	1

Um vergleichende Untersuchungen an  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{40}$  durchführen zu können, wurde das [Ti]/[Ba]-Verhältnis in einem Parallelversuch auf 3,25 eingestellt und so ein sprühhydrolytisch hergestellter  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{40}$ -Precursor präpariert. Alle diesbezüglichen Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas ausgeführt. Die bräunliche Flüssigkeit wurde, wie im Falle der reinen Komponenten, der Sprühhydrolyse unterzogen. Die eingestellten Betriebsparameter entsprachen den in Tab. 10 beschriebenen. Nach Temperung an Luft wurden XRD-

Aufnahmen und FTIR-Spektren angefertigt. Insbesondere die FTIR-Befunde wurden durch mehrfach wiederholte Messungen reproduziert.

### 5.3.2 Charakterisierung und Eigenschaften

Nach zweistündigem Tempern bei 1200 °C und Pulver-Diffraktometrie der entstandenen grob kristallinen Substanz, ließ sich das in Abb. 58 dargestellte XRD-Muster beobachten.

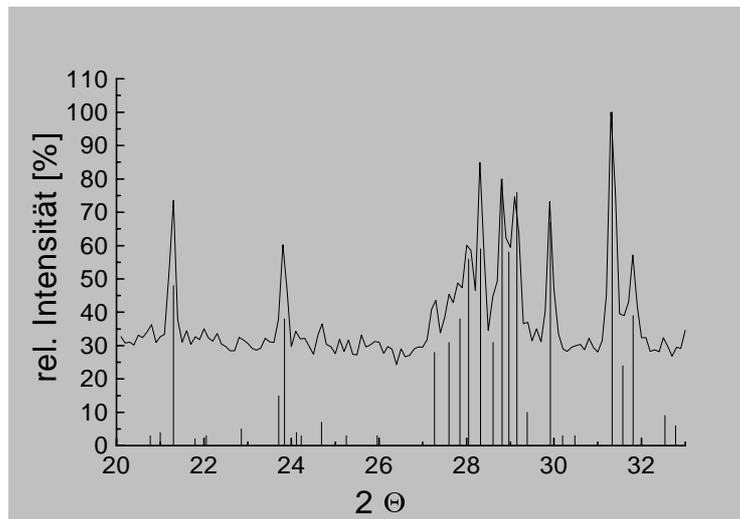


Abb. 58 XRD-Muster des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  Precursors (Kurve) nach 2-stündigen Tempern bei 1200 °C und Signale des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  gemäß JCPDS [35-0817] (Säulen)

Die Peak-Lagen entsprechen denen, die gemäß JCPDS [35-0817] für  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  zu erwarten sind. Die schwachen zusätzlichen Signale deuten auf Spuren von  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  hin. Dies lässt sich durch Auswertung der Messungen der Ba/Ti-Stöchiometrie erklären.

Wie aus Tab. 11 hervorgeht, weicht das Ti/Ba - Verhältnis sowohl im thermisch nicht behandelten als auch im bei 1200 °C getemperten Pulver vom Idealwert 2,83 mehr oder weniger ab, wobei das thermisch nicht behandelte Pulver der idealen Stöchiometrie am besten entspricht. Das teilweise Verdampfen von nicht umgesetztem Tetraisopropylorthotitanat (Siedepunkt = 230-232 °C) führt während der Temperung zur Verringerung des Titangehaltes und folglich zur Verschiebung des ursprünglich eingestellten Ti/Ba-Verhältnisses zu kleineren Werten.

Tab. 11 Molares [Ti]/[Ba]-Verhältnis des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Precursors vor und nach Temperung

Probe	molares [Ti]/[Ba]-Verhältnis	Abweichung vom Idealwert [%]
ohne Temperung	2,87	+1,41
1200 °C/2h	2,75	-2,82

In Abb. 59 sind die FTIR-Spektren des sprühhydrolytisch hergestellten  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (1200 °C/2h) und des  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  dargestellt. Das  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  wurde durch zweistündiges Tempern einer mechanisch vermengten (Misch-Oxid-Methode)  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Mischung bzw. des sprühhydrolytisch behandelten BTD/TIT-Gemisches ([Ti]/[Ba] = 3,25) bei 1200 °C hergestellt. Das zur Phasenidentifizierung notwendige XRD-Spektrum entspricht der

JCPDS Karteikarte [35-0817]. Interessant sind die markanten FTIR-Muster beider Verbindungen. Im angegebenen Messbereich (300 bis 700  $\text{cm}^{-1}$ ) werden Gitterschwingungen angeregt.

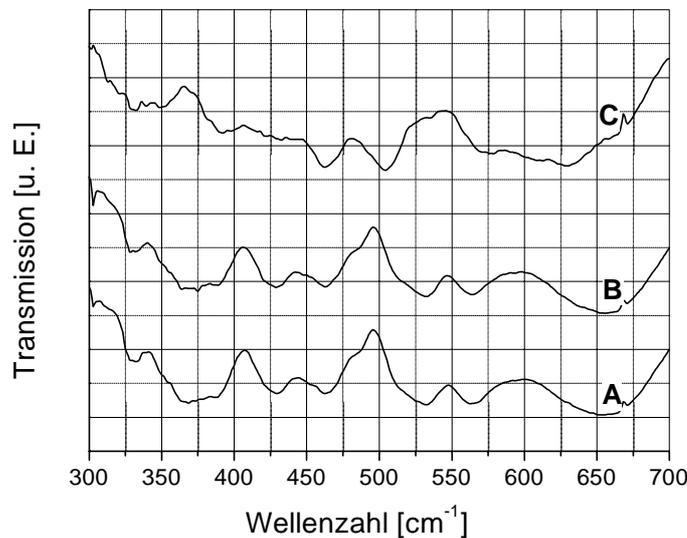


Abb. 59 FTIR Spektren des  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ , klassisch (A) bzw. sprühhydrolytisch (B) hergestellt, und des sprühhydrolytisch präparierten  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (C)

Da beide Phasen über große, kompliziert aufgebaute Elementarzellen verfügen, sollten sich die FTIR-Spektren durch adäquate, ebenso komplizierte FTIR-Muster auszeichnen.

Die FTIR-Muster der beiden  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ -Proben entsprechen sich sowohl bezüglich der energetischen Lage (429, 462, 532 und 563  $\text{cm}^{-1}$ ) als auch hinsichtlich der relativen Intensitäten der intensivsten Peaks. Es wurde in beiden Fällen das identische Produkt synthetisiert. Die Herstellungsmethode hat demnach keinen Einfluss auf die Lage der FTIR-Signale. Diese scheinbar triviale Beobachtung lässt aber in Umkehrung die Schlussfolgerung zu, dass sich die gemessenen FTIR-Ergebnisse tatsächlich auf die Kristallstrukturen applizieren lassen.

Das FTIR-Spektrum des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  besitzt eine ebenso unverwechselbare Struktur. Die intensivsten Signale lassen sich bei 462 und 504  $\text{cm}^{-1}$  beobachten. In der Literatur existieren bisher keinerlei Querverbindungen zwischen Bariumpolytitanaten und FTIR-Spektroskopie. Wie gezeigt werden konnte, besitzen die hier untersuchten Bariumpolytitanate  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  im angegebenen Messbereich ein markantes und unverwechselbares Muster. Die FTIR-Spektroskopie eignet sich als Prozess-begleitender Indikator bei der Herstellung von Bariumpolytitanaten.

Die sprühhydrolytische Präparation des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Precursor ist eine Methode, auf deren Basis die additive Beschichtung von  $\text{BaTiO}_3$  mit  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  erfolgen kann. Darüberhinaus sollte sich die Methode zur Herstellung anderer, kommerziell nutzbarer Bariumpolytitanate ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ) eignen.

## 6 Modifizierung von Bariumtitanat

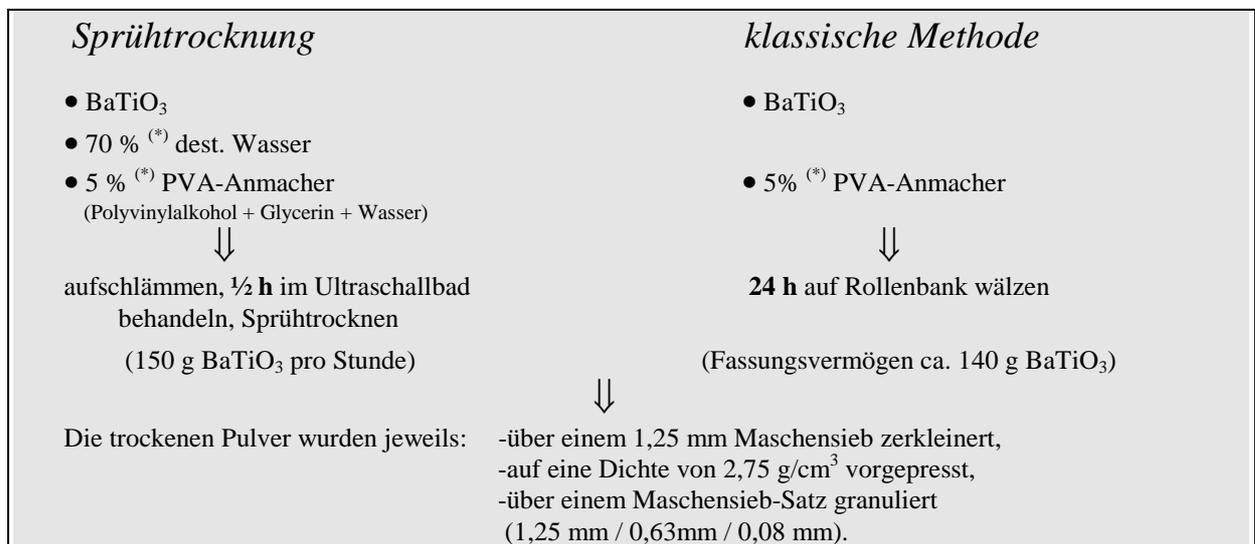
### 6.1 Beschichtung von BaTiO<sub>3</sub> mit PVA

Im Verlauf der klassischen Herstellung von Bariumtitanat-Keramiken nach der Misch-Oxid-Methode wird in einem der letzten Prozessschritte das BaTiO<sub>3</sub>-Pulver mit 5 % (bezogen auf die Massevorgabe des BaTiO<sub>3</sub>) einer wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung versetzt und anschließend 24 h lang auf einer speziellen Rollenbank (Abb. 74, S. 89) vermenget. Dieses sogenannte „Anmachen“ ist notwendig, um die Gleitfähigkeit der Partikel aneinander zu verbessern und so homogen dichte Presslinge herstellen zu können. Im idealen Fall sollte sich jedes einzelne Pulverteilchen mit einer Polyvinylalkohol-Schicht umgeben und so ein günstiges Abgleiten beim Pressvorgang begünstigen. Die herkömmliche Methode hat sich bisher bewährt, jedoch stellte sich die Frage, ob mit Hilfe der Sprühtrocknung ein noch engeres Annähern an diesen idealen Zustand der Verteilung des Presshilfsmittels möglich ist. Ein weiterer Aspekt ist die Chance, mit Hilfe dieser Methode den Zeitaufwand während des beschriebenen Anmachens zu verringern.

**Tab. 12** Betriebsparameter bei der Sprühtrocknung von PVA/BaTiO<sub>3</sub>-Mischungen

Probenzufuhr (ml/h)	Inlet-Temp. (°C)	Outlet-Temp. (°C)	Düsenreinigung (Stoß/min)
600	200	126	10

Die Sprühtrocknung wurde in Luft durchgeführt. Die Prozessparameter sind Tab. 12 zu entnehmen.



**Abb. 60** Das „Anmachen“ via Sprühtrocknung (*links*) und via klassischer Methode (*rechts*)

<sup>(\*)</sup>.....%-Angaben beziehen sich auf die Massenvorlage des BaTiO<sub>3</sub>

Abb. 60 zeigt anhand eines Vergleiches der experimentellen Vorgehensweise, dass die Methode der Sprühtrocknung wesentlich weniger Zeit als die herkömmliche Methode in Anspruch nimmt.

Um Aufschluss über das Verdichtungsverhalten beim Verpressen zu erhalten, wurden die Pulver bei unterschiedlichen Drücken zu Tabletten (Durchmesser = 1,2 cm, Höhe = 0,2 cm) verpresst und anschließend deren relativen Dichten bestimmt. Diese ließen sich nach folgender Formel berechnen:

$$D_{\text{relativ}} = \left( \frac{D_{\text{gemessen}}}{D_{\text{BaTiO}_3}} \right) \cdot 100\% \quad (31)$$

Die Dichtemessungen wurden über Volumen- und Massebestimmungen durchgeführt. Es wurde eine hydraulische Presse der Firma *FISCHER* genutzt, mit der es möglich war, Drücke bis zu 250 MPa einzustellen.

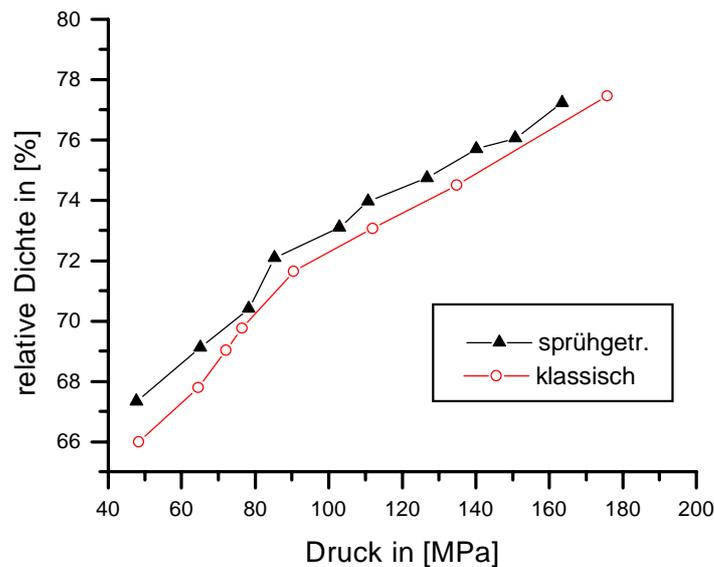


Abb. 61 Relative Dichte von Presslingen in Abhängigkeit vom Pressdruck und vom Eintrag (via Sprühtrocknung bzw. via klassischer Methode) des PVA-Anmachers

In Abb. 61 ist eine graphische Auftragung der relativen Dichten gegen die angelegten jeweiligen Drücke dargestellt. Sowohl die klassisch als auch die per Sprühtrocknung ange-machten Pulver zeichnen sich durch einen nahezu linearen Anstieg der relativen Dichte gegen den angelegten Druck aus. Signifikant stellt sich der Unterschied zwischen beiden Verfahren beim Vergleich der relativen Dichten dar. Im Fall des per Sprühtrocknung an-gemachten Bariumtitanat-Pulvers besitzen die verpressten Pulver bis zu 1 % größere Dichten. Das heißt, es ist weniger Kraft (bei gleicher Fläche) bei gleichen Dichten notwen-dig.

Die Sprühtrocknung als Methode, den PVA-Anmacher homogen im BaTiO<sub>3</sub>-Pulver zu verteilen, führt zu dichteren, besser pressbaren Pulvern als im herkömmlichen Fall. Zudem erweist sich dieses Verfahren als weniger zeitaufwendig.

## 6.2 Beschichtung von BaTiO<sub>3</sub> mit TiO<sub>2</sub>

### 6.2.1 Präparation

Abb. 62 skizziert schematisch den Herstellungsprozess der TiO<sub>2</sub> beschichteten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver. Als Ausgangsprodukt wird eine Suspension bestehend aus BaTiO<sub>3</sub>, hergestellt nach

der semi-klassischen Misch-Oxid-Methode (mit Propan-2-ol als Mahlmedium), Tetraisopropylorthotitanat und Propan-2-ol unter Argon in einen Rundkolben gefüllt. Das Masseverhältnis bei 20 °C beträgt  $m_{\text{BaTiO}_3} : m_{\text{Propan-2-ol}} : m_{\text{Tetraisopropylorthotitanat}} = 1 : 3 : m_{\text{Tetraisopropylorthotitanat}}$ . Die Masse des Tetraisopropylorthotitanats wurde so gewählt, dass sich Pulver mit folgender Bruttozusammensetzung bilden konnten:  $\text{BaTiO}_3 \cdot x \text{TiO}_2$  mit  $x = 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$  und  $0,05$ .

Nach 15 minütigem Homogenisieren mittels Ultraschallbad wurden die Suspensionen unter permanentem Rühren (Magnetrührwerk und Teflon beschichtete Rührkörper) der Sprühhydrolyse unterzogen. Die Betriebsparameter entsprachen denen in Tab. 10.

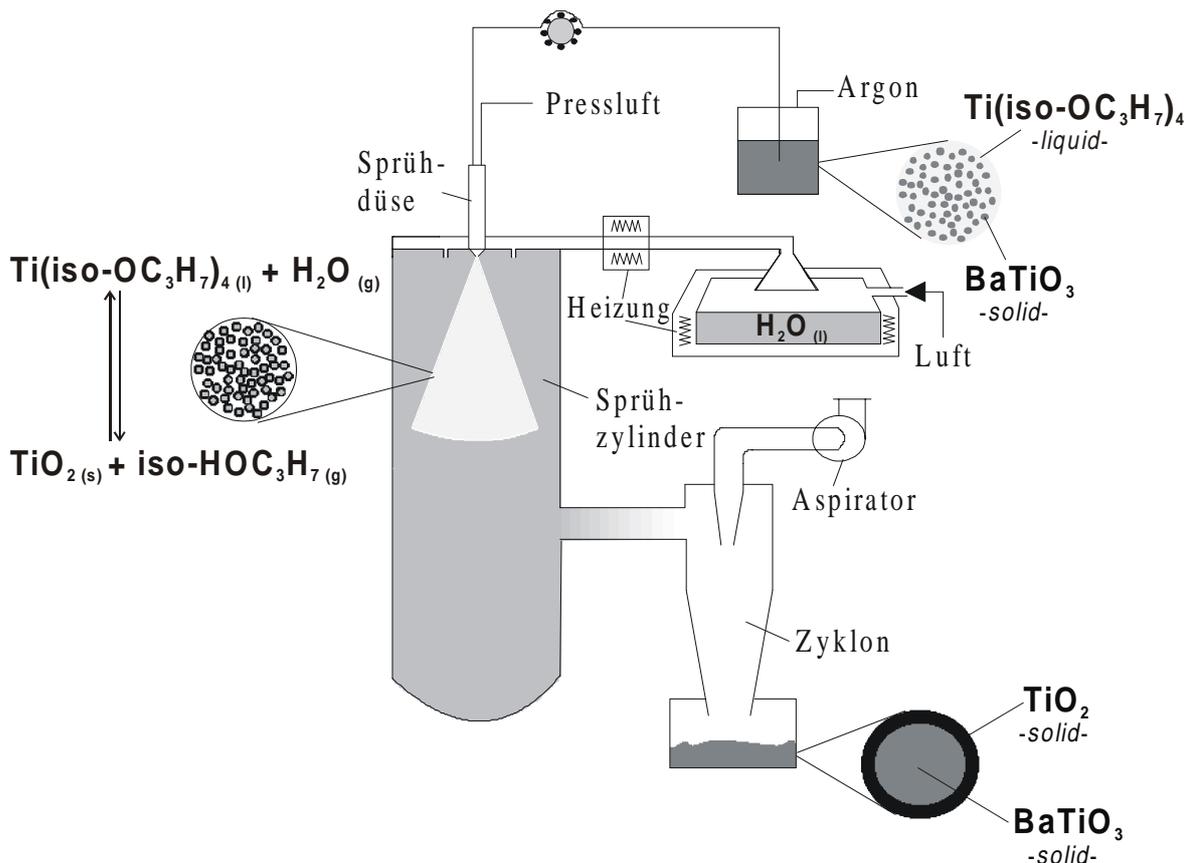


Abb. 62 Sprühhydrolytischer Beschichtungsprozess von  $\text{BaTiO}_3$  mit  $\text{TiO}_2$

## 6.2.2 Charakterisierung

Der Beschichtungserfolg wurde durch zwei Methoden nachgewiesen:

- i) elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels TEM,
- ii) Nachweis der schützenden Wirkung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht durch Vergleich mit klassisch hergestellten, in Wasser gemahlten Pulvern, die über eine durch Laugung entstandene Titan-reiche Oberflächenschicht verfügen.

Das Verdichtungs- und Kornwachstumsverhalten (Sintereigenschaften) ließ sich durch dilatometrische und Gefüge-Untersuchungen charakterisieren.

Die modifizierten Pulveroberflächen konnten mit Hilfe der TEM und der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie untersucht werden. Die Pulver wurden durch Bedampfen mit Gold gegen Aufladungserscheinungen geschützt. Abb. 63 zeigt zwei TEM-Aufnahmen

des sprühhydrolytisch beschichteten, ungetemperten Bariumtitanats der Bruttozusammensetzung  $\text{BaTiO}_3 \cdot 0,02 \text{TiO}_2$ .

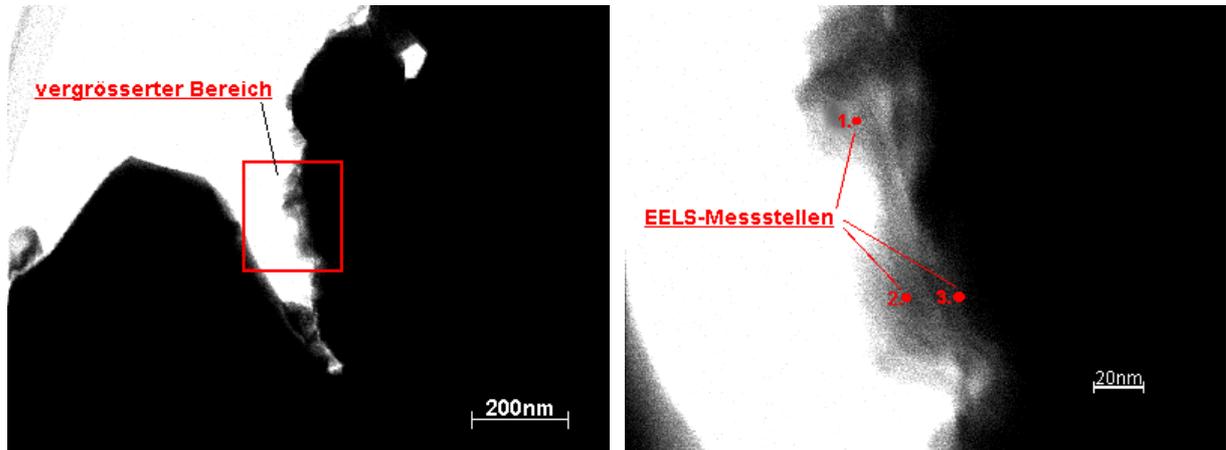


Abb. 63 TEM-Aufnahmen an mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvern

Wie in Abb. 63 (*links*) zu sehen ist, weisen die Teilchen oberflächlich transparente Bereiche auf. Diese äußeren Bereiche deuten auf Strukturen hin, die sich durch geringe Kristallinität auszeichnen. Deutlicher sichtbar werden diese bis zu 20 nm dicken Strukturen bei Vergrößerung eines ausgewählten Bereiches. Um qualitative Aussagen treffen zu können, wurde dieser äußere Bereich an ausgewählten Stellen (Abb. 63, *rechts*) mit Hilfe der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) untersucht. In Abb. 64 sind drei Spektren der Messpunkte dargestellt.

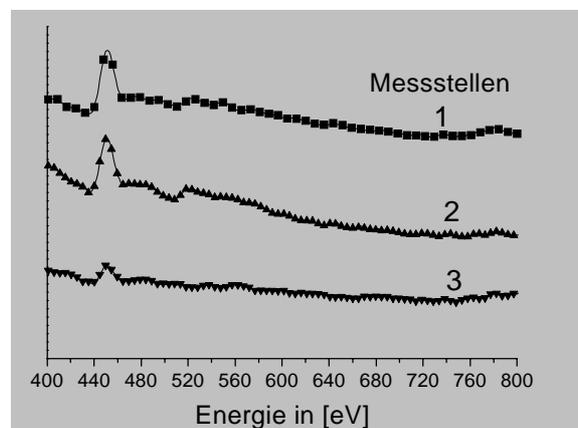


Abb. 64 EEL-Spektren des via sprühhydrolytischer Beschichtung hergestellten  $\text{BaTi}_{1,02}\text{O}_{3,04}\text{TiO}_2$  an verschiedenen Messpunkten

Markant ist in allen drei Kurven das Auftreten eines Peaks bei ca. 450 eV, der den überlagerten  $L_2$ - (461 eV) und  $L_3$ - (455 eV) Übergängen des Titans entspricht. Die Intensität dieses Titan-Signales ist im Falle der Messstelle 3 am geringsten. Dies kann einerseits durch die Nähe zum Bulk und somit zu weniger transparenten Bereichen hervorgerufen worden sein. Eine andere Erklärung ist die zunehmende Entfernung vom äußeren, Titan-reichen Bereich hin zu den im Kern lokalisierten  $\text{BaTiO}_3$ -Strukturen. Wahrscheinlich ist jedoch, dass beide Vermutungen in hier nicht separierbarem Maße zutreffen.

Wie in Kap. 2.3.2 beschrieben, erweisen sich die BaTiO<sub>3</sub>-Oberflächen gegenüber Wasser als instabil. So kommt es während der klassischen Misch-Oxid-Methode zum Auswaschen von Bariumionen. Infolgedessen entsteht auf den Teilchenoberflächen eine Titan-reiche Schicht (Abb. 15, S. 19). Auf Grund der in Lösung gehenden Bariumionen steigt der pH-Wert relativ schnell (Bildung von Hydroxidionen) bis zu einem Wert von ca. 11 an [57]. Die laugende Wirkung des Wassers kommt zum Stillstand. Schützt die Titan-reiche Schicht oder der hohe pH-Wert vor dem weiteren Angriff des Wassers? Wenn der erste Teil dieser Frage positiv beantwortet werden kann, sollte eine additiv aufgetragene TiO<sub>2</sub>-Schicht in gleicher Weise schützend wirken. Im Umkehrschluss dazu könnte man das Maß dieses Wasser-inerten Verhaltens als „Maß“ für den Beschichtungsgrad des BaTiO<sub>3</sub> nutzen. Wie verhält sich ein in Wasser gemahlene BaTiO<sub>3</sub>-Pulver bei erneutem Wasserkontakt? Um diese Frage zu beantworten, wurden 2,00 g eines entsprechend Kap. 8.1 klassisch „feingemahlene“ BaTiO<sub>3</sub>-Pulvers so mit dest. Wasser und PVC ummantelten Stahlkugeln suspendiert, dass sich folgende Masseverhältnisse einstellen konnten:  $m_{\text{BaTiO}_3} : m_{\text{H}_2\text{O}} : m_{\text{Mahlkörper}} = 1 : 4 : 1$ . Parallel dazu wurden ebenfalls 2,00 g des calcinierten, noch nicht mit Wasser in Berührung gekommenen BaTiO<sub>3</sub> in gleichen Weise suspendiert. Die beiden, in Polyethylen-Flaschen (ca. 25 ml Fassungsvermögen) gefüllten Suspensionen wurden jeweils 24 h auf der Rollenbank (Abb. 74, *links*) bewegt. Anschließend wurde über G4-Glasfritten filtriert. Das Filtrat des calcinierten BaTiO<sub>3</sub> besaß einen pH-Wert von ca. 10 bis 11. Das Filtrat des feingemahlene BaTiO<sub>3</sub>-Pulvers wies einen pH-Wert von ca. 7 auf. Folglich schützt die TiO<sub>2</sub>-Schicht des feingemahlene Pulvers das im Bulk befindliche BaTiO<sub>3</sub>. Demnach sollte sich die Untersuchung des Laugungsverhalten als analytische Methode zur Indizierung der additiv aufgetragene TiO<sub>2</sub>-Schicht eignen.

Das Matrixpulver und die mit TiO<sub>2</sub> sprühhydrolytisch modifizierte Pulverproben der Bruttozusammensetzung BaTiO<sub>3</sub> \* x TiO<sub>2</sub> mit x = 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 und 0,05 wurden 2 h bei 600 °C an Luft getempert. Jeweils 5,00 g ( $m_{BT}$ ) der getemperten Pulver wurden mit 20 ml dest. Wasser und vier PVC-ummantelten Stahlkugeln (ca. 8 g) in Polyethylenflaschen gefüllt und 24 h auf der Rollenbank bewegt. Den über Glasfritten abgesaugten Filtraten wurden jeweils 10 ml entnommen. Die Bariumkonzentration wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Um die Messergebnisse durch Bildung und Ausfall von Bariumcarbonat nicht zu verfälschen, wurden die flüssigen Proben vor den Messungen jeweils mit 2,5 ml 1 mol%-iger Essigsäure versetzt. Abb. 65 skizziert das Laugungsverhalten durch Auftragung des Laugungsgrades gegen das vorgelegte molare [Ti]/[Ba]-Verhältnis der modifizierte BaTiO<sub>3</sub>-Pulver.

$$\text{Laugungsgrad} = \frac{n_{\text{Ba, ausgewaschen}}}{n_{\text{Ba, vorgelegt}}} \cdot 100\% \quad (32)$$

$$n_{\text{Ba, ausgewaschen}} = \frac{[\text{Ba}]_{\text{AAS}}}{M_{\text{Ba}}} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} \quad (33)$$

$$n_{\text{Ba, vorgelegt}} = \frac{m_{\text{BT, vorgelegt}}}{M_{\text{BT}}} \quad (34)$$

Der Laugungsgrad lässt sich entsprechend Gl. 32 berechnen. Im Zuge dessen wird die gemessene Bariumkonzentration ( $[\text{Ba}]_{\text{AAS}}$ ) auf die molare Bariummenge ( $n_{\text{Ba, ausgewaschen}}$ ) im

Filtrat umgerechnet (Gl. 33) und mit der molaren Bariummenge ( $n_{Ba,vorgelegt}$ ) der vorgelegten Pulvermasse ( $m_{BT,vorgelegt}$ ) ins Verhältnis gesetzt (Gl. 34).

Wie oben beschrieben, wurde das additiv beschichtete, als Matrix eingesetzte BaTiO<sub>3</sub>-Pulver entsprechend der semi-klassischen Methode mit Propan-2-ol grob- und feingemahlen. Abb. 65 zeigt, dass der Laugungsgrad für dieses Pulver mit 1,27 % am größten ist. Der Wert entspricht näherungsweise den Erwartungen, nach denen Propan-2-ol keine laugende und damit keine Stöchiometrie-verändernde Wirkung besitzt. Beschichtet man das Ausgangspulver mit 0,5 mol% TiO<sub>2</sub>, sinkt der Laugungsgrad abrupt auf 0,088 %. Eine Zunahme des TiO<sub>2</sub>-Überschusses trägt nur noch wenig zur Absenkung der Laugungswirkung des Wassers bei. Der Laugungsgrad nähert sich dem Wert Null. Das heißt, die Bariumtitanat-Oberfläche wird schon durch geringe Mengen des sprühhydrolytisch aufgebracht TiO<sub>2</sub> vor dem „laugenden Angriff“ des Wassers geschützt. Wird die TiO<sub>2</sub>-Schicht durch Erhöhung des TiO<sub>2</sub>-Überschusses dicker, trägt dies nicht mehr wesentlich zur zusätzlichen Stabilisierung bei. Dieses Verhalten entspricht dem des klassisch gelaugten Bariumtitanats und ist somit ergänzender Beweis für den Beschichtungserfolg mit Hilfe der Sprühhydrolyse.

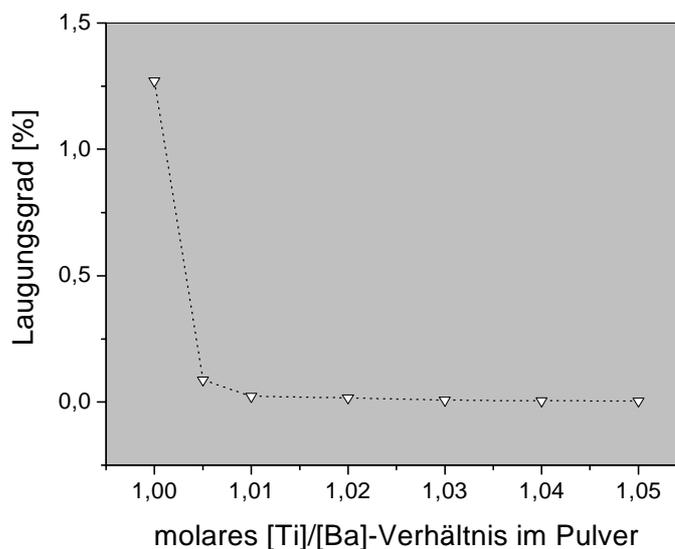


Abb. 65 Laugungsverhalten von mit TiO<sub>2</sub> beschichteten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver

### 6.2.3 Eigenschaften

Um den Einfluss des Beschichtungseffektes auf das Sinterverhalten deutlich zu machen, wurden zwei verschiedene Methoden miteinander verglichen. In beiden Fällen sollte als Ausgangssubstanz ein Pulver der Bruttozusammensetzung BaTiO<sub>3</sub> \* 0,02 TiO<sub>2</sub> eingesetzt werden.

- i) Im ersten der beiden Fälle wurde der TiO<sub>2</sub>-Überschuss durch sprühhydrolytisches Beschichten eines BaTiO<sub>3</sub>-Ausgangspulvers vorgelegt.
- ii) Im zweiten Fall wurde der Titanüberschuss im Zuge der semi-klassischen Misch-Oxid-Methode eingestellt, indem 1,00 mol Bariumcarbonat und 1,02 mol Titandioxid der in Kap. 8.1 vorgestellten Prozedur unterzogen wurden. Um die Konstanz dieser vorgegebenen Bruttozusammensetzung zu gewähren und den durch Wasser hervorgerufenen Laugungseffekt zu verhindern, wurde sowohl beim „Grobmahlen“

als auch beim „Feinmahlen“ mit wasserfreiem Propan-2-ol als Mahlmedium gearbeitet (semi-klassische Misch-Oxid-Methode).

Um die Vorgänge während der Sinterung bzw. während des Verdichtens beobachten zu können, wurden sowohl nichtisotherme (dynamische) als auch isotherme dilatometrische Untersuchungen durchgeführt.

Im Zuge der nichtisothermen dilatometrischen Messungen wurden die zu Tabletten gepressten Pulver (sogenannte „Grünlinge“) mit 10 K/min auf 1500 °C geheizt und deren Schrumpfung in eindimensionaler Richtung gemessen. In Abb. 66 sind die Ergebnisse dieser Messungen graphisch dargestellt. Die relative Längen- bzw. Dickeänderung (eindimensionale Schrumpfung),  $\Delta l/l_0$ , und die Schrumpfungsgeschwindigkeit,  $d(\Delta l/l_0)/dt$ , der jeweiligen Proben wurden gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurven der relativen Längenänderung durchlaufen für beide Proben zwei separierbare Stadien. Diese Stadien lassen sich konkreten Temperaturbereichen zuordnen.

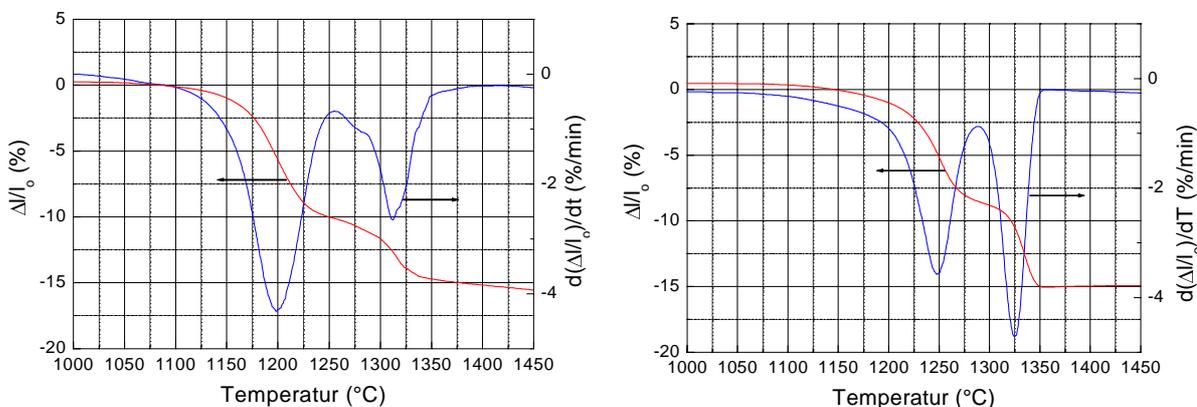


Abb. 66 Schrumpfung und Schrumpfungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen an sprühhydrolytisch (*links*) und semi-klassisch (*rechts*) hergestellten  $\text{BaTi}_{1,02}\text{O}_{3,04}$ -Grünlingen

Die Auftragung der Schrumpfungsgeschwindigkeiten gegen die Temperatur ermöglicht, die Temperaturen zu determinieren, bei denen die Verdichtung maximale Geschwindigkeit aufweist. Diese Temperaturen, die relativen Längenänderungen und die entsprechenden Verdichtungsstadien sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tab. 13 Ergebnisse der nichtisothermen Untersuchungen

Probe	1. Stadium		2. Stadium	
	Temp. in [°C]	$\Delta l/l_0$ in [%]	Temp. in [°C]	$\Delta l/l_0$ in [%]
sprühhydrolytisch	ca. 1200	$10,0 \pm 1$	ca. 1300	$5,0 \pm 0,5$
semi-klassisch	ca. 1250	$7,5 \pm 0,75$	ca. 1300	$7,5 \pm 0,75$

Wenn ausschließlich Diffusionsprozesse den Schrumpfungsprozess forcieren würden, sollten wesentlich geringere Schrumpfungsgeschwindigkeiten auftreten ( $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  %/min [109]). Die maximalen Schrumpfungsgeschwindigkeiten sind in beiden Fällen sehr hoch (bis zu 4,5 %/min) und lassen sich nicht alleinig durch Diffusions-induziertes Schrumpfen erklären. Die Verdichtung vollzieht sich in beiden Fällen durch das Abgleiten ganzer Körner.

Worin unterscheidet sich das Schrumpfungs- bzw. Verdichtungsverhalten der beide Proben. Der offensichtlich größte Unterschied offenbart sich während des ersten Verdichtungsstadiums. Im Falle des sprühhydrolytisch beschichteten Bariumtitanats lässt sich maximale Verdichtungsgeschwindigkeit bei 1200 °C beobachten. Diese gegenüber der konventionell hergestellten Probe um ca. 50 °C geringere Temperatur korreliert mit einer relativen Längenänderung von ca. 10 %, das sind ca. 2/3 der Gesamtschrumpfung. Im Falle des konventionell präparierten Bariumtitanats beträgt dieser Wert mit ca. 7,5 % lediglich 1/2.

Die isothermen dilatometrischen Untersuchungen wurden unter folgendem Heizregimen durchgeführt:

Rampe:	20 K/min auf T minus 150 K
Rampe:	10 K/min auf T minus 20 K
Rampe:	2 K/min auf T minus 10 K
Rampe:	1 K/min auf T
Haltezeit:	100 min bei T = 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C

Es wurde jeweils die gesamte isotherme, dilatometrische Kurve aufgenommen. Aus den Kurven wurde der isotherme Teil herausgeschnitten und der Anfangswert der relativen Schrumpfung auf Null gesetzt. Die doppelt logarithmische Darstellung und der folgende theoretische Ansatz [110] erlauben Aussagen über den vorherrschenden Schrumpfungsmechanismus.

Anhand der Größe des Parameters  $n$  der allg. Sintergleichung (35) lassen sich abschätzende Aussagen über den für die jeweilige Temperatur zutreffenden Sinter- bzw. Verdichtungsmechanismus treffen ( $k$ ,  $m$ ...Konstanten,  $k_a$ ...Geschwindigkeitskonstante für isotherme Schrumpfung,  $r$ ...mittlere Pulverteilchengröße,  $Q$ ...Aktivierungsenergie,  $R$ ...Gaskonstante,  $T$ ...Temperatur).

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^n = k \cdot r^{-m} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot t \quad (35)$$

$n = 1$  viskoses Fließen  
 $n = 2, 2.5$  Volumendiffusion  
 $n = 3$  Korngrenzendiffusion  
 $n = 5$  Diffusion durch Flüssigphase

Nach Auftragen der relative Änderung der Länge bzw. Dicke des Sinterlings gegen die Zeit ( $l_t$ ...Länge zur Zeit  $t$ ,  $\Delta l = l_0 - l_t$ ),

$$\frac{\Delta l}{l_0} = f(t) \quad (36)$$

Umformung der allgemeine Sintergleichung (35) und graphischer Auftragung von  $\lg(\Delta l/l_0)$  gegen  $\lg t$ , lässt sich  $n$  und die komplexe Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  bestimmen.

$$\lg\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = \frac{1}{n} \lg k_a + \frac{1}{n} \lg t \quad (37)$$

Unter Berücksichtigung der Arrhenius-Gleichung (38) und Umformung des dekadischen in den natürlichen Logarithmus

$$k_a = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (38)$$

sowie graphischer Auftragung von  $\ln k_a$  gegen  $1/T$  lässt sich die Aktivierungsenergie  $Q$  bestimmen.

$$\ln k_a = \ln A - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (39)$$

Die Auswertung der isothermen Untersuchungen ergab, dass für beide Proben der Verdichtungsmechanismus im Temperaturbereich bis 1200 °C hauptsächlich vom Schrumpfen durch viskoses Fließen bestimmt wird. Das heißt, in beiden Fällen schwankte der Wert für  $n$  um  $1 \pm 0.2$ .

Die Unterschiede der Aktivierungsenergien im angegebenen Temperaturbereich waren erheblich. Während zur Verdichtung des konventionell hergestellten Bariumtitanats ca.  $275 \pm 27$  kJ/mol notwendig waren, reduzierte sich dieser Wert für das beschichtete Bariumtitanat um ca. 65 % auf ca.  $97 \pm 10$  kJ/mol. Dieser Unterschied korreliert mit den Ergebnissen der nichtisothermen Untersuchungen, nach denen für beide Proben ein frühes Verdichtungsstadium auftritt, dieses sich aber in Intensität und Temperatur voneinander unterscheidet. Offensichtlich führt ein präventiv vorgegebener Titanüberschuss, unabhängig von der Art und Weise der Zugabe, beim Sintern von Bariumtitanat zu einem Verdichtungsmechanismus, der in zwei getrennte Stadien untergliedert ist. Wird der Titanüberschuss in Form einer amorphen Schicht auf Bariumtitanat eingebracht, so trägt das erste Verdichtungsstadium in wesentlich stärkerem Maße zur Gesamtverdichtung bei, als dies durch semi-klassisch Zugabe der Fall ist. Das bedeutet zum einen, dass der Titanüberschuss im konventionellen Fall weniger homogen zwischen den sich verdichtenden Partikeln bzw. auf den Teilchenoberflächen vorliegt. Zum anderen lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass die Methode der sprühhydrolytische Beschichtung von Bariumtitanat zu Pulvern führt, die sich während der Bildung der Finalkeramik ähnlich wie die von ABICHT et al. [53] in Wasser behandelten Bariumtitanat-Pulver verhalten. Auch hier steuert das erste Stadium den Hauptanteil an der Gesamtverdichtung bei. Diese Pulverteilchen zeichneten sich durch Titan-reiche Oberflächen-Schichten aus, die durch Laugung in Wasser hervorgerufen wurden.

Die Titan-reiche Schicht wirkt während des Verdichtungsprozesses als eine Art Schmiermittel an den Oberflächen der Bariumtitanat-Partikel, ähnlich wie es von SCHATT [111] bzw. von GEGUZIN [112] beschrieben wurde. Nach SCHATT's Theorie begünstigt ein zwischen zwei Glasplättchen befindlicher Fettfilm das Abgleiten dieser Platten. Anhand von Experimenten konnte die Realität einer Kraft kapillaren Ursprungs bewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die Größe der durch das Abgleiten zunehmend bedeckten Fläche linear mit der Zeit um so schneller wächst, je dicker der Film ausfällt. Von GEGUZIN wird zur Erklärung einer hohen Sinteraktivität ein „amorphisierter“, Zustand der Kontaktgrenzen postuliert. Die hohen Schrumpfungsgeschwindigkeiten können nur über das Abgleiten ganzer, kompakter Körner bei nur geringer Änderung der Kornform erklärt werden. Diese der superplastischen Deformation ähnlichen Prozesse machen das Vorhandensein amorphisierter oder hoch defektreicher Kontaktgrenzen erforderlich. Durch die sprühhydrolytische Beschichtung der Bariumtitanat-Teilchen mit  $\text{TiO}_2$  werden solche amorphen Korngrenzschichten erzeugt. Die effektive Umhüllung und das damit einhergehende Verhindern von direkten Kristallit-Kristallit-Kontakten ist Ursache für die gegenüber den semi-klassisch hergestellten Pulvern vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie.

## 6.3 Beschichtung von $\text{BaTiO}_3$ mit $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

### 6.3.1 Präparation

Als Ausgangsmischung wird eine Suspension bestehend aus  $\text{BaTiO}_3$ , hergestellt nach der semi-klassischen Misch-Oxid-Methode (mit Propan-2-ol als Mahlmedium), dem in Kap. 6.2.1 beschriebenen Tetraisopropylorthotitanat/Barium-Titan-Doppelalkoholat-Gemisch und Propan-2-ol, unter Argon in einen Rundkolben gefüllt. Das Masseverhältnis bei 20 °C beträgt  $m_{\text{BaTiO}_3} : m_{\text{Propan-2-ol}} : m_{\text{Alkoholat-Gemisch}} = 1 : 3 : m_{\text{Alkoholat-Gemisch}}$ . Die Masse des Tetraisopropylorthotitanat/Barium-Titan-Doppelalkoholat-Gemisches wurde so gewählt, dass sich Pulver mit folgender Bruttozusammensetzung bilden konnten:  $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$  mit  $x = 0,03; 0,05$  und  $0,07$ . Die angegebenen Werte wurden durch nasschemischen Aufschluss und Analyse des Barium- und Titangehaltes (Kap. 8.2) bestimmt. Bei hypothetischer Annahme vollständiger Kristallisation des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  bzw. Ausbleiben jeglicher Reaktion zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  würden diese Werte folgenden stofflichen Zusammensetzungen<sup>(1)</sup> entsprechen:  $\text{BaTiO}_3 + y \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  mit  $y = 0,0027; 0,0045; 0,0063$ . Die Suspensionen wurden entsprechend Kap. 6.2.1 sprühhydrolytisch behandelt.

### 6.3.2 Charakterisierung

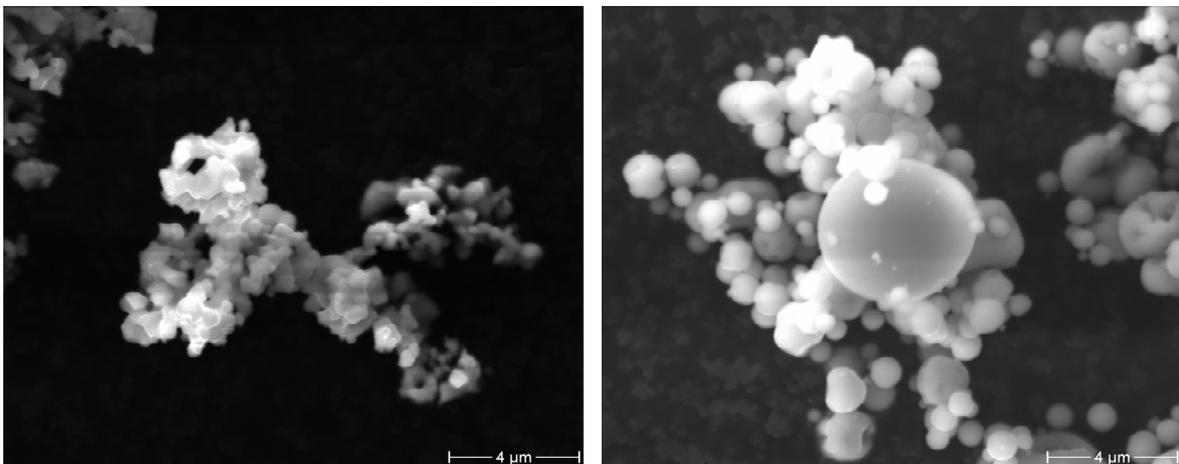


Abb. 67 ESEM-Aufnahmen des reinen Matrixmaterials ( $\text{BaTiO}_3$ , links) und des reinen Hüllmaterials ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , rechts)

Die Auswertung der ESEM-Aufnahmen und der damit verbundene Nachweis der Beschichtung vollzog sich analog der in Kap. 5.1.1.2 entwickelten indirekten Herangehensweise. Wenn sich die reine Matrix- (Kern) Substanz von der reinen Beschichtungskomponente bezüglich ihrer Morphologie unterscheiden lässt:

- i) so sollte das beschichtete Pulver durch die Form und Oberflächengestalt der Matrixsubstanz bestimmt werden,

<sup>(1)</sup> In nachfolgendem Text wurde einheitlich diese Angabe gewählt, unabhängig von der realen Natur der stofflichen Zusammensetzung.

- ii) eine mechanisch, mit Mörser und Pistill bereitete Mischung aus Matrix ( $\text{BaTiO}_3$ ) und Beschichtungskomponente (sprühhydrolytisch hergestelltes  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ) sollte Teilchen mit beiden Strukturen nebeneinander aufweisen.

Wie aus Abb. 67 hervorgeht, unterscheidet sich die Morphologie der Matrix- und Hüllkomponente in gewünschter Weise voneinander. Während das Matrixmaterial aus ca.  $1\ \mu\text{m}$  großen, agglomerierten und unregelmäßig strukturierten Teilchen aufgebaut ist (Abb. 67, *links*), zeichnet sich das reine Hüllmaterial durch sphärische Teilchenformen aus (Abb. 67, *rechts*). Diese Teilchen sind untereinander nicht agglomeriert. Die Teilchengrößen liegen im Bereich  $1\text{-}10\ \mu\text{m}$ .

Aus Abb. 68 (*links*) geht hervor, dass das mechanisch bereitete  $\text{BaTiO}_3/0,0063\ \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Gemenge sowohl die typische Morphologie des Kernmaterials als auch die unverwechselbaren sphärischen Formen des Hüllmaterials aufweist. Abb. 68 (*rechts*) zeigt exemplarisch, dass die per Sprühhydrolyse behandelten Pulverteilchen die typisch unregelmäßige Form der Matrixkomponente besitzen. Es lassen sich keine, der reinen Hüllsubstanz entsprechenden sphärischen Teilchen beobachten. Die in den obigen Vorbetrachtungen angestellten Hypothesen wurden durch das Experiment bestätigt.

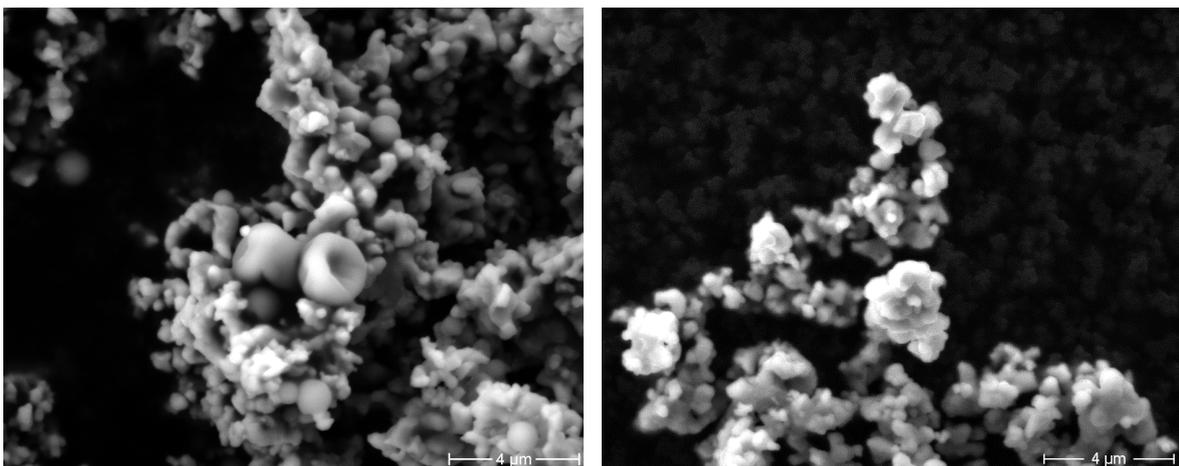


Abb. 68 ESEM-Aufnahmen des  $\text{BaTiO}_3/0,0063\ \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Gemenges hergestellt durch mechanisches Vermischen mit Mörser und Pistill (*links*) bzw. sprühhydrolytisches Beschichten (*rechts*)

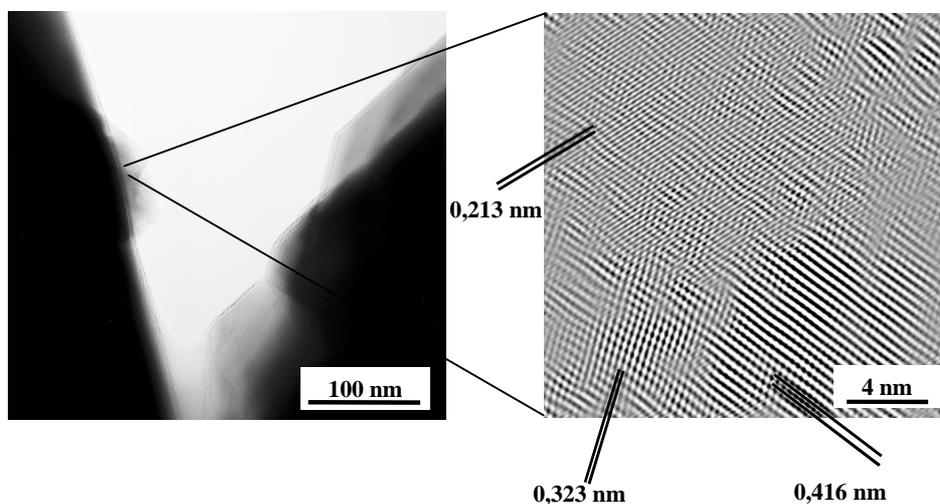


Abb. 69 TEM-Aufnahme (*links*) und Fourier-gefilterte Atomebenenabbildung (*rechts*) des sprühhydrolytisch bereiteten  $\text{BaTiO}_3/0,0063\ \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  Gemisches, getempert bei  $1200\ \text{°C}$ , 2h

Die TEM-Aufnahme (Abb. 69, *links*) des getemperten, sprühhydrolytisch bereiteten BaTiO<sub>3</sub>/ 0,0063 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Gemenges macht deutlich, dass die Oberfläche der vergleichsweise großen, kompakten Matrixteilchen mit kleinen, ca. 15 nm dicken, durchstrahlbaren Bereichen bedeckt ist. Eine hoch-aufgelöste Abbildung (Abb. 69, *rechts*) lässt ausgewählte Atomebenen erkennen. Die gemessenen Dimensionen können konkreten Netzebenenabständen der Polytitanatphase Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> zugeordnet werden. Gemäß der JCPDS Kartei [35-0817] entspricht der Abstand 0,416 nm der (140)<sub>hkl</sub>-Netzebene. Die Abstände 0,322 nm und 0,212 nm können den Ebenen (051)<sub>hkl</sub> bzw. (462)<sub>hkl</sub> zugeordnet werden. Diese Ergebnisse werden durch die EEL-Spektroskopie und die XRD-Messungen am BaTiO<sub>3</sub>/ 0,0063 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Gemenge bestätigt. Abb. 70 zeigt, dass das Intensitätsverhältnis der Titan- und Barium-Peaks des EEL-Spektrums im hoch-aufgelösten Randbereich den erwarteten Tendenzen entspricht. Die Peaks der Ti-L<sub>23</sub>-Übergänge sind wesentlich intensiver als die M<sub>45</sub>-Übergänge des Bariums.

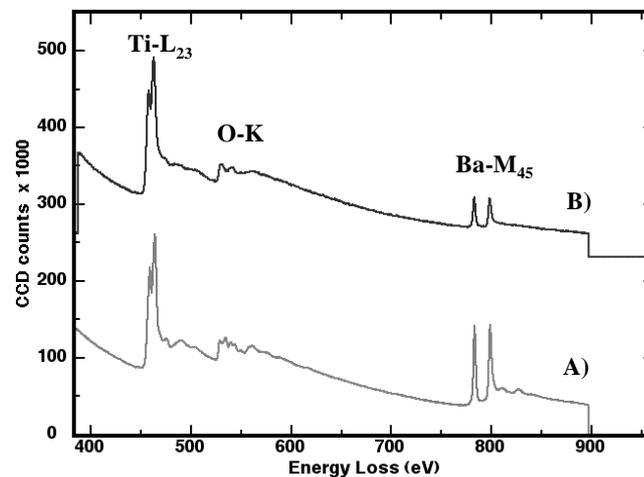


Abb. 70 EEL-Spektren aufgenommen im wenig transparenten inneren (A) und im transparenten äußeren (B) Bereich des in Abb. 69 dargestellten Teilchens

Tab. 14 Quantitative Auswertung der EEL-Spektren am sprühhydrolytisch bereiteten BaTiO<sub>3</sub>/ 0,0063 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> Gemenge

Messstelle	Elementkonzentration [Atom-%]		Ti]/[Ba]	
	gemessen	theoretisch	gemessen	theoretisch
innen	Ti 23; Ba 19; O 58	Ti 20; Ba 20; O 60	1,21	1,00
außen	Ti 31; Ba 9; O 60	Ti 27; Ba 10; O 63	3,44 bzw. 2,84	2,83

In Tab. 14 wurden die Werte bezüglich ihrer gemessenen und theoretisch erwarteten Dimensionen quantifiziert. Die Abweichung vom theoretischen [Ti]/[Ba]-Verhältnis von 2,83 wurde durch Geräte-interne Probleme hervorgerufen, die mit der ungenauen Quantifizierung der Peaks einhergehen. Die richtungsgleiche Abweichung des Titan-Barium-Intensitätsverhältnisses im inneren BaTiO<sub>3</sub>-Bulkbereich, der im Vorfeld eindeutig dem stöchiometrischen BaTiO<sub>3</sub> zugeordnet werden konnte, stützt diese Fehlerbetrachtung. Korrigiert man das gemessene [Ti]/[Ba]-Verhältnis des äußeren Bereiches durch Division mit

dem systematischen Fehlerfaktor 1.21, so erhält man einen der Theorie entsprechenden Wert von 2,84.

Das XRD-Muster des getemperten, sprühhydrolytisch bereiteten BaTiO<sub>3</sub>/ 0,0063 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Gemenges zeigt die typischen Peaks des Matrix- und Beschichtungsmaterials. Sowohl die Lage der Beugungswinkel als auch die relativen Intensitäten entsprechen denen der JCPDS-Daten.

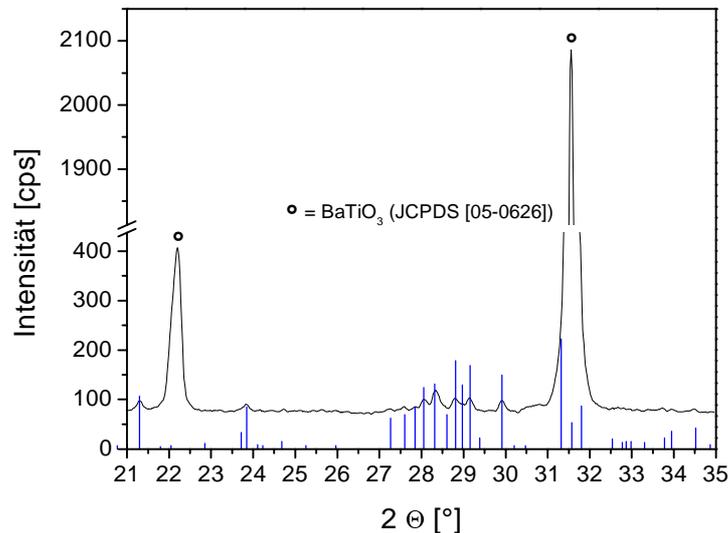


Abb. 71 XRD-Muster des BaTiO<sub>3</sub>/ 0,0063 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Gemenges (Kurve) nach 2-stündigem Tempern bei 1200 °C und Signale des Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> gemäß JCPDS [35-0817] (Säulen)

Die BaTiO<sub>3</sub>/  $y$  Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Gemenge mit einem theoretischen  $y$ -Wert kleiner als 0,0063 besitzen zwar die oben beschriebene, gesicherte Bruttozusammensetzung, geben jedoch keinerlei Hinweise auf kristalline Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Strukturen. So konnte das Polytitanat weder mit Hilfe elektronenmikroskopischer noch röntgenographischer Methoden nachgewiesen werden. Die Zielstellung, den Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Precursor als Schicht auf die BaTiO<sub>3</sub> Partikel aufzubringen, konnte jedoch zweifelsfrei nachgewiesen werden. Demnach scheint eine gewisse Minstdicke dieser Schicht notwendig zu sein, um die Kristallisation des Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> zu initialisieren bzw. zu gewährleisten. In welchem rechnerischen Zusammenhang stehen Schichtdicke  $d$  und  $x$  in BaTi<sub>1+x</sub>O<sub>3+2x</sub>

Folgende vereinfachende Annahmen sind zur Berechnung notwendig:

- i) Die Schicht wurde bezüglich der Dicke gleichmäßig auf der BaTiO<sub>3</sub>-Matrix-Oberfläche,  $A_{o,BT} = 163 \text{ m}^2/\text{mol}$  <sup>(2)</sup>, abgeschieden.
- ii) Das Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Schichtmaterial, mit der theoretischen Dichte,  $D_{B6T17}$ , und der molaren Masse,  $M_{B6T17}$ , liegt einkristallin vor.

Demnach kann man die Schichtdicke als Quotienten aus dem vom Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> gebildeten Volumen,  $V_{B6T17}$ , und der von der Matrix gestellten Oberfläche beschreiben (Gl. 40).

$$\text{Schichtdicke} = d = \frac{V_{B6T17}}{A_{o,BT}} \quad (40)$$

<sup>(2)</sup> Mit  $M_{\text{BaTiO}_3} = 233 \text{ g/mol}$  entspricht dies einer spezifischen Oberfläche von  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

$$V_{BaTi_{17}O_{40}} = \frac{x/11 \cdot M_{BaTi_{17}O_{40}}}{D_{BaTi_{17}O_{40}}} \cdot 10^{-6} \quad (41)$$

Die Größen  $A_{o,BT}$  und  $V_{BaTi_{17}O_{40}}$  beziehen sich jeweils auf 1 mol  $BaTi_xO_{3+2x}$ . Setzt man Gl. 41 in Gl. 40 ein und stellt nach  $x$  um, würde sich entsprechend der in Abb. 69 beobachteten Dicke des  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Bereiches (15 nm) die Formel  $BaTi_{1,056}O_{3,12}$  ergeben. Die Mischungen mit kleineren  $x$ -Werten würden im idealisierten Fall wesentlich geringere Schichtdicken hervorrufen. Für  $x = 0,03$  würde sich eine Schichtdicke von 7,9 nm ergeben. Diese Größe grenzt jedoch bereits an die Dimensionen weniger  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Elementarzellen, deren längste Zellkante eine Länge von 1,893 nm besitzt. Folglich ist das Ausbleiben von Indizien auf kristallines  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  in den Mischungen mit  $x < 0,07$  (bzw.  $y < 0,0063$  im  $BaTiO_3/y Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Gemisch) nicht unverständlich. In diesen Fällen reicht die produzierte Schichtdicke nicht aus, genügend, sich periodisch wiederholende Anordnungen von Elementarzellen auszubilden. Wenn dennoch, trotz kleinem  $x$ , kristalline  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Strukturen im XRD-Muster aufgetreten wären, hätte dieser Befund für die Bildung lokaler kristalliner  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Bereiche und somit gegen das Vorliegen einer homogenen Schicht im Sinne einer  $BaTiO_3/Ba_6Ti_{17}O_{40}$  core-shell-Struktur gesprochen.

### 6.3.3 Eigenschaften

**Tab. 15** Sinterdaten der sprühhydrolytisch bereiteten  $BaTiO_3 + y Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Gemenges

y	Temperatur [°C]/ Haltezeit [h]	Schrumpfung [%]	rel. Dichte [%]	Masseverlust [%]
0,0027	1290/1	49,19	94,26	1,30
	1300/1	49,76	94,68	1,36
	1300/20	49,55	94,41	1,35
	1310/1	44,52	84,99	1,493
	1320/1	44,44	85,44	1,66
	1330/1	44,63	85,66	1,90
	1350/1	44,83	85,31	2,46
	0,0045	1290/1	51,01	93,85
1300/1		51,79	94,59	1,06
1310/1		51,31	94,33	1,06
1310/20		51,23	94,31	1,08
1320/1		45,16	82,77	1,25
1330/1		46,78	83,84	1,376
1350/1		45,93	84,08	2,00
0,0063		1290/1	51,17	91,21
	1300/1	51,21	91,37	1,10
	1310/1	51,40	91,40	1,13
	1320/1	50,99	90,88	1,19
	1320/20	50,56	90,72	1,21
	1330/1	45,62	81,78	2,46
	1350/1	48,08	82,60	4,58

Die mit verschiedenen  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ -Precursor-Gehalt beschichteten Bariumtitanat-Pulver wurden zu zylindrischen Tabletten verpresst und bei verschiedenen Temperaturen im Widerstandsofen in Luft-Atmosphäre, gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit wurde bei allen Sinterungen konstant gehalten:

Rampe:	50 K/min auf 250 °C
Rampe:	5 K/min auf 750 °C
Rampe:	10 K/min auf T [°C]
Haltezeit:	1 h bzw. 20 h bei T = 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C
Rampe:	10 K/min auf 800 °C, freies Abkühlen

Die nach dem Sintern bestimmten relativen Dichten und Schrumpfungswerte wurden entsprechend Kap. 8.2 ermittelt und sind in Tab. 15 aufgeführt.

Die relativen Dichte- und Schrumpfungswerte steigen mit zunehmender Sintertemperatur erwartungsgemäß an. Erstaunlich und ungewöhnlich ist jedoch die Beobachtung, dass jede Probe ab einer bestimmten Sintertemperatur einen negativen Sprung in der Entwicklung dieser Dichte- bzw. Schrumpfungswerte aufweist. Dies ist in Abb. 72 exemplarisch an der Entwicklung der relative Dichte dargestellt.

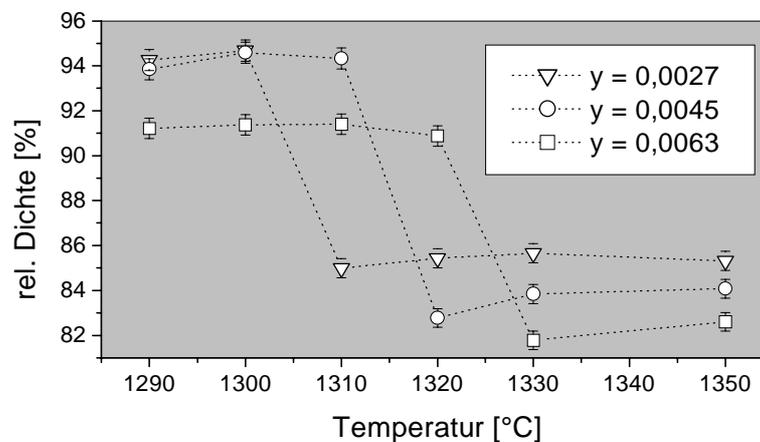


Abb. 72 Relative Dichten der Proben  $\text{BaTiO}_3 + y \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  nach 1-stündigem Sintern bei 1290; 1300; 1310; 1320; 1330 und 1350 °C

Die Onset-Temperatur dieses Sprungintervalls steigt mit zunehmendem Gehalt des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Precursors und erreicht im Falle der Probe mit  $y = 0,0063$  einen Wert zwischen 1320 – 1330 °C.

Ein weiterer Effekt, der mit der sprunghaften Abnahme der relativen Dichte einhergeht, ist die Zunahme des Masseverlustes. Auch hier nimmt die Temperatur, bei der dieser Sprung im Masseverlust einsetzt, mit steigendem  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Precursor-Gehalt zu. Wie aus Tab. 15 hervorgeht, ändern sich diese „Sprungtemperaturen“ auch bei Erhöhung der Haltezeiten (20 h) nicht. Der Masseverlust ist zum einen auf das Abdampfen des Presshilfsmittels (Glycerin, PVA) zurückzuführen. Dieser Anteil ist bei allen Proben bzw. Sintertemperaturen unterhalb der beobachteten Sprungintervalle in etwa gleich (ca. 1,0 – 1,3 %) und vollzieht sich bei 429 °C (Glycerin) bzw. 450 °C (PVA). Der andere Teil des Masseverlustes kann nur auf ausgelaufene (in die poröse  $\text{ZrO}_2$ -Sinterunterlage) Schmelzphase zurückzuführen sein. Dieser Befund ergab sich aus der Massebestimmung der  $\text{ZrO}_2$ -Sinterunterlage nach Sinterung im Temperaturbereich des Sprungintervalls. Demnach entspricht die Massezunahme der Sinterunterlage der Differenz aus Gesamtmasse-Abnahme des Sinterlings und Masseanteil des Anmachers. Welche Konsequenzen hat dieser Effekt auf die Gefügeausbildung?

Abb. 73 kombiniert die gemessenen Masseverluste und die bei den entsprechenden Tempe-

raturen (1 h Haltezeit) ausgebildeten, mittels Auflicht-Mikroskopie aufgenommenen Gefüge der Probe  $\text{BaTiO}_3 + 0,0063 \text{ Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ .

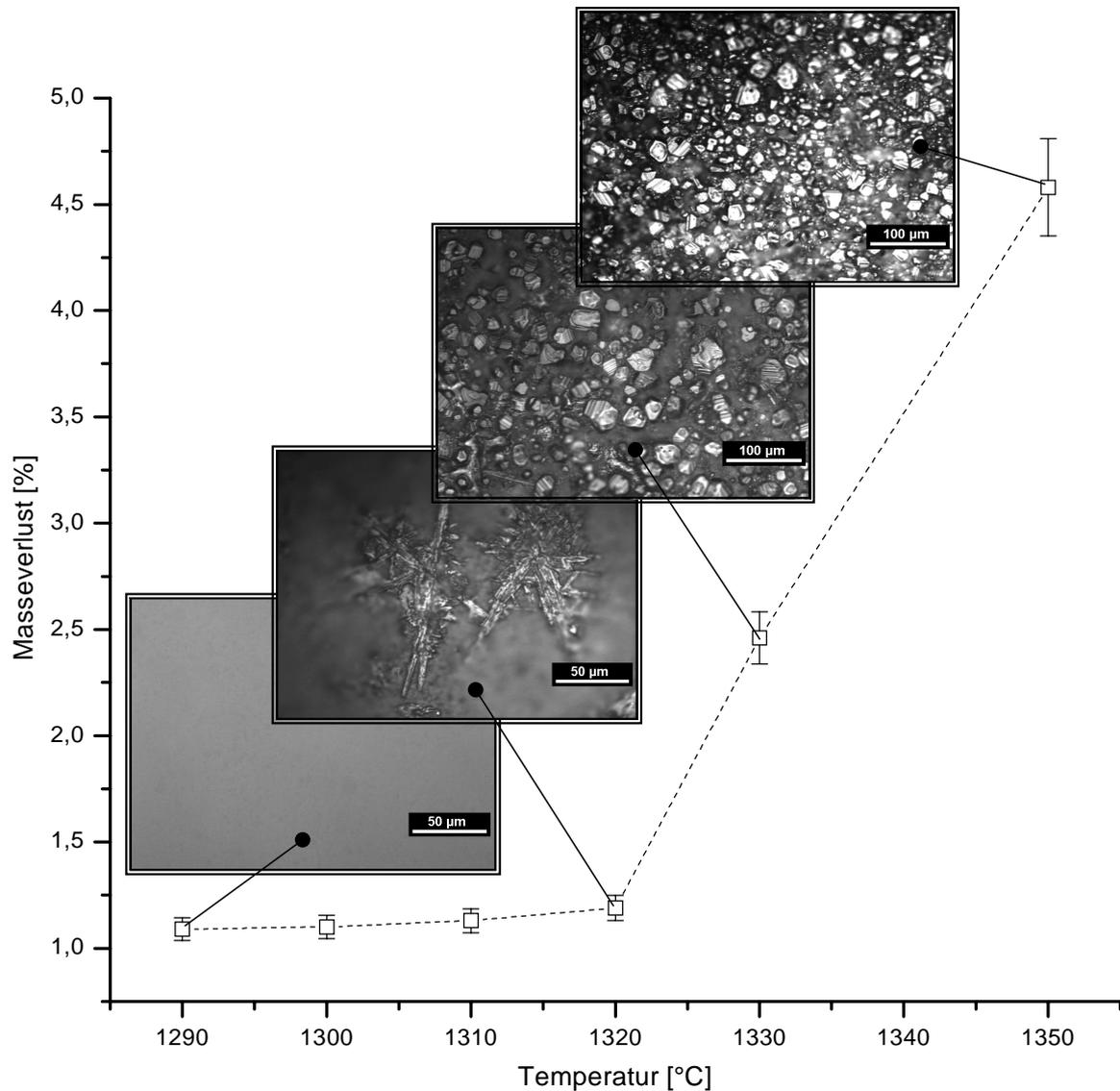


Abb. 73 Masseverlust und entsprechendes Gefüge der Probe  $\text{BaTiO}_3/0,0063 \text{ Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  nach 1-stündigem Sintern bei 1290; 1300; 1310; 1320; 1330 und 1350 °C

Die Gefüge der 1 h bei 1290; 1300; und 1310 °C gesinterten Proben weisen keinerlei Kornwachstum auf. Die relativ dichten und kompakten Sinterlinge sind durch Strukturen im Größenbereich um 1  $\mu\text{m}$  gekennzeichnet. Nach 1-stündiger Sinterung bei 1320 °C lassen sich dendritenförmige Strukturen beobachten. Diese Dendriten erreichen Größen bis zu 200  $\mu\text{m}$ . Der Masseverlust bleibt bis 1320 °C annähernd konstant. Oberhalb 1320 °C steigt mit dem Masseverlust auch die Kornwachstumstendenz sprunghaft an. Die Keramik verfügt über bis zu 50  $\mu\text{m}$  große Körner in einer Matrix aus dendritischen Strukturen und nicht gewachsenen Körnern. Da der Masseverlust auf das Auslaufen und damit auf das Entstehen flüssiger Phasen zurückzuführen ist, scheint das parallel zum Masseverlust auftretende Kornwachstum Flüssigphasen-induziert zu sein. Das Auslaufen der Schmelze erfolgt schnell, so dass die zuvor von der Sekundärphasen-Schicht gebildeten Kontaktflächen zwi-

schen den BaTiO<sub>3</sub>-Bestandteilen reduziert und nicht wieder hergestellt werden können. Es entstehen Poren. Als Folge verringern sich die relativen Dichten und die Schrumpfungswerte.

Gemäß KIRBY und WECHSLER [14] setzt sich das niedrigst-schmelzende Gemisch im Phasendiagramm BaO-TiO<sub>2</sub> aus der Sekundärphase Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und BaTiO<sub>3</sub> zusammen. Die Schmelztemperatur dieses eutektischen Gemisches beträgt 1332 °C. Bezüglich der Temperaturzuordnung dieser eutektischen Schmelze stimmen unsere Beobachtungen mit diesem Befund näherungsweise überein. Wie die oben angestellten analytischen Untersuchungen ergaben, lassen sich im sprühhydrolytisch beschichteten BaTiO<sub>3</sub> kristalline Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Strukturen erst ab einem Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Precursor-Gehalt von 0,0063 nachweisen. Die während des Sinterns auftretende Schmelzphase ist in einem Temperaturbereich zu beobachten, der gemäß [14] für das Gemisch BaTiO<sub>3</sub>/Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> zu erwarten ist.

Bei der Untersuchung der Proben mit einem kleineren Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Precursor-Anteil ergaben sich keine Hinweise auf kristallines Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>. Während des Sinterns lässt sich das Auftreten von Schmelzphasen beobachten. Die Schmelztemperaturen liegen unterhalb der von KIRBY und WECHSLER beobachteten Schmelztemperatur für das eutektische Gemisch BaTiO<sub>3</sub>/Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>. Daraus ergeben sich zwei wesentliche Schlussfolgerungen:

- i) Die Beobachtung, wonach die sprühhydrolytisch beschichteten Proben mit einem Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Precursor-Anteil < 0.0063 kein kristallines Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> ausbilden können, wird bestätigt.
- ii) Im Phasendiagramm BaO-TiO<sub>2</sub> existieren Schmelzphasen, deren Schmelztemperaturen unter der des bisher bekannten niedrigst-schmelzenden Gemisches Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>/BaTiO<sub>3</sub> liegen.

Durch sprühhydrolytisches Beschichten gelingt es, die Sekundärphase Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> präformiert auf die BaTiO<sub>3</sub>-Partikeloberflächen aufzutragen. Die Ausbildung kristalliner Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Strukturen lässt sich jedoch nur dann verwirklichen, wenn die Schichten über eine genügend hohe Dicke verfügen. Das beim Sintern zu beobachtende Kornwachstum ist, unabhängig von der Dicke der Schicht, Flüssigphasen-induziert. Die Onset-Temperatur dieses Kornwachstums entspricht nur dann der des eutektischen Gemisches BaTiO<sub>3</sub>/Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, wenn die Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Strukturen in kristalliner Form nachgewiesen werden können. Anderenfalls entstehen Flüssigphasen, deren Schmelztemperaturen sich nicht in das bisher bekannte Phasendiagramm TiO<sub>2</sub>/BaO [14] einordnen lassen.

Das Entstehen dieser Flüssigphasen ist von Segregationsvorgängen begleitet, in deren Folge die Keramiken poröser werden. Demnach kann die Sekundärphase Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, entgegen den bisherigen Annahmen [51], nicht generell als effektives Additiv für die Sinterung dichter Keramiken angesehen werden. Die Wirksamkeit hängt in entscheidendem Maße von der „Entstehungsgeschichte“ und der Art des Einbringens ab.

## 7 Zusammenfassung

Die Eigenschaften des BaTiO<sub>3</sub> als keramisches Basismaterial werden in entscheidendem Maße von den Eigenschaften der BaTiO<sub>3</sub>-Ausgangspulver vorgeprägt. Sowohl die Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung und Modifizierung von BaTiO<sub>3</sub>-Pulvern als auch detaillierte Kenntnisse über etablierte Methoden sind notwendige Ansatzpunkte bei der Verbesserung dieser Eigenschaften. Insbesondere die Präparation und Untersuchung von Modellsubstanzen kann als Schlüssel für die Aufklärung von bisher kontrovers diskutierten Phänomenen während der Pulverpräparation und des nachfolgenden Sinterns von BaTiO<sub>3</sub> angesehen werden. Basierend auf der Technologie der Sprühtrocknung und der neu entwickelten Methode der Sprühhydrolyse lassen sich neue Strategien zur Herstellung von Metalloxid-Pulvern (BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>) sowie zur modifizierenden Beschichtung von BaTiO<sub>3</sub>-Pulvern entwickeln.

- Methodenentwicklung

### *Sprühhydrolyse*

Im Zuge der neu entwickelten Methode der Sprühhydrolyse wird ein hydrolyseempfindliches Metallalkoholat in ca. 1,5 µm große Tröpfchen versprüht und in einer Wasserdampf/Luft-Mischung hydrolisiert. Die Ziel- und Nebenprodukte lassen sich über einen Zyklon separieren. Als Apparatur dient ein modifizierter Mini-Sprühtrockner (B-191, Fa. BÜCHI), dessen Funktionsweise auf dem Prinzip der Konvektions-Sprühtrockner basiert.

- Präparation von Metalloxiden

### *BaTiO<sub>3</sub> – über core-shell-strukturierte TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Gemenge*

Durch Sprühtrocknung einer wässrigen Suspension aus sphärischen TiO<sub>2</sub>-Teilchen und Ba(OH)<sub>2</sub> \* 8 H<sub>2</sub>O gelingt die Herstellung von core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Gemengen. Die Struktur dieses BaTiO<sub>3</sub>-Precursors lässt sich mit Hilfe eines auf Strukturtransparenz basierenden Vergleiches in Kombination mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen (ESEM, EDX) nachweisen. Während der Thermolyse kommt es zum vergleichsweise schnellen Diffundieren von Bariumionen in das TiO<sub>2</sub>-Gitter. Diese hohe Diffusionsgeschwindigkeit wird durch die intermediär auftretende Ba(OH)<sub>2</sub>-Schmelze bei 355 °C hervorgerufen. Im Verlaufe der Reaktion können die kristallographischen Gegebenheiten des TiO<sub>2</sub> aus kinetischen Gründen nicht abrupt in die des thermodynamisch stabileren kubischen BaTiO<sub>3</sub> (eckenverknüpfte TiO<sub>6</sub>-Oktaeder) übergehen. Es bildet sich zunächst die hexagonale BaTiO<sub>3</sub>-Modifikation, deren typische Strukturmerkmale (flächenverknüpfte Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Oktaeder) vorzugsweise denen des TiO<sub>2</sub> (über mehrere Kanten verknüpfte TiO<sub>6</sub>-Oktaeder) entsprechen. Entgegen dem bisherigen Erkenntnisstand, nachdem hexagonales BaTiO<sub>3</sub> lediglich im Ergebnis von Redoxprozessen stabilisiert werden kann, scheinen auch strukturelle Templates (präformierte Strukturen) als Quellen für die intermediäre Bildung von hexagonalem BaTiO<sub>3</sub> zu fungieren.

### *BaTiO<sub>3</sub> – über core-shell-strukturierte TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-Gemenge*

Die Herstellung von core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-Gemengen lässt sich durch Umsatz von core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub>-Gemengen mit einem

CO<sub>2</sub>/Wasserdampf-Gemisch realisieren (Carbonatisierung). Der vollständige Umsatz zum BaCO<sub>3</sub> ist durch FTIR-Messungen indizierbar. Messungen der Photoelektromotorischen Kraft (PEMK) zeigen, dass die Oberflächen der core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-Partikel keinerlei Wechselwirkung mit Licht eingehen. Die photoaktiven TiO<sub>2</sub>-Kerne werden von der photoinaktiven BaCO<sub>3</sub>-Hülle vollständig abgeschirmt. Diese erstmals präparativ geschaffenen core-shell-strukturierten TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>-Teilchen entsprechen dem bis dato lediglich theoretisch beschriebenen Modellsystem, das den Untersuchungen zur BaTiO<sub>3</sub>-Genese im Ausgangssystem TiO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub> stets zugrunde gelegt wird. Die mittels XRD untersuchten, gequenchten Zwischenstadien auf dem Weg zum BaTiO<sub>3</sub> zeigen, dass der BaTiO<sub>3</sub>-Bildungsmechanismus präzisiert werden kann. Entgegen den bisherigen Beobachtungen verläuft die BaTiO<sub>3</sub>-Genese nicht nur ausschließlich über die Bildung des Bariumorthotitanats (Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) als intermediär auftretende Phase. Es konnte nachgewiesen werden, dass auch Bariumpolytitanate (BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) als Zwischenverbindungen in einer durch das TiO<sub>2</sub>/BaO-Phasendiagramm vorgegebenen Folge entstehen. Die Effizienz des Beschichtungsverfahrens kann auch bei der Herstellung von CaCO<sub>3</sub> beschichteten TiO<sub>2</sub>-Teilchen für die Kosmetik-Industrie von Interesse sein.

#### *BaTiO<sub>3</sub> – aus Barium-Titan-Doppelalkoholat*

Die Sprühhydrolyse von Barium-Titan-Doppelalkoholat erweist sich als effiziente Methode zur Herstellung eines stöchiometrischen BaTiO<sub>3</sub>. Die resultierenden, sphärischen Pulverteilchen zeichnen sich durch mittlere Korngrößen von 1 bis 1,5 µm bei homogener Größenverteilung aus. Diese Größenverhältnisse werden nicht durch Agglomerationsvorgänge während des Temperns verändert. Die Verarbeitung zu keramischen Materialien bedarf keiner weiteren Arbeitsschritte (Granulieren u. a.) und führt zu Sinterlingen mit homogenem Gefüge bei einer mittleren Korngröße von 43 µm.

Während der thermischen Genese von sprühhydrolytisch hergestelltem Ausgangspulver zum kristallinen BaTiO<sub>3</sub> lässt sich die Bildung der bisher kontrovers diskutierten Zwischenphase Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> sicher beobachten. Thermogravimetrische und elektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen machen es erstmals möglich, die Bildung dieser Phase in situ zu verfolgen und optisch abzubilden. Die bisher nicht einzuordnenden diffusen Röntgen-Pulver-Diffraktogramme und eine spezifische Verschiebung der out-of-plane-Schwingung des Carbonat-Ions im FTIR-Spektrum lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- i) Die Carbonat-Ionen der Zwischenphase Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub> sind Bestandteile einer konkreten, definierten kristallinen Struktur.
- ii) Entgegen den bisherigen Erkenntnissen entspricht diese kristalline Struktur (Anordnungssequenz der CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen) nicht der des orthorhombischen BaCO<sub>3</sub>.

Vergleichende Untersuchungen machen deutlich, dass diese Verbindung als intermediäre Schlüsselsubstanz bei der Nutzung von kohlenstoffhaltigen BaTiO<sub>3</sub>-Precursoren anzusehen ist. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung in kristalliner Form ist um so größer, je weiter die Barium- bzw. Titan-Spezies, und damit die kohlenstoffhaltigen Reste, einer quasi-atomaren Verteilung nahe kommen.

### *TiO<sub>2</sub> – aus Tetraisopropylorthotitanat*

Mittels Sprühhydrolyse des Tetraisopropylorthotitanats (C<sub>4</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>) lassen sich Titan-dioxid-Precursor-Pulver mit sphärischer Teilchen-Gestalt synthetisieren. Die Teilchen-größenverteilung ist mit 1 – 10 µm vergleichsweise eng. Das thermisch unbehandelte Pulver besitzt die ungewöhnlich große spezifische Oberfläche von 362 m<sup>2</sup>/g. Nach Temperung des im unbehandelten Zustand röntgenamorphen Pulvers bei 350 °C bilden sich kristalline TiO<sub>2</sub>-Strukturen in Anatas-Modifikation aus. Diese Anatas-Strukturen gehen erst bei Temperaturen oberhalb 600 °C in die der Rutil-Modifikation über.

Ein wichtiger Aspekt bei der Frage nach der Einsatzfähigkeit von TiO<sub>2</sub> als reaktives Katalysator-Material ist der Anspruch auf eine hohe spezifische Oberfläche bei gleichzeitiger Phasenkonstanz über einen großen Temperaturbereich hinweg. Das via Sprühhydrolyse hergestellte TiO<sub>2</sub> wird diesen Anforderungen aufgrund der vergleichsweise hohen Umwandlungstemperatur in hohem Maße gerecht.

### *Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> – aus Barium-Titan-Doppelalkoholat/Tetraisopropylorthotitanat*

Durch sprühhydrolytisches Behandeln einer alkoholischen Mischung aus Barium-Titan-Doppelalkoholat und Tetraisopropylorthotitanat sowie anschließender Temperung bei 1200 °C lässt sich das über klassische Festkörperreaktionen nur schwer zugängliche, phasenreine Polytitanat Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> präparieren. Das Überführen der im flüssigen Precursor quasiatomar verteilten Barium- und Titan-Spezies in den festen („eingefroren“) Zustand ist als Schlüsselvorgang anzusehen.

Neben der Röntgen-Diffraktometrie konnte auch erstmals das im niederenergetischen Messbereich (300 – 700 cm<sup>-1</sup>) gelegene, spezifische FTIR-Muster der Gitterschwingungen als analytisches Kriterium für die Phasenreinheit des Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> genutzt werden. Dieses FTIR-Spektrum unterscheidet sich in markanter Weise von dem der Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>40</sub>-Phase, die im BaO-TiO<sub>2</sub>-Phasendiagramm eng benachbart ist und häufig als störendes Nebenprodukt bei der Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Präparation auftritt.

Die Methode sollte sich auch zur Herstellung anderer, kommerziell nutzbarer Bariumpolytitanate (z. B. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> als Material für Mikrowellenresonatoren) eignen.

### • Modifizierung von BaTiO<sub>3</sub> durch Beschichtung

#### *PVA*

Das für den Press- und Sintervorgang notwendige „Anmachen“ der BaTiO<sub>3</sub>-Pulver mit PVA (Polyvinylalkohol), lässt sich durch Sprühtrocknung einer wässrigen PVA/BaTiO<sub>3</sub>-Suspension zeitsparender verwirklichen. Ein Vergleich zeigt, dass die Methode der Sprühtrocknung nur ca. 1/20 der Zeit in Anspruch nimmt, die im Zuge der herkömmlichen „klassischen“ Methode aufzuwenden ist. Im Fall des per Sprühtrocknung angemachten Bariumtitanat-Pulvers wird der PVA-Anmacher homogen auf den BaTiO<sub>3</sub>-Pulver-Teilchen verteilt. Dies führt bei gleichem Pressdruck zu Presslingen mit ca. 1 % größeren Dichten.

#### *TiO<sub>2</sub>*

Während der klassischen Misch-Oxid-Methode kommt es, mit H<sub>2</sub>O als Mahlmedium, zu Laugungsvorgängen im BaTiO<sub>3</sub>-Pulver und folglich zur Bildung von Titan-reichen Oberflächen-Schichten. Diese durch „Eliminierung“ von BaO homogen aufgetragenen TiO<sub>2</sub>-Schichten beeinflussen das Verdichtungsverhalten während des Sinterns entschei-

dend. Durch sprühhydrolytisches Behandeln von alkoholischen Tetraisopropylorthotitanat/ $\text{BaTiO}_3$ -Suspensionen lassen sich analog beschichtete  $\text{BaTiO}_3$ -Teilchen präparieren. Der Beschichtungserfolg kann durch elektronenmikroskopische Untersuchungen und durch Nachweis der  $\text{H}_2\text{O}$ -resistenten Wirkung dieser „additiv“ aufgetragenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten belegt werden.

Die sprühhydrolytisch aufgetragene  $\text{TiO}_2$ -Schicht wirkt während des Verdichtungsprozesses als eine Art „Schmiermittel“ an den Oberflächen der Bariumtitanat-Partikel. Die mittels Dilatometrie ermittelte hohe Schrumpfungsgeschwindigkeit (bis zu 4,5 %/min) ist durch das Abgleiten ganzer, kompakter Körner bei nur geringer Änderung der Kornform erklärbar. Diese Prozesse machen das Vorhandensein amorphisierter oder hoch defektreicher Kontaktgrenzen erforderlich. Durch die sprühhydrolytische Beschichtung der Bariumtitanat-Teilchen mit  $\text{TiO}_2$  werden solche amorphen Korngrenzschichten erzeugt. Die effektive Umhüllung und das damit einhergehende Verhindern von direkten Kristallit-Kristallit-Kontakten ist Ursache für die vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie für die Verdichtung gegenüber den  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvern mit konventionell zugegebenen  $\text{TiO}_2$ -Überschuss.

#### $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Durch sprühhydrolytisches Beschichten gelingt es, die Sekundärphase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  präformiert auf die  $\text{BaTiO}_3$ -Partikeloberflächen aufzutragen. Die Ausbildung kristalliner  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Strukturen lässt sich jedoch nur dann verwirklichen, wenn die Schichten über eine genügend große Dicke verfügen. Das beim Sintern zu beobachtende Kornwachstum ist, unabhängig von der Dicke der Schicht, Flüssigphasen-induziert. Die Onset-Temperatur dieses Kornwachstums entspricht nur dann der Schmelztemperatur des eutektischen Gemisches  $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , wenn die  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Strukturen in kristalliner Form nachgewiesen werden können. Anderenfalls entstehen Flüssigphasen, deren Schmelztemperaturen sich nicht in das bisher bekannte Phasendiagramm  $\text{TiO}_2/\text{BaO}$  einordnen lassen. Die Bildung dieser Flüssigphasen ist von Segregationsvorgängen begleitet, in deren Folge die Keramiken poröser und somit qualitativ minderwertiger werden. Demnach muss die Sekundärphase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , im Falle eines schichtförmigen Auftragens, als nur bedingt effektives Sinteradditiv angesehen werden.

#### • Ausblick

Neben der Weiterführung der mechanistischen Untersuchungen zur  $\text{BaTiO}_3$ -Genese sind die elektrischen Eigenschaften der zu Keramiken verarbeiteten core-shell-strukturierten  $\text{BaTiO}_3$ -Precursoren von besonderem Interesse. So wird theoretisch prognostiziert, dass die aus core-shell-strukturierten  $\text{TiO}_2/\text{BaCO}_3$ -Precursoren hergestellten  $\text{BaTiO}_3$ -Teilchen auch bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften core-shell strukturiert sein sollten. Demnach verhält sich der Hüllbereich wie ein n-Leiter und der Kernbereich wie ein p-Leiter.

Lassen sich diese core-shell strukturierten  $\text{BaTiO}_3$ -Bereiche experimentell nachweisen, und haben diese Strukturen einen messbaren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Keramik?

Welche Eigenschaften besitzen  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken, die aus invertierten, also core-shell-strukturierten  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Precursoren hergestellt werden?

## 8 Experimentelles

### 8.1 Pulverpräparation

#### Rohstoffe

Tab. 16 Eingesetzte Rohstoffe

Stoff	Hersteller/ Charge	Charakteristika
BaCO <sub>3</sub>	Merck/1711	Korngröße: d <sub>50</sub> = 1,17 µm, BET-Oberfläche: 2,88 m <sup>2</sup> /g, Löslichkeit in Wasser: 0,01 mol%, XRD: Witherit, Ba-Gehalt (komplexometrisch) > 99 %
BaCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	Merck/101719	Ba-Gehalt (komplexometrisch) > 99 %
Ba(OH) <sub>2</sub> * 8 H <sub>2</sub> O	Merck/101737	Ba-Gehalt (komplexometrisch) > 98 %
BaTi(OR) <sub>x</sub> (Barium-Titan-Doppelalkoholat)	Gelest, inc.	Ba-Gehalt: 6,7 – 7,0 %, Ti-Gehalt: 2,3 – 2,5 %, Dichte (20 °C): 0,99 – 1,01 g/cm <sup>3</sup>
TiO <sub>2</sub>	Merck/XP 8482	Korngröße: d <sub>50</sub> = 0,45 µm, BET-Oberfläche: 9,51 m <sup>2</sup> /g, XRD: Anatas, Ti-Gehalt (cerimetrisch) > 99 %
TiCl <sub>4</sub>	Merck/812382	Ti-Gehalt (komplexometrisch) > 99 %
Ti(iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> (Tetraisopropylorthotitanat)	Merck/821895	Ti-Gehalt (aus Titan) > 98 %
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Merck/100495	Gehalt (manganometrisch): 95,5 – 102,5 %
[CH <sub>2</sub> -CHOH] <sub>n</sub> (Polyvinylalkohol)	Merck/821038	Zündtemp: ~ 450 °C, Gehalt (Hydrolisierungsgrad): > 98 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (Glycerin)	Merck/159180	Zündtemp: ~ 429 °C, Gehalt (GC): 83,5 – 88,5 %

#### Klassische Misch-Oxid-Methode

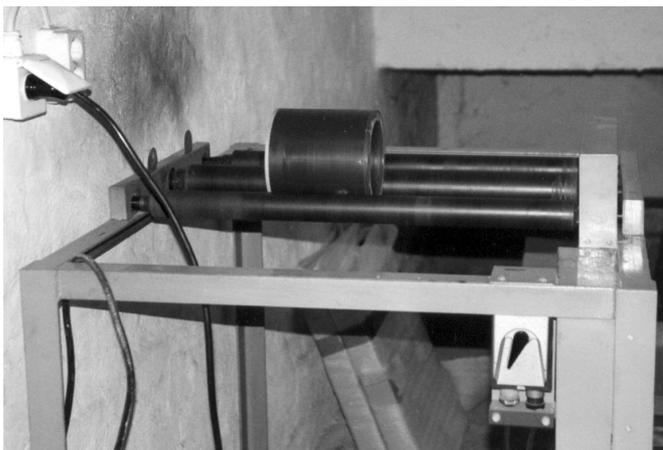


Abb. 74 Rollenbank mit PVC - Trommel (links) und hydraulische Tablettenpresse (rechts)

Die Herstellung von BaTiO<sub>3</sub> via klassischer Misch-Oxid-Methode wurde zum einen auf Grund von Vergleichszwecken und zum anderen zur Präparation von Basispulvern betrie-

ben. Der unten beschriebene technologische Weg vom Pulver zur Keramik (einschl. Anmachen und Pressen) wurde in allen Fällen als Standardprozedur gewählt.

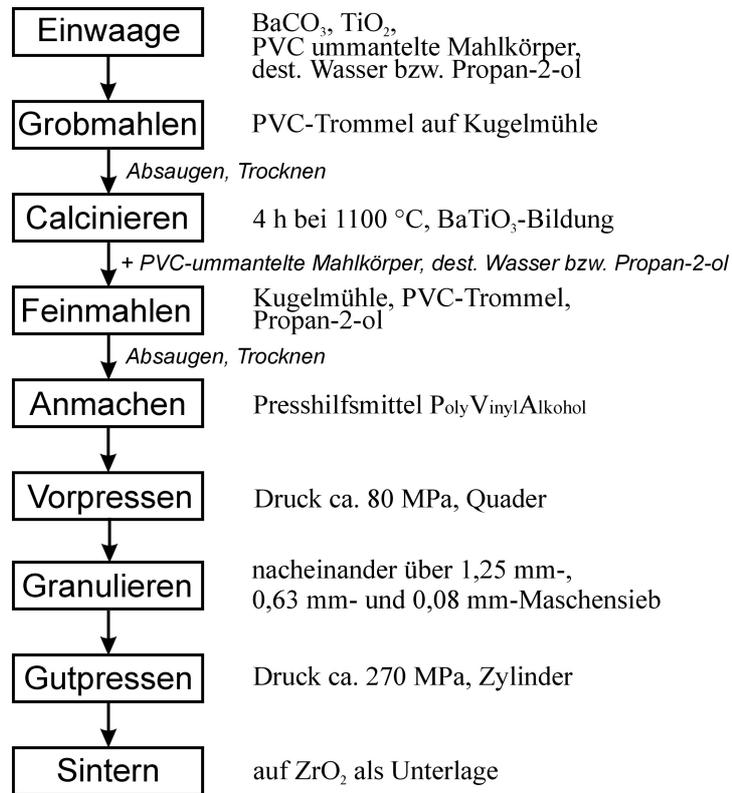


Abb. 75 Herstellung von BaTiO<sub>3</sub> nach der Misch-Oxid-Methode

Wie in Abb. 75 schematisch dargestellt, wurden die pulvrigen Edukte BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> (Tab. 14), PVC-ummantelte Stahlkugeln als Mahlkörper und destilliertes Wasser (*klassische Misch-Oxid-Methode*) bzw. wasserfreies Propan-2-ol (*semi-klassische Misch-Oxid-Methode*) nach genauer Einwaage ( $\pm 0,01$  g) in eine PVC-Trommel gefüllt ( $m_{\text{Edukte}} : m_{\text{Propan-2-ol}} : m_{\text{Mahlkörper}} = 1 : 4 : 1$ ) und 24 h auf einer Rollenbank „grobgemahlen“ (Abb. 74, links). Anschließend wurde über eine Glasfritte abgesaugt, ca. 24 h bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und 4 h bei 1100 °C im Widerstandsofen CSF 1200 der Firma CARBOLITE calciniert.

Das so gebildete Bariumtitanat-Pulver wurde entsprechend der ersten Mahlprozedur 24 h in destilliertem Wasser (*klassische Misch-Oxid-Methode*) bzw. in wasserfreiem Propan-2-ol (*semi-klassische Misch-Oxid-Methode*) „feingemahlen“ ( $m_{\text{BaTiO}_3} : m_{\text{Propan-2-ol}} : m_{\text{Mahlkörper}} = 1 : 4 : 1$ ), abgesaugt, ca. 24 h bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und „angemacht“. Zum „Anmachen“ wurde das Pulver in eine Polyethylen-Flasche gefüllt, mit 5 Masse-% eines PVA-Anmachers (85 Masse-% Wasser; 10 Masse-% Glycerin; 5 Masse-% Polyvinylalkohol) versetzt und 24 h auf der Rollenbank bewegt. Das angemachte Pulver ließ sich mit 80 MPa zu Quadern (25 x 16 x 5 mm) „vorpresen“, die anschließend über einen Siebsatz granuliert wurden. Beim finalen „Gutpressen“ (zylindrischen Tabletten; Höhe 0,3  $\approx$  mm, Durchmesser  $\approx$  12 mm) betrug der Pressdruck ca. 270 MPa. Die Tabletten wurden auf mit Zirkonium(IV)oxid-Pulver belegten Korundschiffchen als Unterlage, in einem Hochtemperatur-Kammerofen der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH SELB gesintert.

Da jeder einzelne Schritt, bzw. dessen Variation, während des Herstellungsprozesses Ein-

fluss auf die finale Keramik ausüben kann, wurde bei der Probenpräparation jeweils unter den exakt gleichen Bedingungen vorgegangen. Die Präparation sämtlicher Versätze und deren analytische Befunde wurden jeweils mindestens einmal reproduziert.

### Oxalatmethode

Das Bariumtitanoxyoxalat (BTO) ließ sich entsprechend CLABAUGH et al. [113] aus  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  hergestellt. Es liegt in stabiler Form als Tetrahydrat vor und besitzt entsprechend der Formel  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  eine molare Masse von 292,5 g/mol.

Zunächst wurden 165 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (0,6754 mol) in 1600 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Becherglas gelöst. Parallel dazu wurden 73 ml (0,6641 mol)  $\text{TiCl}_4$  langsam unter ständigem (KPG-Rührer) Rühren und Kühlung bei ca. 0 – 4 °C (Eis-NaCl Kältemischung) zu 325 ml dest. Wasser zugetropft. Die entstandenen klaren wässrigen  $\text{BaCl}_2$ - und  $\text{TiCl}_4$ -Gemische wurden unter Beibehaltung der Kühlung vereint und anschließend unter langsamem Zutropfen einer ca. 80 °C heißen, wässrigen  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (185 g in 1000 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugeführt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde über eine Glassfritte abgesaugt, 6x mit ca. 500 ml dest. Wasser gewaschen und zwei Tage bei ca. 40 °C an Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 260,9 g. Das entspricht einer 89 %-igen Ausbeute gemäß Theorie. Die Peaklagen des FTIR-Spektrums (Abb. 76) entsprachen den Werten von RHINE und HALLOCK [114].

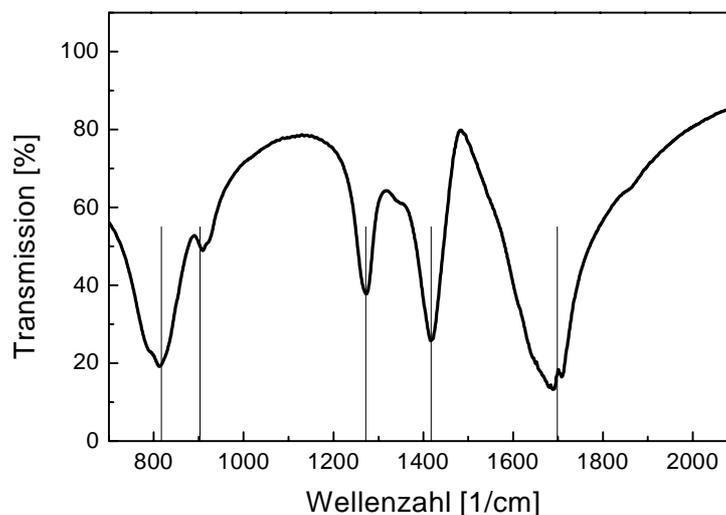


Abb. 76 FTIR-Spektren des  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , gemessen (Kurve) und gemäß RHINE und HALLOCK (Säulen)

Es ließen sich Schwingungen bei 823; 908; 1276; 1422; und 1702  $\text{cm}^{-1}$  beobachten, die von RHINE und HALLOCK bei 824; 910; 1279; 1424 bzw. 1705  $\text{cm}^{-1}$  detektiert wurden.

## 8.2 Analytik

### BET-Oberflächen – Bestimmung

Das *SORPTOMATIC 1900* der Firma *MILESTONE* diente zur Messung der spezifischen Oberflächen. Es arbeitet nach dem Prinzip von BRUNAUER, EMMETT UND TELLER (BET) und nutzt Stickstoff für die Tieftemperaturadsorption.

### Teilchengrößenbestimmung

Die mittleren Teilchengrößen wurden mit Hilfe des *Teilchen-Größen-Analysators SA-CP3* der Firma *SHIMADZU* ermittelt. Die zu untersuchenden Pulver wurden in einer 0,2 Masse-%-igen  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  – Peptisatorlösung einer 5-minütigen Dispergierung im Ultraschallbad unterzogen. Die Suspensionen wurden im Multi-Mode Betrieb vermessen (Sedimentation im Gravitations- und Zentrifugalfeld).

### Barium- und Titan- Bestimmung

Das molare Ba/Ti-Verhältnis wurde gravimetrisch und komplexometrisch bestimmt. Zu diesem Zweck wurden ca. 0,3 g der ungetemperten Substanz in einer Mischung aus 20 ml 30 Masse-%-iger  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 2 ml 70 Masse-%-iger  $\text{HClO}_4$  bei ca. 50 °C gelöst. Die Aufschluss-Lösung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 250ml mit destillierten Wasser aufgefüllt. Der Bariumgehalt wurde gravimetrisch durch Fällung als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Der Titan-Gehalt ließ sich komplexometrisch ermitteln, indem ein Teil der wässrigen Aufschluss-Lösung mit einer definierten Menge einer wässrigen Dinatriumethylen-diamintetraacetat-Lösung (Komplexon-III) versetzt und der nicht komplexierte Rest des Chelatliganden mit wässriger  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gegen Xylenorange rücktitriert wurde. Die Differenz aus vorgelegter und titrierter Komplex-III-Menge entsprach dem Titangehalt.

### AAS

Das Gerät AAS SPEKTRA 20 der Firma VARIAN diente als Messinstrument. Die Messung der Bariumkonzentration erfolgte mit einem Acetylen/Lachgas-Gemisch als Brennergas, bei einer Stromstärke von 20 mA und einer Spaltbreite von 0,5 mm. Die Eichlösungen wurden für den Messbereich 10 – 60 ppm im Abstand von 10 ppm aus einer 1000 ppm-Maßlösung (MERCK) hergestellt. Die für diesen empfindliche Messbereich notwendige Wellenlänge beträgt 556 nm.

Um die Bildung von  $\text{BaCO}_3(s)$  zu verhindern, wurden jeweils 10 ml der wässrigen Proben mit 2,5 ml 1 mol%-iger Essigsäure-Lösung versetzt. Daraus und aus der Umrechnung der vom AAS-Gerät ausgegebenen Konzentrationseinheit (mg pro 1000 ml) in g pro 25 ml (Gesamtvolumen:  $25 \text{ ml} = 2 \cdot 10 \text{ ml}_{\text{entnommene Probe}} + 2 \cdot 2,5 \text{ ml}_{\text{Säurezusatz}}$ ), ergab sich der Umrechnungsfaktor  $2,5 \cdot 10^{-5}$  in Gl. 34.

### Ermittlung wichtiger Sinterdaten

Die in Tablettenform gepressten Grünlinge wurden vor dem Sintern ausgewogen (Waage der Firma SATORIUS, Messungenauigkeit =  $\pm 0,1 \text{ mg}$ ),  $m$ , und deren Volumen  $V$  und Dichten  $D$  durch Ausmessen der Durchmesser  $d$  und Tablettenstärke  $h$  mit Hilfe eines Messschiebers (Messungenauigkeit =  $\pm 0,01 \text{ mm}$ ) sowie folgenden einfachen Formeln er-

mittelt:

$$V = (\pi d^2/4)h \quad (42)$$

$$D = m/V \quad (43)$$

Dieser Messprozedur wurden ebenfalls alle bei entsprechender Sintertemperatur behandelten Tabletten unterzogen. Pro Versatz und Sintergang wurden je drei BaTiO<sub>3</sub>-Presslinge gefertigt. Aus den ermittelten Massen ließ sich der Masseverlust,  $\Delta m$ , nach:

$$\Delta m = [(m_{\text{Grünling}} - m_{\text{Sinterling}})/m_{\text{Grünling}}] * 100 \% \quad (44)$$

bestimmen. Die Schrumpfung,  $S$ , und die relative Dichte,  $\Delta D$ , wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$S = [(V_{\text{Grünling}} - V_{\text{Sinterling}})/V_{\text{Grünling}}] * 100 \% \quad (45)$$

$$\Delta D = (D_{\text{Sinterling}}/D_{\text{theoret.}}) * 100 \% \quad (46)$$

Die theoretische Dichte,  $D_{\text{theoret.}} = 6,012 \text{ g/cm}^3$ , entspricht der Dichte von BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen.

Die Ermittlung der mittleren Korndurchmesser erfolgte an vergrößerten, lichtmikroskopisch aufgenommenen Bildern nach der linearen Sekantenmethode von SALTYKOV [88].

### Dilatometrische Messungen

Um das Verdichtungsverhalten der verschiedenen Bariumtitanat-Pulver untersuchen zu können, wurden ausgewählte Proben isothermen und nichtisothermen dilatometrischen Messungen unterzogen. Zu diesem Zweck wurden ca. 3-4 mm dicke Grünlinge (Dichte  $3.1 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ ) einem dem Dilatometer vorgegebenen Heizregime unterworfen und ihre zeit- und temperaturabhängige eindimensionale Schrumpfung gemessen. Es wurde am Dilatometer TMA 92 der Firma *SETARAM* bei einer Probenbelastung von 1.0 g gemessen. Die Messkurven wurden mit einer Nullkurve (Leermessung) korrigiert. Als Probenhalter diente eine zylindrische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Auflage.

### DTA/TG-Messungen

Die differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Untersuchungen wurden simultan am Thermoanalysegerät STA 409 C der Firma *NETZSCH* durchgeführt. Die in einen zylindrischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel gefüllten Proben wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min unter Luft-Atmosphäre beheizt.

### XRD-Messungen

Als Messgerät diente ein Röntgen-Diffraktometer D5000 (Fa. *Siemens*), das mit einer luftisolierten Cu-Feinstruktur-Röntgenröhre vom Typ FK 60-04 und einem Szintillationszähler als Detektor ausgestattet war. Ein Reflexions-Primärmonochromator der Fa. *Huber* stand zur Ausblendung der Cu-K $\alpha_2$ -Strahlung zur Verfügung. Es wurde in 0,01°-2 $\theta$ -Schritten bei einer Detektierzeit von 30 sec/Messschritt gemessen. Die fein pulverisierten Proben wurden plan auf die Probenhalterung gestrichen.

Die gemessenen XRD-Muster wurden bei Bedarf mit Standardmustern des Joint Comitee

for Powder Diffraction Data Standards (JCPDS) verglichen und ausgewertet. Die Daten wurden der Inorganic Crystal Structure Datenbank RETRIEVE 2.0 (© FIZ Karlsruhe und Gmelin-Institut 1990) bzw. der PDF-2 (engl.: *powder diffraction files*) Datenbank (© JPDS-ICDD 1997) entnommen. Die abgebildeten Ausschnitte ausgewählter Kristallstrukturen wurden mit Hilfe des Computerprogrammes DIAMOND (Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 1.1A, © Klaus Brandenburg 1996) simuliert. Die benötigten Strukturdaten ließen sich der Datenbank RETRIEVE 2.0 entnehmen.

### **FTIR**

Die Pulver (ca. 2 mg) wurden mit KBr im ca. 200-fachen Masseüberschuss versetzt und mit einem Achat-Mörser vorsichtig vermengt. Das FTIR-Gerät MATTSON 5000 (Fa. *Mattson Instruments, Inc.*) arbeitete standardmäßig im Bereich 300 - 4000 1/cm in Messschritten von 0,96 1/cm.

### **TEM**

Das Elektronen-Transmissionsmikroskop HB 501 UX diente als Messgerät. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV bei einer Auflösung von 1 - 0,2 nm gearbeitet.

### **HREM**

Die Untersuchungen mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie wurden am Mikroskop CM 20 FEG der Fa. *PHILIPS* durchgeführt (200 kV).

### **ESEM**

Dieses elektronenmikroskopische Prinzip ist eine vergleichsweise neue und bisher auf dem Gebiet der Festkörperanalytik wenig angewandte Methode. Aus diesem Grunde sollen Funktionsweise und notwendige Vorbereitungsschritte näher beleuchtet werden.

Das eingesetzte XL 30 ESEM FEG (**E**nviromental **S**canning **E**lectron **M**icroscope **F**ield **E**mission **G**un) der Fa. *PHILIPS* arbeitet grundsätzlich nach dem Prinzip eines herkömmlichen Raster-Elektronenmikroskops. Das heißt, als bildgebende Quelle werden beschleunigte Elektronen genutzt. Was macht dieses Mikroskop nun zu einem „enviromental“ (*Umgebungs-*) Raster-Elektronenmikroskop? An die Nutzung eines herkömmlichen Raster-Elektronenmikroskops sind bestimmte Forderungen geknüpft. Zum einen darf sich die Probe während des Elektronenbeschusses nicht aufladen, womit elektronenmikroskopische Untersuchungen an dielektrischen Materialien wie BaTiO<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> ohne Auftragung einer elektrisch leitenden Schicht nahezu unmöglich sind. Insbesondere bei qualitativen Untersuchungen können derartige Oberflächenmodifikationen zu Fehlinterpretationen führen. Ein weiterer Nachteil herkömmlicher Raster-Elektronenmikroskope verbindet sich mit dem notwendigen Hoch-Vakuum über der Probe. Flüchtige oder auch niedrig schmelzende Materialien wie Ba(OH)<sub>2</sub> würden unter derartig drastischen Bedingungen nicht zugänglich sein. Mit Hilfe des ESEM ist es möglich:

- i) dielektrische Materialien ohne Aufbringung einer Leitschicht
- ii) und ohne Anlegen eines Hoch-Vakuums zu untersuchen.

Die Materialien sind demnach in ihrer natürlichen „*Umgebung*“ beobachtbar. Die Prinzip bestimmende Modifizierung gegenüber einem herkömmlichen Raster-Elektronen-

mikroskops besteht darin, dass ein ESEM die Wechselwirkung zwischen einem gezielt über die Probe geleiteten Gasstrom (Wasserdampf, Stickstoff u. a.) und den Elektronen ausnutzt [115]. Dies führt neben den erwähnten Vorzügen zusätzlich zu einer Signalverstärkung der detektierten Sekundärelektronen.

Die hier hergestellten core-shell-strukturierten Proben mussten präparativ so vorbereitet werden, dass der Hüll- und der Kernbereich eines repräsentativen Teilchens lateral aufgelöst analysierbar ist. Das Pulver wurde in das bei Raumtemperatur selbsthärtende 2-Komponentenharz EPOFIX der Firma *STRUERS* suspendiert. Nachdem der Harzblock ausgehärtet war, wurde ein Zylinder mit einem Durchmesser von 4 mm ausgebohrt (Abb. 77). Dies wurde mittels des Ultraschallbohrers 487 der Firma *KLN* bewerkstelligt. Nachdem die Höhe des zylindrischen Blocks mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichtetem Schleifpapier auf ca. 100  $\mu\text{m}$  reduziert und die so entstandene Scheibe mittels einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paste poliert wurde, schloss sich das Dimpeln mit dem Dimple-Grinder Modell 656 der Fa. *GATAN* an. Darunter versteht man im speziellen Fall das Einschleifen einer Kalotte zur Schaffung eines ca. 10  $\mu\text{m}$  dünnen Bereiches. Dieses Fenster wurde in einem letzten Schritt, dem sogenannten Ionendünnen, mit Argon als Sputtergas in einem Winkel von  $13^\circ$  beschossen. Die verwendete Ionenmühle DUAL ION MILL Modell 600 der Fa. *GATAN* arbeitete dabei mit einer Beschleunigungsspannung von 3,5 kV bei 0,5 mA. Sowohl das Dimpeln als auch das Ionendünnen wurden unter ständigen Drehen der scheibenförmigen Probe um deren Flächennormale durchgeführt.



Abb. 77 Probenvorbereitung für die Elektronenmikroskopie

### EELS-Untersuchungen

Diese Messmethodik (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy) bietet den Vorteil, Messungen der chemischen Zusammensetzung in Pulverteilchen im Nanometerbereich durchführen zu können. Die Proben wurden in Alkohol suspendiert und ein Tropfen dieser Suspension auf eine Kupfer-Trägernetzblende aufgetragen. So präpariert erfolgten die Untersuchungen an einem PEELS-GATAN-Modell 666 kombiniert mit einem TEM/STEM (Transmission-/ Scanning Transmission Microscope) CM 20 FEG der Fa. *Philips*.

### EDX

Als Messgerät diente das mit dem EDAX (Energy Dispersive Analytical X-Ray Spectroscopy) Detektor ausgerüstete XL 30 ESEM FEG der Firma *PHILIPS*. Es wurde mit einer Kanalbreite von 0,005 keV, im Bereich von 0 bis 9 keV ohne Vorlage eines Standards gemessen. Die quantitativen Werte für die Konzentrationen von Barium, Titan und Sauerstoff an den jeweiligen Messpunkten, wurden mit der Software des EDAX Analysensystems durch Peakentfaltung und Integration ermittelt. Neben rein mathematischen Operationen wie der Pseudo-Vogt-Funktion gingen auch gerätespezifische Parameter in die Rechnungen ein.

**PEMK**

Die Apparatur zur Messung der transienten Photo-Elektromotorischen Kraft (PEMK) ist in [116] beschrieben. Folgende Versuchsbedingungen wurden angewandt.

Die Proben wurden mit einem Stickstofflaser des Typs PNL 100 bei  $\lambda = 337 \text{ nm}$  mit ca.  $2.7 \cdot 10^{13}$  Quanten pro Blitz am Probenort angeregt. Die Probentemperatur betrug  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurde das Signal des ersten Blitzes registriert, um eventuelle Störeinflüsse einer Vorbelichtung auszuschließen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden von jeder Schicht zwei Proben vermessen und die Signale gemittelt. Zur Präparation von Proben für die PEMK-Messungen wurden etwa 100 mg des zu untersuchenden Pulvers für 30 min im Ultraschallbad in 3 g einer 10 %igen Lösung von Polyvinylbutyral (PVB) in 1,2-Dichlorethan dispergiert. Diese Mischung wurde auf eine hydrophobierte Glasplatte mit einer Fläche von  $26 \text{ cm}^2$  gegossen. Die Trocknung der Schicht erfolgte unter Lösungsmitelatmosphäre und dauerte 48 h. Danach wird die Dispersionsschicht von der Glasunterlage entfernt. Lösungsmittelreste werden bei ca. 5 Torr Unterdruck entfernt. Um Wasserspuren zu entfernen, wird die Schicht anschließend 24 h bei Raumtemperatur über Molsieb (A3) aufbewahrt. Die so präparierten Pigment-PVB-Dispersionsschichten enthalten ca. 25 % Pigment. Sie sind nicht transparent und ihre Schichtdicke beträgt ca.  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

## 9 Symbole und Abkürzungen

A	Fläche, Oberfläche
BTD	Bariumtitanylloxalat
$C_0$	elektrische Kapazität eines Kondensators mit Vakuum
$C_1$	elektrische Kapazität eines Kondensators mit Dielektrikum
cps	„counts per second“
d	Durchmesser, Abstand
D	Dichte
$\Delta D$	relative Dichte
DTA	“differential thermal analysis”
E	elektrische Feldstärke
$E_c$	Koerzitivfeldstärke
ED(A)X	“energy dispersive (analytical) x-ray spectroscopy”
EELS	“electron energy loss spectroscopy”
ESEM	“environmental scanning electron microscopy”
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $= 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )
$\epsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
FTIR	“fourier transformed infra-red spectroscopy”
g	Normalfallbeschleunigung ( $= 9,806 \text{ m s}^{-2}$ )
$\gamma$	Oberflächenspannung
HREM	“high resolution electron microscopy”
$\eta$	dynamische Viskosität
$\Delta l$	Längenänderung (Dilatometrie)
$L_0$	Anfangslänge
$L_t$	Länge zur Zeit t
m	Masse
M	Molare Masse
n	Stoffmenge, Teilchenanzahl
$\Theta$	Bragg'scher Winkel
p	Druck
P	Polarisation
$P_R$	remanente Polarisation
$P_S$	Sättigungspolarisation
PTCR	positiver Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes
PVA	Polyvinylalkohol
Q	elektrische Ladungsmenge, Aktivierungsenergie
$Q_0$	elektrische Ladungsmenge eines Kondensators mit Vakuum
$Q_1$	elektrische Ladungsmenge eines Kondensators mit Dielektrikum
PEMK	Photo-Elektromotorische Kraft
r	Radius
R	allgemeine Gaskonstante ( $= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
S	Volumen-Schrumpfung
SEM	“scanning electron microscopy”

---

STD	Strontium-Titan-Doppelalkoholat
t	Zeit
T	Temperatur
T <sub>c</sub>	Curie Temperatur
t <sub>G</sub>	Goldschmittscher Toleranzfaktor
TEM	“transmission electron microscopy”
TG	“thermal gravimetric analysis”
TIT	Tetraisopropylorthotitanat
U	elektrisches Potenzial, DEMBER-Spannung
u. E.	unabhängige Einheiten
V	Volumen
V <sub>m</sub>	molares Volumen
XRD	“x-ray diffraction”

Die Aggregatzustände wurden durch die Indizes g („gaseous“) – gasförmig, l („liquid“) – flüssig und s („solid“) – fest gekennzeichnet.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] H. Henschel, *ABC Keramik*, Leipzig, **1990**, 101.
- [2] H. Hennicke, *Ber. Dt. Keram. Ges.* **1967**, 209.
- [3] S. Petzow, *Hochleistungskeramiken-eine neue Werkstoffgeneration*, Verl. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen **1986**, 962.
- [4] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606.
- [5] K. Kempfer, *Vorträge und Poster*, Würzburg **1994**, 17.
- [6] Sektion Chemie der MLU Halle-Wittenberg, *Kurze Einführung in die Problematik Keramikforschung*, sektionsinternes Material.
- [7] G. Hatzinger, *Siemens Bauteil Inform.* **1995**, 4-6, 20.
- [8] K. F. Bonnet, *Automobiltech. Z.* **1978**, 80, 291.
- [9] K. Kupka, E. Ramisch, H. J. Reeb, *Int. Elektron. Rundsch.* **1969**, 284.
- [10] H. Meixner, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 1285.
- [11] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin-New York **1985**, 126.
- [12] H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Ferdinand Enke Verl., Stuttgart **1968**, 56.
- [13] Gmelin, *Barium*, 8. Aufl., **1951**, 41, 434.
- [14] K. W. Kirby, B. A. Wechsler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 [8], 1841.
- [15] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1992**, 363.
- [16] W. Heywang, H. Brauer, *Solid State Electronics* **1965**, 8, 129.
- [17] J. Daniels, K. H. Härtel, R. Wernicke, *Philips Techn. Rundschau* **1979**, 38, 1.
- [18] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics* **1956**, 3, 307.
- [19] A. Bauer, D. Bühling, H.-J. Gesemann, G. Helke, W. Schreckenbach, *Technologie und Anwendung von Ferroelektrika*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig **1976**.
- [20] C. McKetta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Dekker Verl., New York **1976**.
- [21] P. Seidel, *Technologie der Bindebaustoffe*, Bd.3: Der Brennprozess u. Brennanlagen, Verl. Bauwesen, Berlin **1978**.
- [22] A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3041.
- [23] A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3543.
- [24] J. C. Niepce, G. Thomas, *Solid State Ionics* **1990**, 43, 69.

- [25] J. C. Mutin, J. C. Niepce, *J. Mater. Sci. Let.* **1984**, 3, 591.
- [26] Y. Suyama, Y. Oda, A. Kato, *Chem. Lett.* (Chem. Soc. Jpn.) **1979**, 987.
- [27] H. R. Oswald, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 470.
- [28] R. Wernicke, *Phil. Res. Repts.* **1976**, 31, 526.
- [29] O. Müller, K. H. Härdtl, *Appl. Phys. A* **1989**, 49, 75.
- [30] F. Bondioli, *Mater. Sci. Forum* **1998**, 278-281, 375-383.
- [31] B. J. Mulder, *Ceram. Bull.* **1970**, 49 [11], 990.
- [32] M. P. Pechini, US-Pat. 3330697 (11.07.1967).
- [33] Y. Ozaki, *Ferroelectrics* **1983**, 49, 285.
- [34] K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, 52 [10], 523.
- [35] S. Urek, M. Drofenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18, 279.
- [36] H. S. Gopalakrishnamurthy, M. S. Rao, T. R. N. Kutty, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 891.
- [37] O. O. Vasyl'kiv, A. V. Ragulya, V. V. Skorokhod, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1997**, 36 [5, 6], 277.
- [38] H. Schafhäuptl, *Gelehrter Anzeiger Bayer. Akad.* **1845**, 20, 557.
- [39] D. Hennings, W. Mayr, *J. Solid State Chem.* **1978**, 26, 329.
- [40] S. Kumar, G. L. Messing, W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76 [3], 617.
- [41] W.-S. Cho, *J. Phys. Chem Solids* **1998**, 59 [5], 659.
- [42] J.-D. Tsay, T.-T. Fang, T. A. Gubiotti, J. Y. Ying, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 3721.
- [43] E. R. Leite, C. M. G. Sousa, E. Longo, J. A. Varela, *Ceramics International* **1995**, 21, 143.
- [44] S. Vodegel, *Fortschr. Berichte* **1994**, 3, 5.
- [45] M. F. Ashby, *Acta Metall.* **1974**, 22, 275.
- [46] W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.* **1959**, 300, 301.
- [47] R. K. Sharma, N. H. Chan, D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **1981**, 64, 448.
- [48] D. E. Rase, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **1955**, 38, 102.
- [49] T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker, *J. Solid State Chem.* **1974**, 9, 297.
- [50] H. M. O'Bryan, J. Thomson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, 57, 522.
- [51] H. S. Choi, H. G. Kim, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 1285.
- [52] J. H. Adair, D. A. Anderson, D. V. Miller, J. V. Biggers, T. R. Shrout, *Ceram. Trans.* **1988**, 485, 485.

- [53] H.-P. Abicht, D. Völtzke, A. Röder, R. Schneider, J. Woltersdorf, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7 [3], 487.
- [54] H.-P. Abicht, D. Völtzke, R. Schneider, J. Woltersdorf, O. Lichtenberger, *Mater. Chem. Phys.* **1998**, 55, 1979.
- [55] W. Heywang, H. Bauer, *Solid State Electronics* **1965**, 8, 129.
- [56] D. Völtzke, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf, E. Pippel, *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, 17, 1979.
- [57] S. Gablenz, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1996**, 58.
- [58] C. A. La Mont, US-Pat. 51263 (1865).
- [59] S. R. Percy, US-Pat. 125406 (1872).
- [60] K. Kröll, *Trockner und Trocknungsverfahren*, Springer Verl., Berlin-Heidelberg-New York **1978**, 120.
- [61] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1990**, 159.
- [62] K. Masters, *Spray Drying*, Wiley, New York **1991**, 1.
- [63] S. J. Lukasiewicz, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72 [4], 617.
- [64] H. Kamiya, M. Naito, T. Hotta, K. Isomura, J. Tzubaki, K. Nematsu, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **1997**, 76 [10], 79.
- [65] G. Pravdic, M. S. J. Gani, *J. Mater. Sci.* **1996**, 31, 3487.
- [66] A. Meier, G. Graf, K. Dösinger, DE-Pat. 4306234 (27.02.1993).
- [67] H. A. Troesch, *Chemie-Ing.-Techn.* **1954**, 26, 311.
- [68] H. U. Vogel, *Chemiker Kalender*, Springer Verl., Berlin **1956**.
- [69] Peak Identification Chart by EDAX, Inc.
- [70] R. A. Nyquist, C. L. Putzig, M. A. Leuyers, *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts* Vol 1, Academic Press, Michigan **1997**.
- [71] R. P. Seward, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1189.
- [72] K. E. Zimens, *Z. phys. Ch. B37* **1937**, 241/59, 247.
- [73] S. Peltier, D. Duval, *Anal. Chim. Acta* **1947**, 1, 360.
- [74] T. Caspar, A. Matesanz-Rojo, *An. Espan. B 45* **1949**, 49/64, 63.
- [75] E. Theisz, *Techn. Kurir* **1938**, 9, 71.
- [76] T. Shirai, H. Hariyama, Y. Tsuchikai, JP-Pat. 1179740 (23.03.1999).
- [77] S. W. Lu, B. I. Lee, L. A. Mann, *Mater. Lett.* **2000**, 43 [3], 102.

- [78] H. Günzler, H. Böck, *IR – Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1990**, 122.
- [79] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York **1986**, 106.
- [80] H. Dember, *Physik. Zeitschr.* **1932**, 32, 207 (554, 856).
- [81] J. Harenburg, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1996**.
- [82] Witzleben, M. Lorenz, G. Israel, *J. Mat. Sci.* **1994**, 29, 389; S. Witzleben, M. Lorenz, G. Israel, *J. Inf. Rec. Mats.* **1994**, 21, 701.
- [83] C. Damm, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1999**; C. Damm, F. W. Müller, G. Israel, *J. Inf. Rec.* (in press).
- [84] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen – Chemie des festen Zustandes*, Akademie-Verlag, Berlin **1973**, 93.
- [85] Y. Suyama, M. Nagasawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77 [2], 603.
- [86] Y. Suyama, T. Noritaki, M. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 5939.
- [87] H. T. Evans, *Acta Crystallographica* **1961**, 14, 1019.
- [88] S. A. Saltykov, *Stereometrische Metallographie*, Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig **1974**.
- [89] H. D. Megaw, *Nature* **1945**, 155, 484.
- [90] C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Aldrich Chemical Company, Ed. I, 2.1273.
- [91] G. Busca, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 955.
- [92] P. Murugavel, M. Kalaiselvam, A. R. Raju, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1433.
- [93] E. Matijevic, M. Budnick, I. Meites, *J. Coll. Interface Sci.* **1977**, 61, 302.
- [94] P. Cortesi, G. Donati, G. Saggese, Eur.-Pat.0117755 A2 (1984).
- [95] J. Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas, P. Duran, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 643.
- [96] E. J. Mezey, in *Vapour deposition*, edited by C. F. Powell, J. H. Olxey, M. Blocher, Wiley, New York **1966**, 423.
- [97] M. R. Bankmann, R. Brand, B. H. Engler, J. Ohmer, *Catal. Today* **1992**, 14, 225.
- [98] K. Okabe, K. Sayama, H. Kusama, H. Arakawa, *Chemistry Letters* **1997**, 457.
- [99] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, New York **1985**, 1064.
- [100] F. C. Gennari, D. M. Pasquevich, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 1571.

- 
- [101] S. R. Yoganarasimhan, C. N. R. Rao, *Trans. Farad. Soc.* **1962**, 58, 1579.
- [102] K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 1141.
- [103] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, 53, 124.
- [104] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 3206.
- [105] J. J. Ritter, R. S. Roth, J. E. Blendell, *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, 69 [2], 155.
- [106] J. Javadpour, N. G. Eror, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71 [4], 206.
- [107] U. Bast, Dissertation, Universität Erlangen **1985**, 29.
- [108] O. Scharf, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1998**.
- [109] I. I. Novikov, V. K. Portnoj, *Superplastizität von Legierungen*, Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig **1985**.
- [110] D. Völtzke, *Modifizierung von Kornoberflächen als Methode zur Beeinflussung des Sinterverhaltens und der Eigenschaften von Keramiken*, Shaker Verl., Aachen **2000**, 68.
- [111] W. Schatt, *Sintervorgänge*, VDI-Verl., Düsseldorf **1992**, 96.
- [112] J. E. Geguzin, J. I. Klincuk, *Poroskovaja metallurgija* **1976**, 7.
- [113] W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard, R. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Stds.* **1956**, 56 [5], 289.
- [114] W. E. Rhine, R. B. Hallock, *Chem. Mat.* **1992**, 4, 1208.
- [115] G. D. Danilatos, *Mikrochim. Acta* **1994**, 114/115, 143.
- [116] G. Israel, F. W. Müller, C. Damm, J. Harenburg, *J. Inf. Rec.* **1997**, 23, 559.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.  
Es wurde noch kein weiterer Antrag auf Zulassung zur Promotion gestellt.

Halle (Saale), den 29.03.2001

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name, Vorname Gablenz, Silvio  
Anschrift Zwingerstrasse 6, 06110 Halle (Saale)  
Geburtsdatum 25. November 1969  
Geburtsort Halle (Saale)  
Familienstand verheiratet mit Susan Gablenz, geb. Veit

### Ausbildung und berufliche Tätigkeit

1976 – 1986 Polytechnische Oberschule  
1986 – 1988 Erweiterte Oberschule, Abitur  
1990 – 1996 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
1994 Werksstudent bei CASELLA AG (Frankfurt a. Main)  
1995 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie  
Thema: „Einfluß des Mahlmediums auf den Verlauf des keramischen Prozesses und die Eigenschaften der finalen Keramik bei der Darstellung von BaTiO<sub>3</sub> nach der klassischen Methode“  
seit Nov. 1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Mitarbeiter am Teilprojekt A4 des SFB 418  
Thema: „Oberflächenmodifizierung perowskitischer Keramikpulver-Erzeugung, Charakterisierung und Einfluss auf die Eigenschaften daraus hergestellter Keramik“