



Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung



Synthese von Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikeln für energierelevante Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Kolloidchemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Bettina Milke

Potsdam, den 14.03.2012

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2012/6000/>
URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-60008>
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-60008>

Inhalt

Inhalt	II
Danksagung	III
Selbstständigkeitserklärung	IV
Zusammenfassung	V
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theorie	5
2.1. Die technische Bedeutung der Metallnitride und Metalloxinitride.....	5
2.2. Die Synthese von Nanopartikeln.....	8
2.3. Energierelevante Anwendungsbereiche von Nanopartikeln.....	12
3. Experimenteller Teil	16
3.1. Die „Harnstoff-Glas-Route“	16
3.2. Die Solvothermalsynthese.....	18
3.3. Die Herstellung von Filmen mithilfe der Rotationsbeschichtung	19
3.4.1. Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie.....	20
3.4.2. Elektronenmikroskopie	21
4. Ergebnisse und Diskussionen	24
4.1. Die Harnstoff-Glas-Route	24
4.1.1. Mangannitridnanopartikel	25
4.1.1.1. Mangannitridnanopartikel als Pulver	25
4.1.1.1.1. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus.....	29
4.1.1.1.2. Elektrochemie der $MnN_{0,4}/C$ -Nanopartikel	30
4.1.1.1.3. Das Verhalten des Systems Mn-Ur ab 900 °C.....	32
4.1.1.2. Variation der N/C-Quelle.....	33
4.1.1.3. Einbettung der $MnN_{0,43}$ -Nanopartikel in Zellulose.....	35

4.1.1.4.	MnN _{0,43} -Nanopartikel eingebettet in einen Kohlenstofffilm	39
4.1.1.4.1.	Elektrochemie der MnN _{0,43} /MnO-Nanopartikel	45
4.1.2.	Ergebnisse der Li ₂ MnSiO ₄ -Nanopartikelsynthese	47
4.1.3.	Die Synthese von Zr ₂ ON ₂ -Nanopartikeln	51
4.1.3.1.	Einstellung des N-Gehalts	52
4.1.3.2.	Die Rolle der Zirkoniumquelle	57
4.1.3.2.1.	Der Einfluss von NH ₄ Cl auf den Kohlenstoffgehalt	58
4.1.3.2.2.	Untersuchung des Reaktionsmechanismus von Zr ₂ ON ₂	63
4.1.3.2.3.	Untersuchung der Photoaktivität der Zr ₂ ON ₂ -Nanopartikel	67
4.1.4.	Die Synthese von Aluminiumnitridnanopartikeln	69
4.2.	Ergebnisse und Diskussion der Solvothermalsynthese (ST)	72
4.2.1.	Mangancarbonatnanopartikel (ST-MnCO ₃)	72
5.	Zusammenfassung und Ausblick	80
6.	Anhang	84
7.	Glossar	95
8.	Literaturverzeichnis	96

Danksagung

Für die Möglichkeit, meine Dissertation am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung zu schreiben, danke ich Prof. Dr. Markus Antonietti für die Betreuung und der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin möchte ich mich bei meiner Gruppenleiterin Dr. Cristina Giordano für die Diskussion meiner Arbeit sowie die Anfertigung von hochauflösenden Transmissionsmikroskopiebildern am Fritz-Haber-Institut bedanken. Dr. Manfred E. Schuster am Fritz-Haber-Institut danke ich für die Aufnahmen meiner Zr_2ON_2 -Nanopartikel.

Für die Anfertigung der Batterietests danke ich Clemens Wall in der Gruppe von Dr. Maximilian Fichtener am Karlsruher Institut für Technologie.

Für die Untersuchung der Photoaktivität meiner Zr_2ON_2 -Nanopartikel danke ich der Gruppe von Dr. Xinchun Wang.

Ohne die tatkräftige Hilfe im Labor Katharina Otte sowie dem Sommerpraktikanten Guillaume Gastow wären viele meiner Experimente nicht möglich gewesen.

Ich danke allen TechnikerIn am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung für die Analyse meiner zahlreichen Proben.

Meinem Bürokollegen Stefan Glatzel danke ich für die Anregung zu neuen Experimenten, insbesondere der Templatierung von Mangannitridnanopartikeln in Filterpapier. Außerdem danke ich meinen beiden anderen Bürokollegen Dr. Constanze Vaupel und Dr. Alexander Kraupner für die Unterstützung während des Schreibens meiner Arbeit.

Ein genereller Dank geht an alle meine Kollegen, mit denen ich wissenschaftliche Diskussionen geführt habe und die mich moralisch unterstützt haben.

Am Ende danke ich meiner Familie und meinen Freunden für deren moralische Unterstützung und Fürsprache.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir am heutigen Tage eingereichte Dissertation vollkommen selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der in der Arbeit angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Stellen, die dem Wortlaut oder Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem Fall unter genauer Angabe der Quelle deutlich als Entlehnung kenntlich gemacht.

Bettina Milke

Potsdam, 14.03.2012

Zusammenfassung

Ein viel diskutiertes Thema unserer Zeit ist die Zukunft der Energiegewinnung und Speicherung. Dabei nimmt die Nanowissenschaft eine bedeutende Rolle ein; sie führt zu einer Effizienzsteigerung bei der Speicherung und Gewinnung durch bereits bekannte Materialien und durch neue Materialien. In diesem Zusammenhang ist die Chemie Wegbereiter für Nanomaterialien. Allerdings führen bisher die meisten bekannten Synthesen von Nanopartikeln zu undefinierten Partikeln. Eine einfache, kostengünstige und sichere Synthese würde die Möglichkeit einer breiten Anwendung und Skalierbarkeit bieten. In dieser Arbeit soll daher die Darstellung der einfachen Synthese von Mangannitrid-, Aluminiumnitrid-, Lithiummangansilicat-, Zirkoniumoxinitrid- und Mangancarbonatnanopartikel betrachtet werden. Dabei werden die sogenannte Harnstoff-Glas-Route als eine Festphasensynthese und die Solvothermalsynthese als typische Flüssigphasensynthese eingesetzt. Beide Synthesewege führen zu definierten Partikelgrößen und interessanten Morphologien und ermöglichen eine Einflussnahme auf die Produkte. Im Falle der Synthese der Mangannitridnanopartikel mithilfe der Harnstoff-Glas-Route führt diese zu Nanopartikeln mit Kern-Hülle-Struktur, deren Einsatz als Konversionsmaterial erstmalig vorgestellt wird. Mit dem Ziel einer leichteren Anwendung von Nanopartikeln wird eine einfache Beschichtung von Oberflächen mit Nanopartikeln mithilfe der Rotationsbeschichtung beschrieben. Es entstand ein Gemisch aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikeln, eingebettet in einem Kohlenstofffilm, dessen Untersuchung als Konversionsmaterial hohe spezifische Kapazitäten (811 mAh/g) zeigt, die die von dem konventionellen Anodenmaterial Graphit (372 mAh/g) übersteigt. Neben der Synthese des Anodenmaterials wurde ebenfalls die des Kathodenmaterials $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Nanopartikeln mithilfe der Harnstoff-Glas-Route vorgestellt.

Mithilfe der Synthese von Zirkoniumoxinitridnanopartikeln Zr_2ON_2 kann eine einfache Einflussnahme auf das gewünschte Produkt durch die Variation der

Reaktionsbedingungen, wie Harnstoffmenge oder Reaktionstemperatur, bei der Harnstoff-Glas-Route demonstriert werden. Der Zusatz von kleinsten Mengen an Ammoniumchlorid vermeidet, dass sich Kohlenstoff im Endprodukt bildet und führt so zu gelben Zr_2ON_2 -Nanopartikeln mit einer Größe $d = 8 \text{ nm}$, die Halbleitereigenschaften besitzen. Die Synthese von Aluminiumnitridnanopartikeln führt zu kristallinen Nanopartikeln, die in eine amorphe Matrix eingebettet sind.

Die Solvothermalsynthese von Mangancarbonatnanopartikel lässt neue Morphologien in Form von Nanostäbchen entstehen, die zu schuppenartigen sphärischen Überstrukturen agglomeriert sind.

1. Einleitung und Motivation

Das Thema Energie nimmt in der gesellschaftlichen Diskussion einen breiten Raum ein. Neben der Nutzung konventioneller Energieträger fossilen und nuklearen Ursprungs ist die Entwicklung regenerativer Energien weiter voran geschritten. Um die gewonnene Energie optimal nutzen zu können, müssen gleichzeitig neue Wege zur großtechnischen Anwendung ihrer effizienten Speicherung gefunden werden.

Nanostrukturierte Materialien sind bei der Erforschung und Entwicklung neuer Energiespeichermaterialien in den letzten Jahren stärker in den Mittelpunkt gerückt. Sie versprechen eine einfache Anwendbarkeit und eine Steigerung der Effizienz der Speicherung.

Die Nanowissenschaft, deren Gegenstand die Synthese und Erforschung nanostrukturierter Materialien ist, entwickelte sich zu einem wichtigen Wissenschaftszweig. Das Wort „Nano“ stammt vom griechischen Wort „νανος“ und wird mit Zwerg übersetzt. Im metrischen SI-System entspricht „nano“ einer Größenordnung von $1 \cdot 10^{-9}$ m.¹

Neue Synthesestrategien und Untersuchungsmethoden ermöglichen das beachtliche Wachstum der interdisziplinär aus Chemie, Physik, Materialwissenschaft, Biologie oder anderen Feldern zusammengesetzten Nanowissenschaft.² Dabei hat insbesondere die Chemie die Aufgabe, neue Synthesewege und Analysemöglichkeiten von Nanomaterialien, deren Anwendung als Nanotechnologie³ bezeichnet wird, aufzuzeigen. Die Nanotechnologie ist eine der Schlüsseltechnologien der Zukunft⁴ und bildet die Grundlage für eine umfassende wirtschaftliche Nutzung von Nanomaterialien.⁵

Nanomaterialien weisen unterschiedliche Morphologien auf. Sie bilden unter anderem Nanosphären, Nanoröhren oder auch Nanoporen, deren Strukturen entweder isotrop (z.B. bei Nanosphären) oder anisotrop (z.B. bei Nanodrähten) sind.

Materialien in der „Nanodimension“ zeigen häufig neue physikalische und chemische Eigenschaften, die sich deutlich von den Eigenschaften der Atome wie auch von den

Makromaterialeigenschaften unterscheiden. Während die Makromaterialien (Bulk) durch deren Volumeneigenschaften bestimmt sind, spielen bei Nanomaterialien aufgrund der Geometrie vor allem die Oberflächeneigenschaften die entscheidende Rolle. Diese führen beispielsweise durch die kleinen Partikelgrößen zu optisch transparenten Schichten oder superparamagnetischen Fe_3C -Nanopartikeln.⁶

Außerdem können größenbedingte neue elektronische Eigenschaften auftreten. Einige Metallnanopartikel zeigen, abweichend von ihren metallischen Bulk-Eigenschaften, z.B. bei einem Durchmesser von 1-2 nm, Halbleitereigenschaften, welche auch eine unerwartete katalytische Aktivität (Bsp. Au-Nanopartikel)⁷ bewirken können. Zu den neuen elektronischen Eigenschaften gehört auch der Größenquantisierungseffekt. Er entsteht, wenn die elektronische Struktur der Nanopartikel durch quantenmechanische Effekte direkt von deren Größe beeinflusst wird, wie z.B. die größenabhängige Farbe und Lumineszenz von Cadmiumselenidnanopartikeln (s. Abbildung 1).¹



Abbildung 1: CdSe-Nanopartikelsuspension in Toluol unter sichtbarem Licht: Mit zunehmender Partikelgröße verändert sich die Farbe der Suspension von gelb zu violett¹

Nanopartikel können aus den verschiedensten chemischen Stoffen hergestellt werden. Als elementares Metall sind Nanopartikel als Cassiuscher Goldpurpur (kolloidales Gold) im Goldrubinglas⁸ schon seit dem siebenten Jahrhundert v. Chr. bekannt.⁹ Als Metalloxide finden sie Anwendung in der Kosmetikindustrie, z.B. Titandioxid als Zusatz in Sonnenschutzmitteln.⁴ Nanopartikel aus elementarem Metall

(z.B. auch Silber^{10, 11}) und Metalloxidnanopartikel (z.B. auch Eisenoxid^{12, 13}) sind bereits intensiv untersucht.

Weniger erforscht ist die Verknüpfung von Metallen mit Stickstoff zu Metallnitridnanopartikeln, bzw. von Metallen mit Stickstoff und Sauerstoff zu Metalloxinitridnanopartikeln. Bereits von den Bulk-Materialien sind deren hohe chemische Stabilität und vielseitige physikalische Eigenschaften, wie Härte und hohe Resistenz gegen äußere Einflüsse bekannt. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Titanitrid als Beschichtung für Schneidwerkzeuge sowie als Katalysator technisch angewendet. Galliumnitrid wird als Halbleiterbauteil für die Optoelektronik¹⁴ eingesetzt. Darüber hinaus wird die Anwendung von Metallnitriden in unterschiedlichen technischen Anwendungen, u.a. als Batteriematerial, diskutiert.

Allerdings ist die Synthese von Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikeln problematisch, da sie oft zu undefinierten Nanostrukturen und zu Gemischen führt. Außerdem sind meist hohe Temperaturen und der Einsatz toxischer Gase, wie beispielsweise Ammoniak,¹⁵ erforderlich. Eine einfache, kostengünstige und sichere Synthese würde die Möglichkeit einer breiten Anwendung und Skalierbarkeit bieten.

Giordano et al. berichteten bereits über die Synthese von Metallnitridnanopartikeln, z.B. Chromnitrid oder Vanadiumnitridnanopartikeln, mithilfe einer neuentwickelten, einfach durchzuführenden sol-gel-basierte Synthese, der sogenannten Harnstoff-Glas-Route.¹⁶ Diese führt über eine glasartige Zwischenstufe zu engen Partikelgrößenverteilungen. Dabei hat sich gezeigt, dass der Einsatz verschiedenartiger Metallsalze Einfluss auf die Produktzusammensetzung sowie die Morphologie hat. Zurzeit sind die Möglichkeiten und Variationsbreite der Harnstoff-Glas-Route nur zu einem kleinen Teil erforscht.

Eine weitere einfache Methode der Nanopartikelsynthese ist neben der Harnstoff-Glas-Route die Hydrothermal- bzw. Solvothermalsynthese. Bei dieser Synthese kristallisiert ein Feststoff unter Druck und führt zur Entstehung definierter Nanopartikel und homogener Größenverteilungen.

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung einer einfachen Synthese nanostrukturierter Materialien unter Einsatz nichttoxischer und kostengünstiger Ausgangsstoffe, die

unter relativ niedrigen Temperaturen eine einfache Skalierbarkeit und Kontrolle bietet.

Als geeignete Synthesemethoden werden die Harnstoff-Glas-Route und die Solvothermalsynthese untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Harnstoff-Glas-Route liegt.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmalig die Synthesen von Mangannitrid-, Zirkoniumoxinitrid-, Aluminiumnitrid- und Lithiummangansilicatnanopartikeln mithilfe der Harnstoff-Glas-Route vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf der Optimierung der Synthese von Mangannitridnanopartikeln. Die Synthese und die Eigenschaften von Mangannitrid sind aus der Literatur bekannt,¹⁷ dessen Nanopartikelsynthese ist jedoch wenig erforscht und bisher schwer zugänglich.¹⁸ Neben der Synthese von Nanopartikeln wird weiterhin die Möglichkeit zur Herstellung von Nanopartikelfilmen beschrieben. Außerdem werden in dieser Arbeit die Mangannitridnanopartikel erstmalig als Konversionsmaterial für Anoden in Lithiumbatterien vorgestellt. Neben der Synthese des Anodenmaterials soll auch die Nanopartikelsynthese des Kathodenmaterials $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ beschrieben werden.

Zusätzlich wird gezeigt, dass Additive zu kohlenstofffreien, gelben 8 nm Zr_2ON_2 -Nanopartikeln synthetisiert werden können. Eine weitere Synthese mithilfe der Harnstoff-Glas-Route führte zu kristallinen Aluminiumnitridnanopartikeln.

Neben der Harnstoff-Glas-Route, einem typischen Festphasenprozess, wird ebenfalls die Flüssigphasensynthese von Nanopartikeln vorgestellt. Hierfür wird mithilfe der Solvothermalsynthese ein weiteres neuartiges Konversionsmaterial für Lithiumbatterien, in Form von Mangancarbonatnanopartikeln, entwickelt.

2. Theorie

2.1. Die technische Bedeutung der Metallnitride und Metalloxinitride

Metallnitride und Metalloxinitride besitzen viele interessante optische, elektrische und magnetische Eigenschaften. Sie sind unter extremen Bedingungen, z.B. bei hohen Drücken und Temperaturen, verwendbar. Metallnitride und Metalloxinitride finden in optischen Beschichtungen, elektrischen Kontakten und in Diffusionsbarrieren Anwendung. Beispiele für ihre alltäglichen Einsatz sind Beschichtungen von Schneidwerkzeugen und Zusätze in Winterreifen.¹⁹

Stickstoff (N) bildet mit fast allen Übergangsmetallen Verbindungen, wobei zahlreiche Kristallstrukturvariationen möglich sind. Die Strukturbildung der Nitride wird stark durch deren elektronische Eigenschaften bestimmt. Diese bewirken eine systematische Kristallstrukturänderung, die bei Betrachtung der Metall/N-Verhältnisse im Periodensystem von links nach rechts feststellbar ist. Weiterhin ist eine sinkende Bindungsstabilität des Stickstoffs gegenüber dem elementaren Metall zu erkennen. Das wird durch die abnehmenden Schmelzpunkte mit zunehmender Periode deutlich.² Bei Nitridverbindungen, die mehr als ein Übergangsmetallelement, oder ein Übergangsmetallelement und ein anderes Metall enthalten, kann die Anzahl der jeweiligen Bindungspartner breit variieren. Diese Verbindungen haben sehr komplexe Strukturen. Viele dieser Verbindungen besitzen ionischen Bindungscharakter und können daher Halbleiter sein.

Die physikalischen Eigenschaften der Metallnitride und Metalloxinitride unterscheiden sich in der Regel von denen der elementaren Metalle, ähneln aber denen von Keramiken. Bekannte Eigenschaften der Metallnitride sind große Härte, als ein Maß für die Materialresistenz gegenüber lokalisierter Deformation (Eindellung, Kratzer), und die große Festigkeit, bedingt durch die hohe Bindungsstärke. Daher gehören die Schmelzpunkte der Metallnitride zu den höchsten aller bekannten Materialien (Bsp. TiN Smp. 2950 °C).⁸

Im Gegensatz dazu sind die elektronischen Eigenschaften von Metallnitriden vergleichbar mit denen der reinen Metalle.

Bei den elektrischen Eigenschaften von Festkörpern unterscheidet man zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren. Die Unterscheidung beruht auf der Größe der Bandlücke, die den Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband darstellt. Die Einteilung zeigt Tabelle 1:⁸

Tabelle 1: Übersicht über die Einteilung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern

Elektrische Eigenschaft	Bandlücke E_g
Leiter	keine Bandlücke
Photonenhalbleiter	0,1-1,5 eV
Elektrischer Halbleiter	1,5-<4 eV
Isolator/Nichtleiter	>4 eV

Die Kombination aus der hohen thermischen Stabilität und der Leitfähigkeit der Metallnitride führt zu einer großen Variationsbreite, sodass bestimmte Eigenschaften erzielt werden können, z.B. das Einbringen von Kupfernitrid in Platin für Brennstoffzellen.²⁰

Bemerkenswert ist, dass das System M-N unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen aufweisen kann, die wiederum verschiedene Eigenschaften zur Folge haben. Ein Beispiel ist das System Mn-N, das aufgrund der Vielzahl an Oxidationsstufen des Mangans vier Modifikationen (ϵ , ζ , η , θ) aufweist. Das Verhältnis zwischen Mangan und Stickstoff kann hierbei mittels der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur oder Nitriergas, beeinflusst werden.^{21, 22} Die vier Phasen unterscheiden sich neben ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung außerdem noch in ihrem elektronischen und magnetischen Verhalten. Die Phase ϵ -Mn₄N verhält sich wie ein reines Metall, während η -Mn₃N₂ vor allem Eigenschaften eines Nitrids zeigt: ϵ -Mn₄N

ist ferromagnetisch, seine elektrische Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur; $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ ist antiferromagnetisch und verhält sich wie ein Halbleiter.^{8, 21, 23-25}

Der Einfluss auf die elektronische Struktur des Materials erlaubt so auch bei zirkoniumbasiertem Material bestimmte Eigenschaften für spezifische Anwendungen gezielt herzustellen.

Die Oxide der Metalle besitzen jeweils eine große Bandlücke und sind somit Isolatoren. Dagegen verfügen die dazugehörigen Nitride über eine kleine Bandlücke und weisen daher metallische Eigenschaften auf. Der partielle Austausch von O gegen N, z.B. in ZrO_2 , ermöglicht den Übergang vom Isolator ZrO_2 zum Halbleitermaterial Zr_2ON_2 , da die systematische Erhöhung des Stickstoffes in der Kristallstruktur des Metalloxides die Bandlücke verkleinert.²⁶ Der Isolator Zirkonia (kubisches Zirkoniumdioxid) ist weit verbreitet als kostengünstiger Diamantersatz.²⁷

Der oben genannte Austausch von O gegen N in ZrO_2 führt zu einer ternären Oxinitridphase unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung, bezeichnet als $\text{Zr}_x\text{O}_y\text{N}_z$. Dabei handelt es sich bei Zr_2ON_2 um ein Halbleitermaterial mit katalytischer Aktivität, das z.B. für die Ammoniakzersetzung als CO_2 -freier H_2 -Speicher verwendet wird.²⁸ Veröffentlichungen über diesen Effekt bei Zr_2ON_2 sind vermutlich aufgrund von Schwierigkeiten bei der Synthese von Zr_2ON_2 jedoch selten.

Der komplette Austausch von N gegen O führt zu Zirkoniumnitrid ZrN mit typischen keramischen Eigenschaften. Dazu zählen außergewöhnliche Härte und Abriebfestigkeit,²⁹ hohe thermische Stabilität³⁰ und chemische Beständigkeit.³¹ Diese Eigenschaften machen ZrN für Beschichtungen oder als Diffusionsbarrieren interessant.³² Außerdem zeigt ZrN metallisches Verhalten wie einen niedrigen elektrischen Widerstand,³³ hohen Schmelzpunkt (3018 °C)³⁴ und eine Tieftemperatur-superleitfähigkeit.³⁵ Zudem ermöglichen die besonderen optoelektronischen Eigenschaften von ZrN seine Verwendung als wellenlängenselektiven optischen Film³⁰ und sonnenlichtgesteuerte Beschichtung von Fenstern.³⁶

Ein weiteres interessantes Halbleitermaterial ist Aluminiumnitrid, das vielfältige Eigenschaften besitzt. Dazu gehören eine große Bandlücke, eine hohe thermische Leitfähigkeit, ein großer Volumenwiderstand und eine kleine Dielektrizitätskonstante.

Außerdem verfügt Aluminiumnitrid aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität und großen Härte über keramische Eigenschaften.³⁷ Das Einfügen eines binären Metalls in AlMeN führt zu neuem, interessantem Verhalten. Ist das binäre Metall beispielsweise Gallium oder Mangan, entstehen Leuchtdiodenmaterialien.³⁸

Die Metallnitride und Metalloxinitride mit ihren beschriebenen Eigenschaften sind insbesondere in Form von Nanopartikeln für potentiell vielfältige technologische Anwendungen interessant.

2.2. Die Synthese von Nanopartikeln

Für die Synthese von Nanostrukturen sind bereits verschiedene Methoden bekannt. Je nach Anwendung und Bestimmungsbereich ist die Synthese von Nanopartikeln mit definierter Partikelgröße, die eine hohe Monodispersität besitzen, erforderlich. Um bestimmte Eigenschaften von Nanostrukturen, insbesondere von Nanopartikeln, zu erhalten, sollten relevante Reaktionsbedingungen einstellbar sein.

Die Synthese der Nanostrukturen verläuft über zwei unterschiedliche Wege, die als „top down“ und „bottom up“ bezeichnet werden.

Unter „top down“ werden mechanisch-physikalische Verfahren, wie Mahlen in Kugelmühlen, verstanden. Das Mahlen von thermisch und chemisch stabilen Materialien, wie Keramiken, ermöglicht so den Zugang zu Nanopartikeln. Der Nachteil der Methode liegt in der Gefahr der Verunreinigung durch das Mühlenmaterial und der geringen Monodispersität der Partikelgröße.

In Gegensatz dazu werden bei dem „bottom up“-Verfahren Partikel nach dem Prinzip der atomaren bzw. molekularen Selbstorganisation und Selbstassemblierung zu Nanopartikeln durch chemische Prozesse aufgebaut. Es wird zwischen Gasphasen- und Flüssigphasenmethoden unterschieden.^{1, 39}

Zu den Gasphasenmethoden gehören unter anderem chemische⁴⁰ oder physikalische⁴¹ Gasphasenabscheidungen (CVD/PVD). Bei der CVD-Methode wird eine Substanz aus der Gasphase auf einem Substrat kondensiert. Auf diese Weise entsteht ein Feststoff, der anschließend einen dünnen Film bildet. Grundlage bilden

beispielsweise Lösungen metallorganischer Ausgangsverbindungen, deren thermische Zersetzung oder die durch Einsatz eines Reduktionsmittels zur Kondensation auf dem Substrat zu elementarem Metall führen. Findet bei der Kondensation keine chemische Reaktion statt, wird von physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) gesprochen. Zu den Flüssigphasensynthesen gehören Fällungsprozesse, Sol-Gel-Prozesse und Hydrothermalsynthesen, die im Allgemeinen zu Metall- und Metalloxidnanopartikeln führen.

Bei Fällungsprozessen wird von einer Metallionenlösung ausgegangen, der ein Fällungsmittel zugesetzt wird. Dabei beeinflusst die Reaktionskinetik die Eigenschaften der Nanopartikel, wie Kristallinität, Größe oder Morphologie. Die Größe der Partikel kann unter anderem durch Variation des Verhältnisses von Bildungsgeschwindigkeit zu Wachstumsgeschwindigkeit eingestellt werden. Ist die Bildungsgeschwindigkeit größer als die Wachstumsgeschwindigkeit, können sehr viele kleine Partikel entstehen. Für die Kontrolle der Partikelgröße werden sogenannte Nanoreaktoren verwendet. Dazu gehören Mizellen, Mikroemulsionen oder Liposomen, die aus polaren und unpolaren Kohlenwasserstoffketten bestehen. Ein Beispiel für die großtechnische Anwendung ist das Mikroemulsionsverfahren bei der Herstellung von Nanopartikeln für die Kosmetikindustrie.⁴²

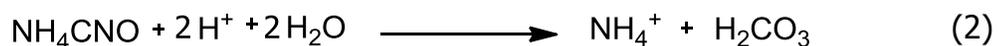
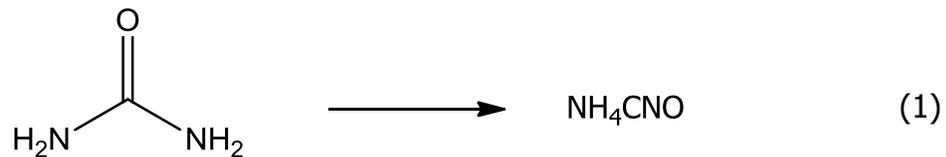
Der Sol-Gel-Prozess findet in der Regel unter milden Bedingungen bei niedrigen Temperaturen statt. Ausgangsstoffe sind häufig anorganische Metallsalze oder metallorganische Verbindungen (z.B. Alkoxidverbindungen). Ausgegangen wird auch von Partikeldispersionen, die als kolloidale Suspension oder Sol bezeichnet werden. Durch Hydrolyse der Alkoxidlösung oder durch Vernetzung der Partikel entsteht ein Gel. Dieses Gel kann weiter kondensieren bzw. polymerisieren oder durch thermische Behandlung zu einer Keramik oder einem Glas reagieren. Der beschriebene Prozess kann über die gewählten Reaktionsbedingungen, wie pH-Wert der Ausgangslösung, Konzentration, Temperatur usw., gezielt beeinflusst werden. Da der Prozess über eine Gel-Zwischenstufe verläuft, wird er auch zur Beschichtung von Oberflächen mit Nanopartikeln durch Aufbringen des Gels genutzt.

Eine Variante des Sol-Gel-Prozesses ist die sogenannte Harnstoff-Glas-Route.¹⁶ Dabei wird nach Herstellung einer alkoholischen Metallsalzlösung Harnstoff als Vernetzungsreagenz hinzugegeben. Es bildet sich ein Komplex, der im jeweiligen Lösungsmittel oft eine hohe Viskosität besitzt, die als Sol bezeichnet wird. Nach Abdampfen von überschüssigem Lösungsmittel wird dieses Sol zu einem Glas. Bei thermischer Behandlung des Glases unter Stickstoffatmosphäre entstehen homogene Metallnitridnanopartikel.

Diese einfache und schnelle Synthese bietet viele Möglichkeiten, auf das gewünschte Produkt Einfluss zu nehmen. Hinzu kommt die einfache Skalierbarkeit. Die Synthese läuft unter Normaldruck und bei Temperaturen unter 1000 °C ab, es werden keine toxischen Gase, wie Ammoniak oder Methan,¹⁵ sowie toxische Verbindungen, wie Cyanamid oder Metallazide⁴³ eingesetzt.

Eine weitere einfache Nanopartikelsynthese ist die Hydrothermalsynthese, bei der es sich um eine unter Druck stattfindende Kristallisation eines Feststoffs aus einer wässrigen Lösung handelt. Der Druck entsteht bei einer Temperatur oberhalb 100 °C in einem verschlossenen Behälter, dem Autoklaven.

Aus der Literatur ist das Verhalten von Harnstoff unter hydrothermalen Bedingungen bekannt. Untersuchungen haben gezeigt, dass nach der Dissoziation von Harnstoff im sauren Medium bei hydrothermalen Bedingungen Kohlensäure entsteht.⁴⁴



Diese entstandene Kohlensäure dissoziiert nun zu Carbonationen.



Die Carbonationen können mit Metallionen zu einem schwerlöslichen Carbonat weiterreagieren.

Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels anstelle von Wasser wird diese Synthese als Solvothermalsynthese bezeichnet. Die Solvothermalsynthese hat wegen des Einsatzes eines organischen Lösungsmittels den Vorteil, dass der entstehende Druck durch Wahl des Lösungsmittels eingestellt werden kann. Dadurch ist es möglich, die Größe der Nanopartikeln zu beeinflussen.

Nanostrukturen bieten sich auch für Beschichtungen oder als Dünnschichten an, die zu einem weiteren Einsatzbereich führen, wie z.B. in Lithiumbatterien (s. Kapitel 2.3). In der Literatur wird die Herstellung nanostrukturierter Beschichtungen oder Dünnschichten vor allem mit „top-down“-Methoden beschrieben. Die wichtigsten Techniken sind das Sputtern, die Laserdeposition (LDP), die Molekülbeamepitaxie (MBE) oder die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die bereits erläutert wurde.

Beim Sputtern, das besonders für Halbleitermaterialien interessant ist, werden hochenergetische Ionen auf ein Target geschossen, das aus dem zu verdampfenden Material für den gewünschten Dünnschicht besteht. Dabei werden durch den Beschuss Atome herausgeschlagen, die sich dann auf einem Substrat niederschlagen und den Film bilden.

Im Gegensatz zu den „top-down“-Methoden gibt es in der Literatur nur wenige „bottom-up“-Methoden zur Herstellung von Beschichtungen und Dünnschichten. Einfache Methoden sind das Rotationsbeschichten und die Tauchbeschichtung. Bei der Rotationsbeschichtung wird eine viskose Ausgangslösung bzw. ein Sol eingesetzt. Die Beschichtungen können daher, wie bereits erwähnt, durch das Sol-Gel-Verfahren gewonnen werden. Das Sol wird auf ein sich drehendes Substrat getropft und mittels Zentrifugalkraft gleichmäßig über dieses Substrat verteilt. Anschließend wird bei thermischer Behandlung ein nanostrukturierter Film hergestellt.

Generell problematisch bei den bekannten Synthesen von Metallnitridnanopartikeln sind deren geringe thermische Stabilität, die oft wegen der erhöhten Oberflächenreaktivität zu einer Oxidation führen.

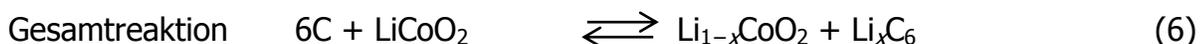
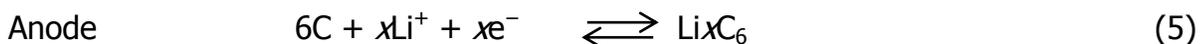
Viele Synthesen von Metallnitridnanopartikeln führen ausschließlich zur Beschichtung oder zu Dünnschichten. Der Einsatz von „top-down“-Methoden ergibt zwar hochgeordnete Strukturen, allerdings müssen die Synthesen unter Vakuum und bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden.

2.3. Energierrelevante Anwendungsbereiche von Nanopartikeln

Batterien finden in der heutigen Gesellschaft eine große Verbreitung. Laptops oder Mobiltelefone sollen immer betriebsbereit sein, deren leere Batterien müssen schnell wieder aufgeladen werden. Die schnelle Wiederaufladbarkeit wird realisiert, wenn die spezifische Oberfläche der Elektroden so groß wie möglich ist. Das gelingt z.B. durch die Beschichtung leitfähiger Substrate mit Nanopartikeln. Somit ist die Weiterentwicklung von „Nanobatterien“ heute nicht nur naturwissenschaftlich interessant, sondern auch von wirtschaftlicher Notwendigkeit.

Eine weit verbreitete wiederaufladbare Batterie ist der Lithium-Ionen-Akku.⁴⁵ Lithium besitzt viele Vorteile für die Verwendung in Batterien: Es besitzt ein hohes Elektrodenpotential, eine niedrige gravimetrische Dichte und eine hohe Energiedichte. Konventionelle Kathoden bestehen z.B. aus LiCoO_2 . Die Anoden bestehen aus Graphit, dessen Schichten einen Abstand von $3,35 \text{ \AA}$ besitzt. Beim Ladeprozess der Batterie werden die Lithiumionen reversibel aus der Metallverbindung ausgelagert und in das Kohlenstoffgerüst eingebaut.⁴⁶

Zellreaktionen:



Die so beschriebene Batterie wird daher als Interkalationbatterie bezeichnet.

Die theoretische spezifische Speicherkapazität c_s der Graphit-Anode beträgt $c_s = 372 \text{ mAh/g}$. Die höchste theoretische Speicherkapazität der Kathodenmaterialien liegt lediglich in einem Bereich von 140 mAh/g (LiMn_2O_2) und 160 mAh/g (LiFePO_4). Um die Kapazität von Batterien zu erhöhen, werden Materialien erforscht, die mehr als ein Lithiumion je Metallatom speichern können. Ein Beispiel ist $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, dessen Möglichkeit zwei Lithiumionen zu interkalieren, zu einer theoretischen Speicherkapazität von 333 mAh/g führt.⁴⁷

Lithium-Ionen-Akkus besitzen im Inneren einen Aufbau aus mehreren Schichten (s. Abbildung 2), wobei sich jeweils eine Anodenschicht und eine Kathodenschicht abwechseln. Die Oberflächen dieser Schichten können durch die Beschichtung mit Elektrodenmaterial in Form von Nanopartikeln vergrößert werden, um die Leistung zu erhöhen.

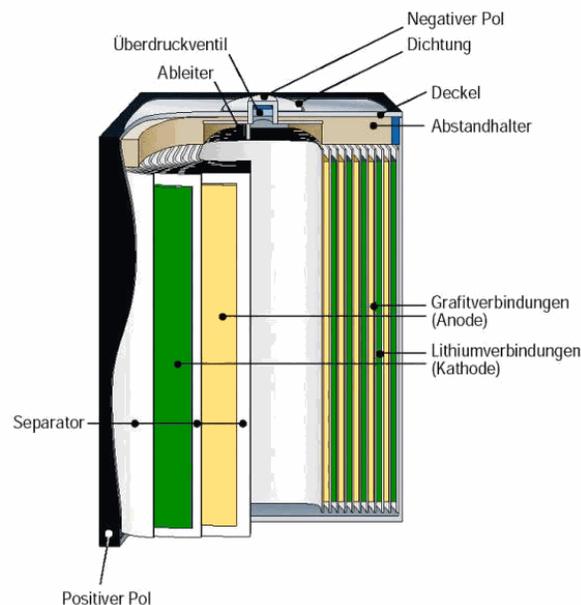


Abbildung 2: Schichtartiger Aufbau eines konventionellen Lithium-Ionen-Akkus¹

¹ <http://batterie-info.de/Thema/wp-content/uploads/2010/01/Lithium-Ion-Akku.png>

Ein neues Konzept besteht darin, sowohl die positive als auch die negative Elektrode in die Lithiumspeicherung einzubeziehen. Diskutiert werden die Lithium-Schwefel-Batterie oder die Lithium-Sauerstoff-Batterie.⁴⁸

Das Prinzip der Lithium-Schwefel-Batterie beruht auf der Speicherung von 2 mol Lithium pro 1 mol Schwefel unter Reaktion des Schwefels mit dem Lithium. Problematisch ist die Löslichkeit des Schwefels im Elektrolyten, wodurch die Migration der Lithiumionen einschränkt und so die Leistung der Batterie vermindert wird.

Bei der Lithium-Sauerstoff-Batterie reagiert das elementare Lithium während des Entladungsprozesses mit dem Luftsauerstoff. Es ist noch nicht abschließend geklärt, ob es zu Lithiumperoxid (Li_2O_2) oder zu Lithiumoxid (Li_2O) reagiert. Bei dieser Reaktion kommt Kohlenstoff als Templat zum Einsatz; oft wird noch ein Katalysator, wie beispielsweise MnO , eingesetzt.^{47, 49}

Bei Konversionsbatterien reagiert, statt Lithium mit Sauerstoff, das aktive Elektrodenmaterial MeX_y mit Lithium zu elementarem Metall unter Entstehung der entsprechenden Lithiumverbindung Li_yX :



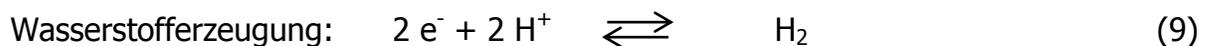
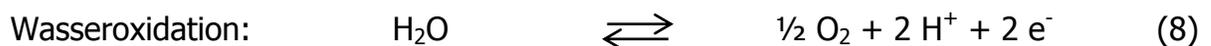
Eine hohe Ionisierungsenergie der MeX -Bindung erhöht die Arbeitsspannung, insbesondere bei hochkovalenten Verbindungen, wie Metallnitriden oder besonders Metallfluoriden, ist die Ionisierungsenergie hoch. Hier bietet sich der Einsatz von Nanomaterialien an, die eine gute elektrische Leitfähigkeit und sehr kurze Lithiumdiffusionswege garantieren würden.⁵⁰ Daraus würden große spezifische Kapazitäten, gute Reversibilität der Lade/Entladezyklen sowie große Kapazitäten bei niedrigen Potentialen folgen. Die auf diese Weise erhaltenen hohen Speicherkapazitäten könnten für die Zukunft ein Weg zur effizienten Nutzung regenerativer Energien sein.

Zu den regenerativen Energieträgern gehört unter anderem die Sonnenenergie, die nahezu unendlich verfügbar ist. Die Sonne erzeugt pro Jahr, basierend auf der Kernreaktion von Wasserstoff zu Helium, eine Energie von $63,2 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$ auf der Sonnenoberfläche. Davon treffen nach Durchgang der Sonnenstrahlung durch die

Erdatmosphäre ungefähr 1000 W/m^2 , abhängig vom Ort auf der Erde, auf die Erdoberfläche. Die Sonnenenergie wird für die Synthesechemie in Form der Photokatalyse unter Einsatz heterogener Katalysatoren genutzt. So werden beispielsweise TiO_2 , CdS oder ZnS als heterogene Photokatalysatoren für Dehydrodimerisierungen, Oxidationen, Reduktionen, Zyklodimerisationen oder Isomerisierungen verwendet.⁵¹ Bei der heterogenen Katalyse wird die Aktivität des Katalysators von der Größe seiner Oberfläche bestimmt, da bei großer Oberfläche die Kontaktfläche zwischen Katalysator und Reaktionsmedium groß ist.

Eine Oberflächenvergrößerung kann mithilfe der neuen nanobasierten Technologien erreicht werden. Vielversprechende Materialien für die Photokatalyse sind Metalloxinitride, z.B. TaON oder ZrON , die Halbleitereigenschaften besitzen.^{26, 52} Der Vorteil von Metalloxinitridnanopartikeln besteht in der Möglichkeit der Einstellung der Bandlücke E_g (Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband in einem Halbleiter), deren Energie als Aktivierungsenergie bei der Photokatalyse nutzbar gemacht werden kann.

Zur Diskussion steht die Speicherung von Sonnenenergie in Form von Wasserstoff H_2 . Die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser stellt ein großes Forschungsthema da. Für die Reduktion von Wasser muss sowohl Wasser oxidiert als auch Wasserstoff erzeugt werden:



Für die dafür erforderliche Erzeugung von zwei Elektronen-Loch-Paaren muss eine Energie von insgesamt $2,46 \text{ eV}$ aufgebracht werden, die durch zwei Photonen aus dem sichtbaren ($800 \text{ nm}/1,56 \text{ eV}$ - $400 \text{ nm}/3,12 \text{ eV}$) oder infraroten Bereich des Sonnenspektrums erhalten wird.^{53, 54} Diese Energie $2,46 \text{ eV}$ kann anschließend durch die Oxidation des Wasserstoffes zu Wasser wieder gewonnen werden.

3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Synthesen der Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikel über die Harnstoff-Glas-Route sowie die Solvothermalsynthese der Mangancarbonatnanopartikel beschrieben. Dabei kann nur die allgemeine Vorgehensweise erläutert werden, da die spezifischen Synthesebedingungen für die einzelnen Metalle im Detail erläutert werden müssen.

3.1. Die „Harnstoff-Glas-Route“

Für die Synthese der Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikel wurde hier die „Harnstoff-Glas-Route“ als Variante des Sol-Gel-Prozesses gewählt. Um deren Anwendungsbreite zu untersuchen, wurden unterschiedliche Metallsalze (s. Tabelle 2) eingesetzt. Im ersten Schritt wurde 0,5 g Metallsalz in 1 g Methanol gelöst, wobei eine stabile und homogene Lösung entstehen musste. Die Farbe der Lösung hing vom eingesetzten Salz ab.

Tabelle 2: Übersicht über die verwendete Metallsalze und C/N-Quellen mit deren maximalen molaren Verhältnis R_{\max}

Metallsalz	N/C-Quelle	R_{\max}	Heizdauer + Zeit [h]	Temperatur
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	Ur	7	8 + 2	800 °C
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	Ur	7	8 + 2	1000 °C
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	GB	2	4 + 3	800 °C
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	GAc	2	4 + 3	800 °C
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	Ur + PEI	7	8 + 2	800 °C
ZrOCl ₃ ·8H ₂ O	Ur	10	4 + 6	800 °C
ZrOCl ₃ ·8H ₂ O	Ur	10	4 + 6	900 °C
ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O	Ur	9	4 + 6	800 °C
ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O	Ur	9	4 + 6	900 °C
ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O	Ur + NH ₄ Cl	9	4 + 6	800 °C
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Ur	5	4 + 3	800 °C

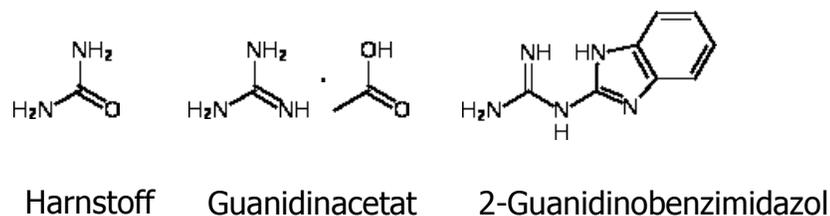


Abbildung 3: Strukturen der eingesetzten N/C-Quellen

Im zweiten Schritt wurde eine definierte Menge an festem Harnstoff (Ur) der Metallsalzlösung zugesetzt. Außerdem wurden anstelle von Harnstoff Guanidinderivate eingesetzt, um die Einflussmöglichkeiten der N-Quelle auf die Synthese und die entstehenden Produkte zu testen. Dabei wurden die molaren Verhältnisse der N/C-Quellen (s. Abbildung 3) zum Metallsalz variiert, um den stöchiometrischen Einfluss auf die Produkte zu untersuchen. Die Dispersion aus Metallsalz und N/C-Quelle wurde gerührt, bis sich der Harnstoff bzw. das Guanidinsalz vollständig gelöst hatten.

Die experimentell festgestellte Löslichkeit aller N/C-Quellen in der Metallsalzlösung lag deutlich höher als die theoretische in reinem Methanol (Bsp. Harnstoff – 21,79 g/100 g bei 20,0 °C).⁵⁴ Dieses Verhalten gibt einen Hinweis auf die Bildung löslicher Komplexe und wird unter anderem in Kapitel 4.1.3 untersucht. Bei Vorlage verschiedener Metallsalzlösungen ergeben sich unterschiedlich hohe maximale molare Harnstoff/Metallsalz-Verhältnisse. Diese Tatsache spiegelt sich vermutlich in den verschiedenen Koordinationssphären und daraus resultierenden Stöchiometrien wider. Das maximale molare Harnstoff/Metallsalz-Verhältnis ist deshalb bei einigen Systemen kleiner als bei anderen.

Die Verwendung eines Ultraschallbades oder das Erhitzen der Probe waren ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der erhaltenden Lösung und daher nicht notwendig. Um die Bildung des Komplexes zu vervollständigen, wurde im Fall von Zirkoniumoxinitrat-Hydrat mit Ammoniumchlorid und Harnstoff die Lösung über längere Zeit (12-20 h) gerührt.

Im dritten Schritt wurden die Lösungen in Tiegel überführt und auf 800 °C für 3 h unter einem Stickstoffgasstrom erhitzt. Die Heizrate von 3 °C/min, d.h. 4 h zum

Erreichen von 800 °C, musste genau gewählt werden, weil sie einen erheblichen Einfluss auf das Produkt hatte. Die genannten Bedingungen werden hier als Standardbedingung festgelegt (4 + 3 h, 800 °C). Konkrete Heizraten und Reaktionszeiten für die jeweiligen Systeme sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Nach Beendigung der thermischen Behandlung wurden die Produkte zunächst auf < 50 °C abgekühlt, um eine Oxidation mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Produkte waren in den meisten Fällen grau bis schwarz. Für die nachfolgenden Analysen wurden die Produkte zu einem feinen Pulver zermahlen.

3.2. Die Solvothermalsynthese

Bei der Solvothermalsynthese wurde statt Wasser Methanol als Lösungsmittel gewählt, da nur bei der Wahl dieses Lösungsmittel eine Komplexierung der Manganionen mit Harnstoff erreicht wurde. Die Komplexierung des Mangans mit Harnstoff führt zu einer räumlichen Nähe der entstehenden Carbonationen zu den Manganionen. Vermutlich kann auf diese Weise die Bildung von Nebenprodukten vermieden werden. Die Entstehung der Carbonationen wurde bereits in Kapitel 2.2 erläutert.

Für die Synthese von solvothermalen Mangancarbonatnanopartikeln (ST-MnCO₃) wurden 20 mL einer Lösung von Mangan(II)acetat-Tetrahydrat MnAc₂·4 H₂O (0,125 M) in Methanol hergestellt. Danach wurde Harnstoff im molaren Verhältnis von 7 zugesetzt. Es entstand eine gelbliche Lösung, die in einen mit Teflon ausgekleideten, rostfreien Stahlautoklaven gefüllt und für 20 h einer Temperatur von 200 °C ausgesetzt wurde.

Zusätzlich zu der beschriebenen Verfahrensweise wurde, mit dem Ziel auch kohlenstoffbeschichtete Partikel herzustellen, 0,1 g Glukose der Ausgangslösung zugesetzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Methanolphase über dem ausgefallenen Feststoff abgetrennt und der Feststoff mit Methanol gewaschen (3 x 40 mL). Der Feststoff wurde anschließend getrocknet und zu einem feinen Pulver

gemahlen. Die Farbe des Feststoffes war bei reinem MnCO_3 hautfarben und beim Zusatz von Glukose dunkelbraun.

Die Proben mit Kohlenstoffhülle wurden zusätzlich bei 600 °C für 5 Stunden unter Argon sowie Stickstoff kalziniert, um eine vollständige Reaktion des hydrothermalen Kohlenstoffs zu leitendem Kohlenstoff zu gewährleisten.

3.3. Die Herstellung von Filmen mithilfe der Rotationsbeschichtung

Für die Herstellung von Filmen wurde die Methode der Rotationsbeschichtung gewählt. Diese Methode ermöglicht die Herstellung von sehr dünnen und homogen nanostrukturierten Filmen.

Hier wurde ebenfalls die Ausgangslösung $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ mit Harnstoff ($R = 7$) in Methanol, wie bei der Harnstoff-Glas-Route, verwendet. Zusätzlich wird ein Polymer zur Stabilisierung und Haftung sowie für eine homogene Verteilung der entstehenden Nanopartikel auf der Oberfläche eingesetzt. Durch die Zugabe von Polymeren zu der Ausgangslösung wird außerdem deren Viskosität erhöht. Einen Überblick über die eingesetzten Salze und Polymere gibt Tabelle 4. Das entstandene Gel wurde mithilfe einer Pipette auf einen sich drehenden Siliziumträger getropft, der sich mit einer Geschwindigkeit von 60 U/s über eine Zeit von 60 s dreht, wobei das Sol den Träger gleichmäßig bedeckt. Es wurde Silizium als Trägermaterial gewählt, um die entstehenden Beschichtungen elektrochemisch charakterisieren zu können.

Der präparierte Siliziumträger wurde anschließend unter Stickstoff kalziniert und das für die Synthese des Nanopartikelpulvers optimierte Heizprogramm gewählt. Zusätzlich wurde ein Stabilisierungsschritt (Tempern) bei 140 °C für 1 h unter Stickstoff durchgeführt, um eine homogene Verteilung der entstehenden Nanopartikel zu gewährleisten. Eine schematische Darstellung des Prozesses zeigt Abbildung 4. Die Oberfläche der kalzinierten Filme wurde anschließend mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht.

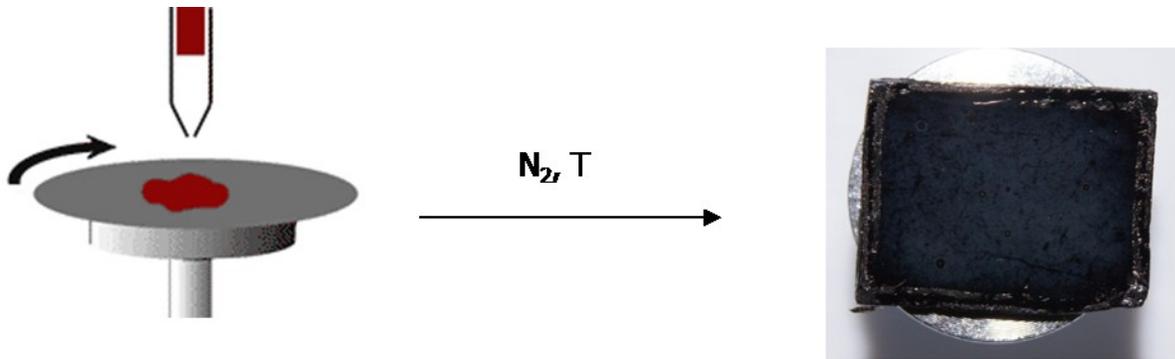


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung.² Nach Kalzinieren des Films unter Stickstoff bei einer bestimmten Temperatur entsteht ein optisch homogener Film

Für die Analyse der Zusammensetzung der Filme wurde der Rest der Ausgangslösung ebenfalls unter den gleichen Bedingungen kalziniert. Das Produkt wurde zu einem feinen Pulver gemörsert, mithilfe der Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie (WAXS) vermessen und mittels Elementaranalyse untersucht.

3.4. Beschreibung der Hauptuntersuchungsmethoden

3.4.1. Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie

Bei der Weitwinkelröntgenpulverdiffraktometrie (WAXS) werden Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter gebeugt und feine Pulver mit einer optimalen Korngröße von 1-10 μm untersucht. Ein monochromatischer Röntgenstrahl einer bestimmten Wellenlänge λ wird auf das Material gerichtet. Dabei werden die Röntgenstrahlen von den periodisch angeordneten Atomen im Kristall gebeugt bzw. reflektiert. Es breitet sich eine kugelförmige Wellenfront aus, die bei der Überlagerung mit anderen Wellenfronten Interferenzerscheinungen erzeugt. Die Wellen werden also in bestimmten Ausbreitungsrichtungen verstärkt oder ausgelöscht. Für die Verstärkung von Wellen an einem Gitter müssen gewisse geometrische Bedingungen erfüllt sein.

² http://www.brewerscience.com/uploads/images/products/equipment/spin_theory/spinner.gif

Diese Bedingungen werden mit Hilfe der Braggschen Reflexionsbedingung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot a \cdot \sin \theta \quad (10)$$

n natürliche Zahl

λ Wellenlänge

θ Winkel, in dem der Strahl auf die Ebene trifft

a Netzebenenabstand

Der Aufbau des Kristallgitters bestimmt den Beugungswinkel. Dabei wird die Orientierung der Netzebenen mit Hilfe der Miller-Indizes beschrieben. Die Netzebenenabstände werden basierend auf den gemessenen Beugungswinkeln berechnet. Die Betrachtung der Intensität und der Geometrie der Reflexe ermöglicht eine Kristallstrukturanalyse. Für die Berechnung der Teilchengröße wird die Halbhöhenbreite (FWHM) bestimmt. Aus dem gemessenen Beugungswinkel (θ), der eingestrahlten Wellenlänge (λ) und einem Formfaktor k kann nun mit Hilfe der Scherrer-Gleichung die Größe der Kristalle berechnet werden:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (11)$$

Der Formfaktor k beschreibt die Form der untersuchten Kristalle. Für beispielsweise kugelförmige Kristalle beträgt $k = 0,89$ und für würfelförmige $k = 0,94$. Gemittelt ergibt sich insgesamt $k \approx 0,9$. Näherungsweise wird auch mit $k = 1$ die Größe der Kristalle berechnet.

3.4.2. Elektronenmikroskopie

Um sehr kleine Teilchen, wie Nanopartikel, mit Hilfe eines Mikroskops abzubilden, kann ein Lichtmikroskop aufgrund des zu geringen Auflösungsvermögens nicht verwendet werden. Es können nur Teilchen abgebildet werden, deren Partikelgröße

im Bereich der verwendeten Wellenlänge liegen. Zur Abbildung von Nanopartikeln muss daher die Wellenlänge reduziert werden. Das kann durch die Beschleunigung von Elektronen nach der Beziehung von De Broglie erreicht werden:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (12)$$

λ Wellenlänge

h Plancksches Wirkungsquantum

m_e Masse eines Elektrons

v Geschwindigkeit des Elektrons

Die Funktionsweise eines Elektronenmikroskops beruht auf diesem Zusammenhang und ist der eines Lichtmikroskops sehr ähnlich: Statt der Glaslinse zur Brechung des Lichts, wird eine Elektronenlinse zur Brechung des Elektronenstrahls verwendet. Eine Elektronenlinse bricht im Vakuum den Elektronenstrahl in der Weise, dass er mittels eines elektrischen Feldes abgelenkt wird und auf die Probe trifft. Zwei weit verbreitete Techniken sind die Transmissionsmikroskopie (TEM) und die Rasterelektronenmikroskopie (SEM).

Bei der TEM wird eine indirekte Abbildung der Probe erstellt. Das zu untersuchende Objekt wird von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Die gesamte Apparatur muss sich daher im Hochvakuum befinden. Eine Glühkathode emittiert Elektronen, die aufgrund eines Potentialgefälles zur Anode hin beschleunigt werden. Der Elektronenstrahl trifft auf das abzubildende Objekt, welches sich im Brennpunkt einer elektromagnetischen oder elektrostatischen Linse, der Objektlinse, befindet. Die Objektlinse bildet die Oberfläche des Objektes durch eine Blende auf eine Zwischenebene ab. Die Projektlinse vergrößert einen kleinen Ausschnitt dieses Zwischenbildes stark. So kann eine Auflösung im Ångström-Bereich erreicht werden.

Bei der SEM wird eine direkte Abbildung der Probenoberfläche erstellt. Dabei wird punktweise die Oberfläche mit einer Elektronensonde abgescannt. Der

Primärelektronenstrahl tritt in Wechselwirkung mit der Objektoberfläche, die dadurch zur Bildung von Sekundärelektronen angeregt wird. Die Ausbeute an Sekundärelektronen, die sich von Punkt zu Punkt auf der Oberfläche unterscheidet, wird gemessen. Mit Hilfe von empfindlichen Verstärkern und Detektoren kann nun ein Bild der Oberfläche mit einer großen Tiefenschärfe erzeugt werden.⁵⁵

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.1. Die Harnstoff-Glas-Route

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthesen von Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikeln mittels der Harnstoff-Glas-Route beschrieben. Die generelle Vorgehensweise bei dieser Synthese wurde bereits in Kapitel 3.1 dargestellt. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen und weist auf die jeweiligen Kapitel, in denen die Ergebnisse der einzelnen Stoffsynthesen beschrieben sind, hin.

Tabelle 3 Übersicht über die Proben synthetisiert mit der Harnstoff-Glas-Route und deren Untersuchungsergebnisse

Metallsalz(e)	N/C-Quelle	R_{\max}	Heizdauer + Zeit [h]	Temperatur	Produkt nach WAXS	N%	C%	Kapitel
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	Ur	7	8 + 2	1000 °C	Mn ₇ C ₃ , C	0,4	28,6	4.1.1.1.3
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	Ur	7	8 + 2	800 °C	MnN _{0,43} C	4,5	25	4.1.1.1
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	GB	2	4 + 3	800 °C	MnN _{0,43} , Mn ₇ C ₃	9,5	65,8	4.1.1.2
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	GAc	2	4 + 3	800 °C	MnN _{0,43} , MnO	3,4	22,5	4.1.1.2
MnAc ₂ ·4 H ₂ O	Ur + PVP	7	8 + 2	800 °C	MnN _{0,43} , MnO	4,5	38,9	4.1.1.4
LiAc·4 H ₂ O, MnAc ₂ ·4 H ₂ O, Cab-osil M5	GAc	2	4+3	800 °C	Li ₂ MnSiO	3,4	4,2	4.1.2
ZrOCl ₃ ·8H ₂ O	Ur	10	4 + 6	800 °C	Zr ₂ ON ₂	12	16	4.1.3.1
ZrOCl ₃ ·8H ₂ O	Ur	10	4 + 6	900 °C	Zr ₂ ON ₂ , ZrN	n.m.	n.m.	4.1.3.1
ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O	Ur	9	4 + 6	800 °C	Zr ₂ ON ₂	17,9	8,5	4.1.3.2
ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O	Ur + NH ₄ Cl	9	4 + 6	800 °C	Zr ₂ ON ₂	8,6	0,25	4.1.3.2.1
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Ur	5	4 + 3	900 °C	AlN, Al			4.1.4
AlCl ₃ ·6H ₂ O	Ur	5	4 + 3	800 °C	amorph	26,6	13,7	4.1.4

4.1.1. Mangannitridnanopartikel

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Synthese von Mangannitridnanopartikeln vorgestellt. Es wurden Untersuchungen zur Kontrolle der Größe, Zusammensetzung und Verteilung der Nanopartikel vorgenommen. Dafür kamen verschiedene Mangansalze und N/C-Quellen bei unterschiedlichen Temperaturen zum Einsatz, eine Zusammenfassung zeigt die Tabelle 3. Außerdem wurden unterschiedliche Möglichkeiten untersucht, die Nanopartikel in eine Kohlenstoffmatrix, die entweder als Beschichtung oder in Form von Zellulose vorliegt, einzubetten. Die Ergebnisse werden hier diskutiert.

4.1.1.1. Mangannitridnanopartikel als Pulver

Mangannitridnanopartikel wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, mithilfe der Harnstoff-Glas-Route synthetisiert, wobei Mangan(II)acetat Tetrahydrat als Mn-Quelle und Harnstoff als N/C-Quelle verwendet wurde.

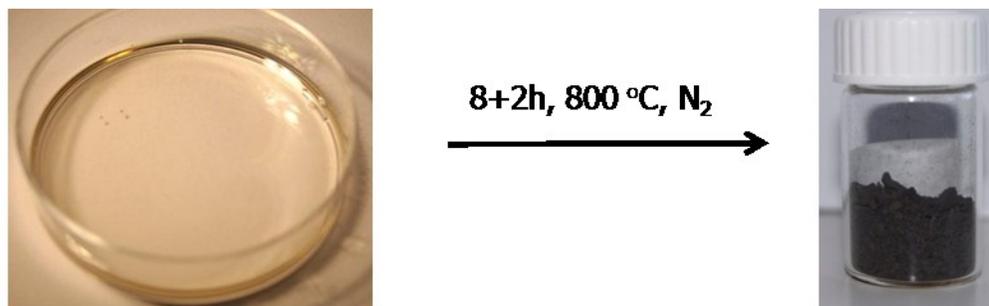


Abbildung 5: Die orangefarbene Ausgangslösung reagiert nach Optimierung der Reaktionsbedingungen zu einem großvolumigen schwarzen Pulver, bestehend aus $\text{MnN}_{0,43}$ und Kohlenstoff

Beim Verdampfen des überschüssigen Lösungsmittels der Ausgangslösung findet eine Kristallisation statt. Neben den Kristallen entsteht ein Glas, das sich aufgrund der Oxidation des Mangan(II) zu Mangan(III) nach und nach von gelb nach braun verfärbt.

Zunächst wurden die Partikel unter Standardbedingungen (4 + 3 h, 800 °C) synthetisiert. Das Röntgendiffraktogramm (s. Anhang Abbildung 57) zeigt, dass unter

diesen Bedingungen Mangannitrid $\text{MnN}_{0,43}$ synthetisiert werden konnte. Als Nebenphase wurde Mangancarbodiimid MnNCN beobachtet. Letztere Verbindung trat auch schon bei niedrigeren Temperaturen (600 °C) auf, so dass sie als Zwischenstufe bei der Synthese identifiziert werden kann und einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus (s. Kapitel 4.1.1.1.1) gibt. Um das Auftreten der Nebenphase MnNCN im Endprodukt zu verhindern, wurde die Heizrate auf 8 h verlängert und die Reaktionszeit auf 2 h verkürzt, was für die Synthese von $\text{MnN}_{0,43}$ ausreichend war. Es entstand ein dunkelgraues großvolumiges Pulver (s. Abbildung 5), was auf eine Gasentstehung schließen lässt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieses Produktes ist in Abbildung 6 zu sehen. Es zeigt definierte Reflexe, deren Vergleich mit der ICDD Datenbank ergab, dass das Produkt als $\text{MnN}_{0,43}$ (ICDD 04-007-2621) identifiziert werden konnte. Die Berechnung der Größe der Nanopartikel, mithilfe der Scherrer-Gleichung, ergibt einen mittleren Durchmesser von $d = 33\text{ nm}$.

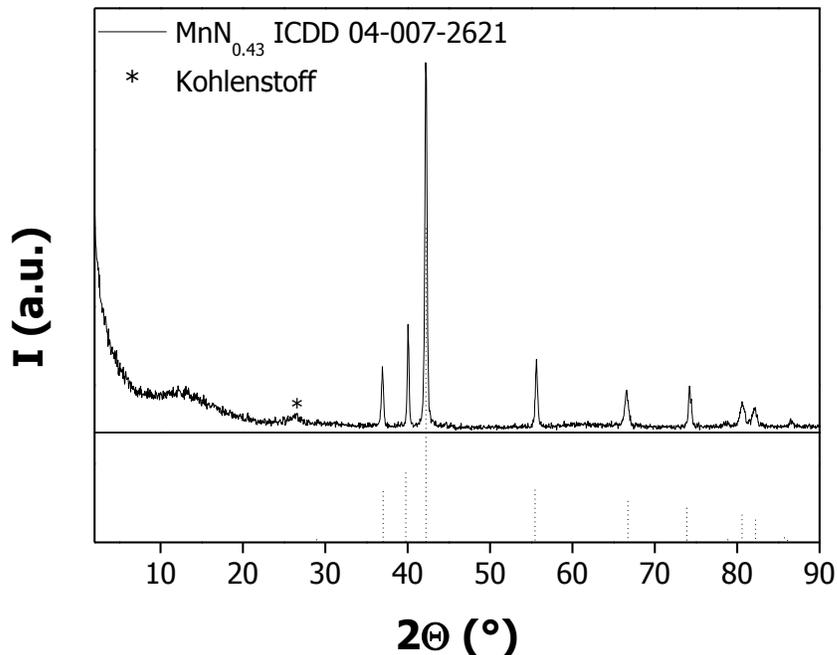


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramm von $\text{MnN}_{0,43}$ (ICDD 04-007-2621)

Zusätzlich ist bei $2\theta = 26^\circ$ ein Reflex geringer Intensität zu erkennen. Dieser kann Kohlenstoff zugeordnet werden, der als Nebenprodukt bei der Harnstoff-Glas-Route auftritt. Die Elementaranalyse zeigt ebenfalls einen Kohlenstoffgehalt von 23,8 Gew.-%.

Die Untersuchung der Morphologie der Probe erfolgte mithilfe der Elektronenmikroskopie.

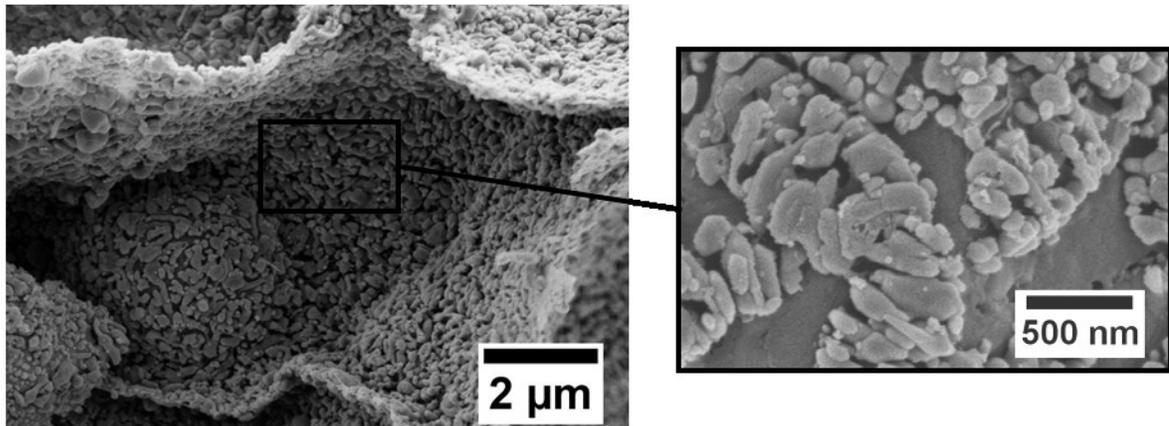


Abbildung 7: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von MnN_{0,43}

Abbildung 7 zeigt das Rasterelektronenmikroskopiebild von MnN_{0,43} mit einer homogenen Nanostruktur. Die Nanopartikel sind zu Überstrukturen agglomeriert, die teilweise eine blasenartige Struktur bilden. Die Blasen geben einen weiteren Hinweis auf die Entstehung eines Gases während der Synthese (s. auch Anhang Abbildung 53)

Um detailliertere Informationen über die Morphologie der Nanopartikel zu erhalten, wurden HR-TEM-Messungen durchgeführt. Abbildung 8 zeigt Nanopartikel mit einer Kern-Hülle-Struktur. Sowohl beim Kern als auch bei der Hülle sind die Kristallschichtabstände erkennbar, deren Abmessungen die Identifizierung der Verbindungen ermöglichen. Der Kristallabstand des Kerns beträgt $d_{\text{exp}} = 2,41 \text{ \AA}$, was dem theoretischen Wert von MnN_{0,43} entspricht (ICDD 04-007-2621 $d_{200} = 2,42 \text{ \AA}$). Die Kerne haben eine Größenverteilung zwischen $d = 20$ bis 75 nm . Die gemessene Kristallgröße stimmt mit der berechneten für MnN_{0,43} ($d = 33 \text{ nm}$) überein. Bei der

Hülle mit dem Schichtabstand von $d_{\text{exp}} = 3,29 \text{ \AA}$ handelt es sich um Graphit (ICDD 00-056-0159 $d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$).

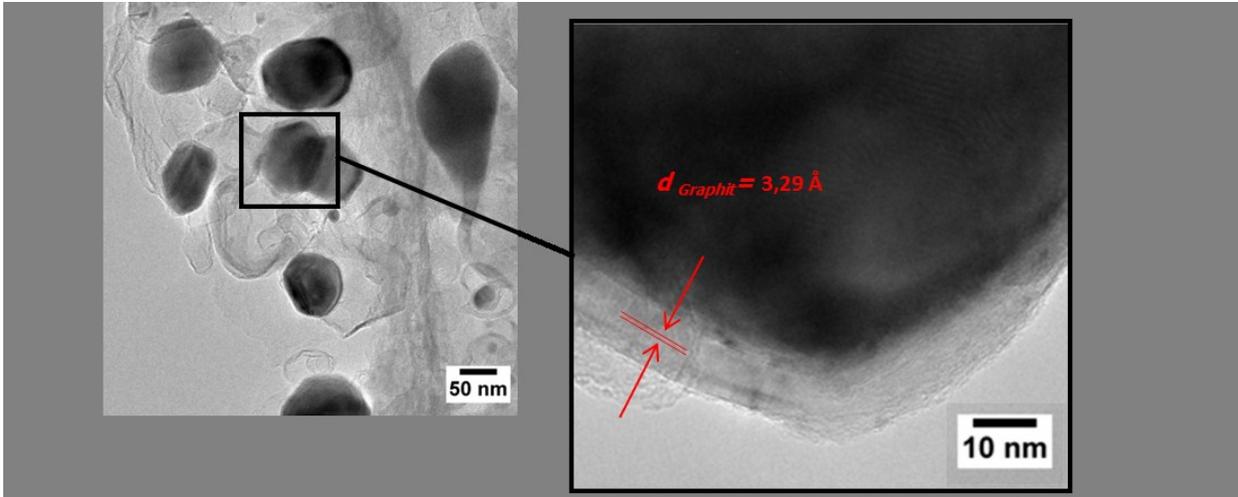


Abbildung 8: HR-TEM Aufnahmen von $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln mit Kern-Hülle-Struktur und eine Vergrößerung der Hülle mit sichtbaren Kristallgitterabständen

Bisher durchgeführte Experimente zeigen, dass bei der Harnstoff-Glasroute amorpher Kohlenstoff als Nebenprodukt entsteht.¹⁶ Bei der Synthese von $\text{MnN}_{0,43}$ Nanopartikeln entsteht zusätzlich, wie die Röntgendiffraktometrie und TEM-Messungen zeigen, graphitischer Kohlenstoff, da Mangan und seine Verbindungen die Graphitisierung von Kohlenstoff katalysieren.^{56, 57} Graphit hat eine hohe thermische und chemische Stabilität⁸ und kann daher die $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel vom Luftsauerstoff abschirmen. Damit sind die Partikel vor Oxidation geschützt. Die beschriebene Stabilität ist bei elektrochemischen Anwendungen besonders interessant. Da die Graphithülle der $\text{MnN}_{0,43}$ Nanopartikel nur wenige Nanometer ($d = 10 \text{ nm}$) stark ist, können die Lithiumionen durch die Hülle zum Material wandern.⁵⁸ Die Anwendung von $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln als Elektrodenmaterial wird in einem späteren Unterkapitel beschrieben.

4.1.1.1.1. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus

In diesem Kapitel wird der mögliche Reaktionsmechanismus der Bildung der Mangannitridnanopartikel erläutert. Dafür wurde das Ausgangsgel mittels Röntgendiffraktometrie und FT-IR untersucht. Das Diffraktogramm (s. Anhang Abbildung 55) zeigt intensive Reflexionen, die Harnstoff zuzuordnen sind. Reflexionen von Manganacetat oder einer anderen Manganverbindung sind nicht zu erkennen. Der Harnstoff kristallisiert während des Abdampfens des überschüssigen Lösungsmittels aus.

Das FT-IR-Spektrum zeigt die Banden (s. Abbildung 9b) des Harnstoffes, wobei die Bande bei 1680 cm^{-1} der CO-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Diese verschwindet bei der Mangan-Harnstoff-Ausgangslösung (s. Abbildung 9c). Das stellt einen Hinweis auf die Entstehung eines Mangan-Harnstoffkomplexes dar.

Das eingesetzte Lösungsmittel spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Entstehung des Komplexes, da beispielsweise mit Wasser als Lösungsmittel keine Komplexbildung beobachtet wurde.

Der Harnstoffkomplex zerfällt während des Heizprozesses und gibt dabei CO_2 ab. Die beobachtete Gasentstehung wurde bereits in Kapitel 4.1.1.1 diskutiert.

Für die Untersuchung der Zwischenstufen der Reaktion wurden Experimente bei Temperaturen unter 800 °C durchgeführt. Bei 750 °C entstand ebenfalls ein schwarzes Pulver, das als das Zwischenprodukt MnNCN identifiziert wurde. Trotz der schwarzen Farbe der Probe ist kein Graphit nachweisbar, was bedeutet, dass die Katalyse der Graphitisierung durch die $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel erst ab 800 °C stattfindet.

Das Zwischenprodukt MnNCN wurde auch schon bei 600 °C beobachtet, hier entstand ein dunkelgelbes Pulver. Die Banden $3437\text{-}3200$, 2177 , $1622\text{-}1390$ und 831 cm^{-1} im FT-IR-Spektrum (Abbildung 9 d) sind typisch für $\text{C}_x\text{N}_y(\text{NH}_2)_z$ -Verbindungen.⁵⁹ Die übrigen Banden bei 2044 , 1284 und 650 cm^{-1} sind typisch für Metallcarbodiimide.⁶⁰ $\text{C}_x\text{N}_y(\text{NH}_2)_z$ -Derivate entstehen aus Harnstoff unter Metallkatalyse⁶¹ und zersetzen sich

bei steigender Reaktionstemperatur zu graphitischem Kohlenstoff. In Gegenwart von Manganverbindungen wurde hier bei 800 °C bereits reines Graphit beobachtet.

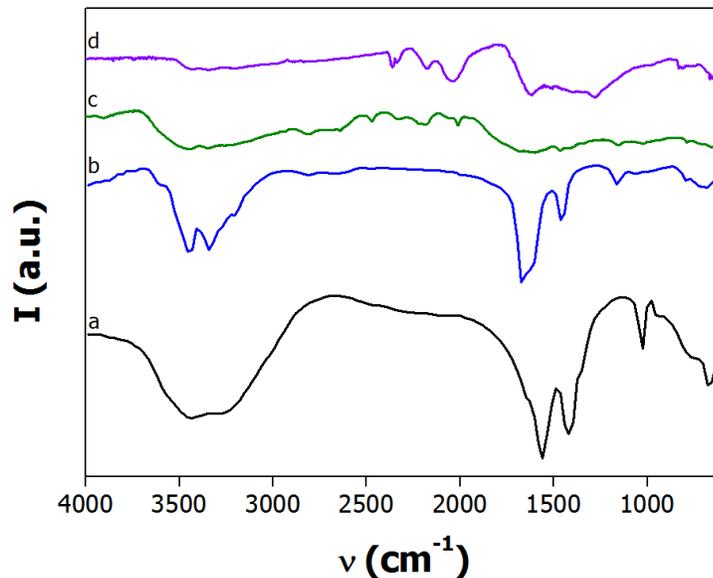


Abbildung 9: FT-IR-Spektrum der Ausgangsmaterialien (a) Manganacetat Tetrahydrat und (b) Harnstoff, des (c) Mn-Harnstoffkomplexes und (d) der Zwischenstufe MnNCN bei 600 °C

4.1.1.1.2. Elektrochemie der $\text{MnN}_{0,4}/\text{C}$ -Nanopartikel

Wie bereits erwähnt, besitzen Metallnitride einen sehr hohen kovalenten Bindungscharakter. Aus diesem Grund ist die theoretische Kapazität von $\text{MnN}_{0,4}$ $c_s = 531 \text{ mAh/g}$ höher als die des Graphits (372 mAh/g). Diese hohe spezifische Kapazität von $\text{MnN}_{0,4}$ macht es für den Einsatz als Anodenmaterial in Lithiumbatterien interessant.

In diesem Kapitel werden die ersten Ergebnisse der Batterietests von $\text{MnN}_{0,43^-}$ -Nanopartikeln sowie die Optimierung dieser Ergebnisse vorgestellt.

Zunächst wurde das Pulver unter den beschriebenen Bedingungen (s. Anhang) getestet. Die Messung zeigt eine spezifische Kapazität von 351 mAh/g im ersten Zyklus, dieser Wert befindet sich im gleichen Bereich wie der von Graphit

(372 mAh/g). Ab dem zweiten Zyklus beträgt die spezifische Kapazität 202 mAh/g und bleibt über die Dauer von 50 Zyklen bis zu 180 mAh/g stabil. Die elektrochemische Reaktion kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:



Die hohe Stabilität der $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel wird durch die Graphithülle bedingt.

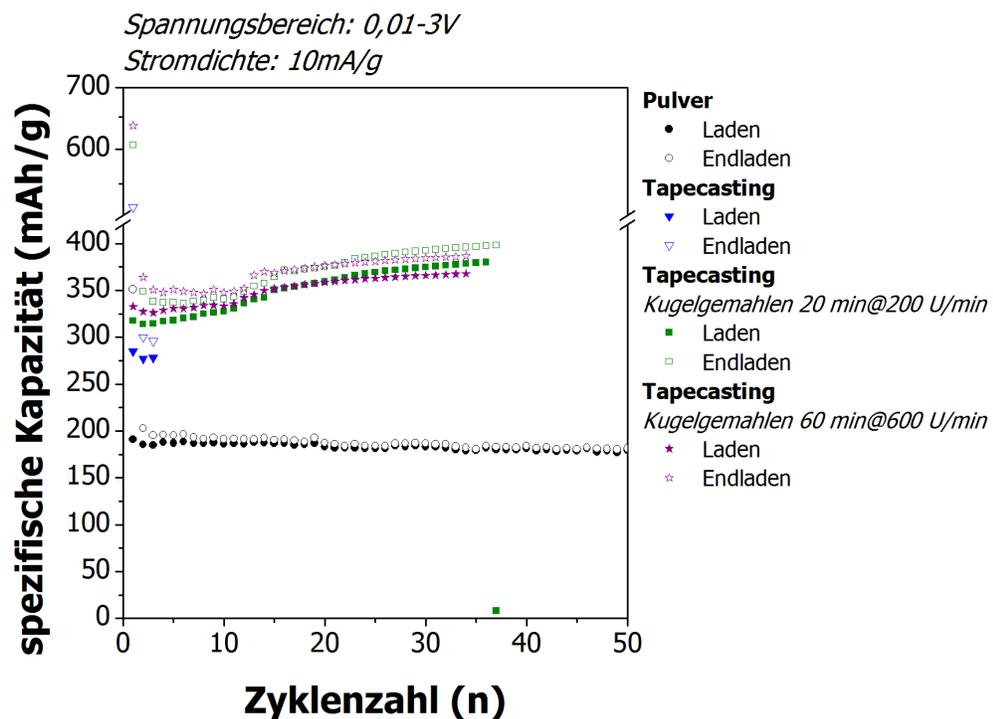


Abbildung 10: Batterietest der $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel mit und ohne Tape casting sowie kugelmehlenes Material bei unterschiedlichen Zeiten und Geschwindigkeiten

Um die Leistung des Materials zu steigern, wurde die Methode des Tape castings angewendet, deren Durchführung im Anhang beschrieben ist. Mithilfe dieser Methode konnte eine höhere spezifische Kapazität erreicht werden. Für eine weitere Kapazitätssteigerung des Materials, wurde die Probe mithilfe einer Kugelmühle sehr fein gemahlen. Dabei wurden zwei unterschiedliche Mahlbedingungen (20 min bei

200 U/min und 60 min bei 600 U/min) gewählt. Im Ergebnis konnte eine weitere Kapazitätssteigerung erreicht werden, wie Abbildung 10 zeigt. Die hier erzielte spezifische Kapazität von $c_s = 398 \text{ mAh/g}$ übersteigt den Wert von Graphit (372 mAh/g). In der Abbildung 10 ist zu erkennen, dass längeres und schnelleres Kugelmahlen zu keiner Steigerung führt, jedoch ist ein anderer interessanter Effekt zu beobachten: Statt einer Stabilisierung der Kapazität, steigt diese mit zunehmender Zyklenzahl an. Möglicherweise kann diese Steigerung der spezifischen Kapazität durch die Zunahme an zur Verfügung stehendem aktivem Material erklärt werden, das mit zunehmender Zyklanzahl reagiert.

Der beobachtete irreversible Kapazitätsverlust für die Verbindung Mn_2N_3 , das nach dem ersten Zyklus stabil blieb, erklärten Qian et al. mit der Zersetzung zu $\text{Mn}_6\text{N}_{2,58}$.⁶² Möglicherweise kann der in dieser Arbeit beobachtete irreversible Kapazitätsverlust eine ähnliche Ursache haben.

4.1.1.1.3. Das Verhalten des Systems Mn-Ur ab 900 °C

Das Verhalten des Systems (Mangan(II)acetat-Tetrahydrat mit Harnstoff) bei höheren Temperaturen, d.h. bei 900 °C und 1000 °C, wurde untersucht.

Die Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie zeigte, dass ab einer Temperatur von 850 °C zwei Mangancarbide entstanden: Mn_7C_3 (ICDD 01-007-3030) und Mn_5C_2 (ICDD 04-004-3126) (s. Anhang Abbildung 56). Neben den Carbidphasen ist bis 900 °C ebenfalls $\text{MnN}_{0,43}$ (ICDD 04-007-2621) vorhanden. Bei 1000 °C entstand reines Mn_7C_3 . Außerdem ist bei $2\theta = 26^\circ$ ein Reflex mit hoher Intensität zu sehen, der Kohlenstoff zuzuordnen ist und auf einen hohen Graphitisierungsgrad hindeutet.

Mit der Harnstoff-Glas-Route ist die Synthese von Mn_7C_3 -Nanopartikeln bei Normaldruck und bei Temperaturen unter 1000 °C möglich. Bisher war in der Literatur lediglich die Synthese von Mn_7C_3 -Nanopartikeln, eingebettet in Kohlenstoff mithilfe von Plasmaentladungen unter hohem Druck, beschrieben.⁶³

Die Untersuchung der Morphologie der $\text{Mn}_7\text{C}_3/\text{C}$ -Nanopartikel mittels TEM zeigt Partikel mit einer Größe von 150-200 nm, die in Kohlenstoff eingebettet sind. Die

zugehörige HR-TEM-Messung lässt eine Hülle mit Kristallschichten erkennen, deren Abstände mithilfe der FFT-Auftragung vermessen wurden und die auch hier wieder denen des Graphits entsprechen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die $\text{Mn}_7\text{C}_3/\text{C}$ -Nanopartikel vermutlich aus den $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln entstehen.

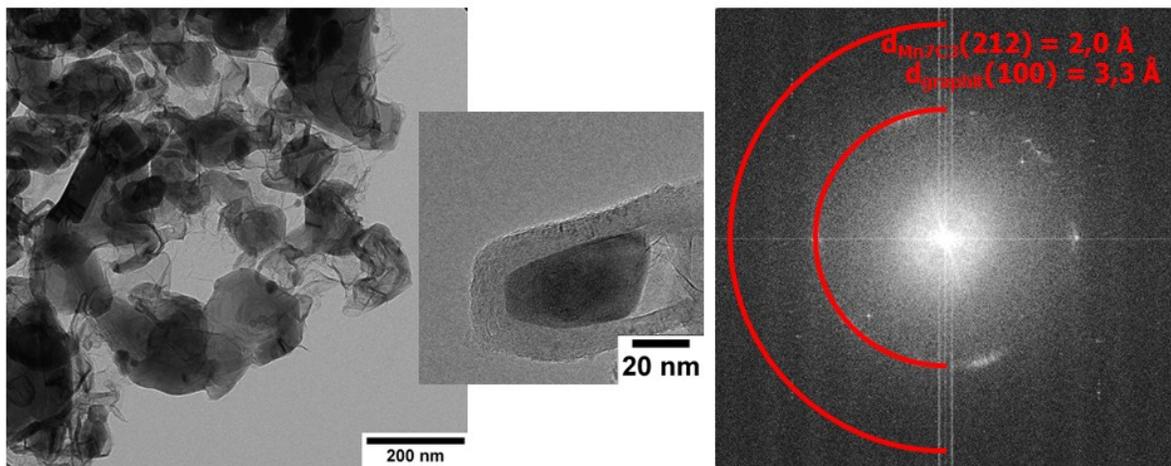


Abbildung 11: TEM und HR-TEM der $\text{Mn}_7\text{C}_3/\text{C}$ -Nanopartikel mit zugehörigem FFT, das sowohl die Reflexe für Mn_7C_3 (ICDD 01-007-3030) als auch die von Graphit (ICDD 00-056-0159) zeigt

4.1.1.2. Variation der N/C-Quelle

Um eine Möglichkeit zur Einflussnahme auf die Partikelgröße sowie auf die Produktzusammensetzung zu finden, wurde eine andere N/C-Quelle eingesetzt. Bei der Wahl der N/C-Quelle wurde auf die Fähigkeit zur Komplexbildung zwischen Mangansalz und der N/C-Quelle geachtet. Gut bekannt sind die Komplexe von Manganionen mit Guanidinderivaten.^{64, 65} Daher wurde zunächst Guanidinacetat als N/C-Quelle eingesetzt. Bei Zugabe des Guanidinacetates zur Manganacetatlösung entstand eine dunkelorange-farbene Lösung, aus der nach ca. 30 min ein Niederschlag ausfiel. Zur Vermeidung des Niederschlages wurde die Lösung sofort nach Beendigung der Zugabe von Guanidinacetat unter Stickstoff kalziniert. Es entstand ein schwarzes, hartes Pulver mit metallischem Glanz. Die Untersuchung

mithilfe der Röntgendiffraktometrie (s. Anhang Abbildung 57) ergab, dass es sich um eine Mischung aus Mangannitrid $\text{MnN}_{0,43}$ und kubischem Manganoxid MnO handelte. Zur Analyse der Morphologie und der Partikelgröße wurde mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie Messungen vorgenommen, deren Ergebnisse (s. Abbildung 59 a im Anhang) Nanopartikel mit einer Größe von 15 nm zeigen, die sich in einer Kohlenstoffmatrix befinden. Die Partikel sind kleiner als bei der Verwendung von Harnstoff als N-Quelle, womit gezeigt wurde, dass durch den Einsatz von Guanidinacetat die Partikelgröße beeinflusst werden kann. Der Anteil von Kohlenstoff (23,8 Gew.-%) entspricht dem beim Einsatz von Harnstoff als N-Quelle. Der Kohlenstoff liegt jedoch in rein amorphem Form vor.

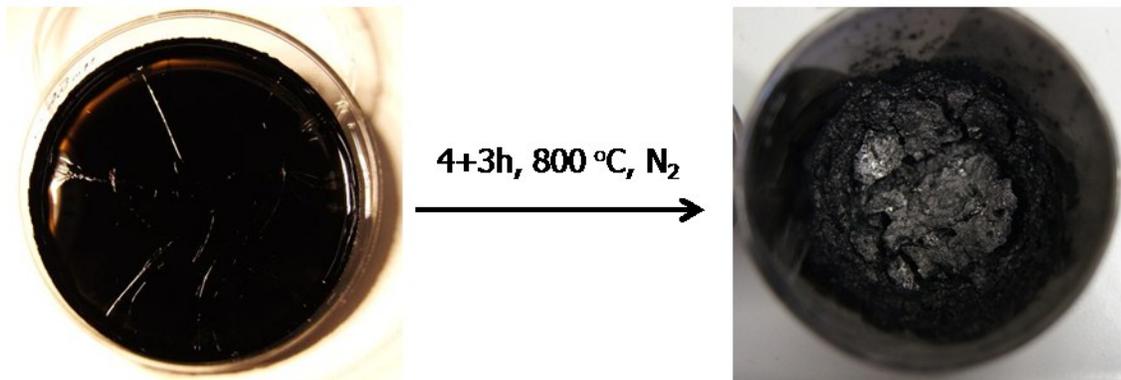


Abbildung 12: Das dunkelgrüne Gel wird zu einem Glas nach Abdampfen von überschüssigem Methanol und reagiert zu einer schwarzen Kruste mit Glanz

Um den Einfluss des Guanidinderivates als N-Quelle auf das gewünschte Produkt zu untersuchen, wurde die Synthese mit 2-Guanidinbenzimidazol durchgeführt. Hierbei bildete sich ein dunkelgrünes Gel, das nach Abdampfen des Methanols zu einem Glas kondensierte (s. Abbildung 12). Die dunkelgrüne Farbe wird auch hier wieder von dem sich bildenden Komplex verursacht, wobei hier der Ligand über eine größere Anzahl delokalisierten Elektronen verfügt, die die dunkle Farbe verursachen. Nach der thermischen Behandlung des Gels entstand ein sehr hartes glänzendes Produkt, das nur mithilfe einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver gemahlen werden konnte.

Die Reflexe der Röntgendiffraktometrie (s. Anhang Abbildung 58) ermöglicht die Identifizierung des Produkts als $\text{MnN}_{0,43}$. Als zweite kristalline Phase wurde Mangancarbid beobachtet. Die Verwendung von 2-Guanidinbenzimidazol ermöglicht es also, bereits bei 800 °C Mangancarbidnanopartikel (Mn_7C_3) zu synthetisieren, während die Bildung der Mangancarbidnanopartikel bei der Synthese mit Harnstoff erst ab 850 °C und die des Bulkmaterials sogar erst bei 950 °C erfolgt.⁶⁶

Das TEM-Bild (s. Anhang Abbildung 59 b) zeigt auch hier eine Einbettung von 30 nm großen Nanopartikeln in eine Kohlenstoffmatrix. Der Anteil an Kohlenstoff liegt bei 65,7 Gew.-%.

Die Entstehung von rein amorphem statt graphitischem Kohlenstoff lässt auf einen anderen Reaktionsmechanismus als bei der Verwendung von Harnstoff als N-Quelle schließen. Tatsächlich wurde bei der Verwendung von Guanidinderivaten nicht die Zwischenstufe MnNCN beobachtet. Bei Reaktionstemperaturen unter 800 °C war stattdessen eine amorphe Zwischenstufe zu beobachten.

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Verwendung von Harnstoff als N-Quelle für die Synthese von $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln liegt, wurden bisher keine weiteren Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Entstehung von $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln mit Guanidinderivaten als N-Quelle vorgenommen.

4.1.1.3. Einbettung der $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel in Zellulose

Die hier vorgestellte Methode der Einbettung von Nitrid/Carbid-Nanopartikeln in Zellulose basiert auf der Idee von Stefan Glatzel (Doktorand am Max-Planck-Institut für Kolloidforschung) Eisencarbidnanopartikel in Zellulose einzubetten. Seine Dissertation ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch in Arbeit. Hier soll nur die Anwendbarkeit auf das Mn-N-System gezeigt werden.

Eine interessante Möglichkeit, $\text{MnN}_{0,43}$ in Kohlenstoff einzubetten, ist die Verwendung von Zellulose (Filterpapier) als Matrix. Während des Kalzinierens unter

Stickstoffatmosphäre wird die Form des Papierses beibehalten, und innerhalb der Papierstruktur bilden sich die Nanopartikel.

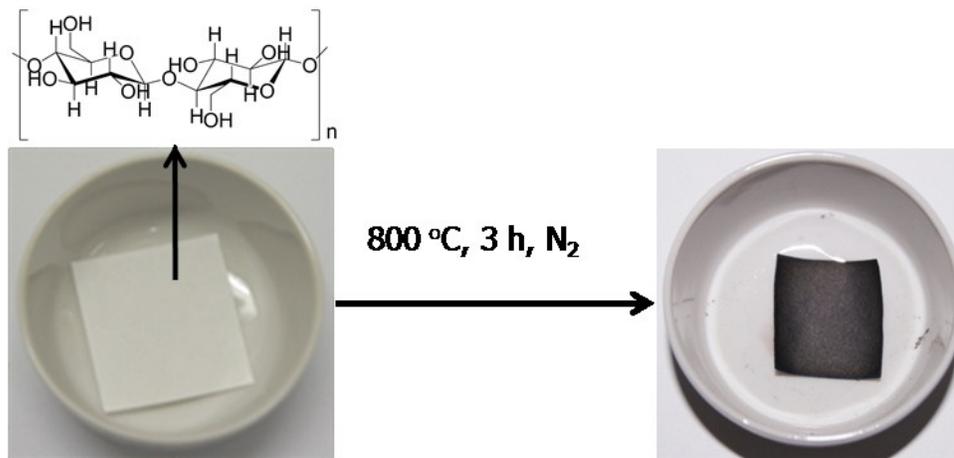


Abbildung 13: Das Filterpapier, bestehend aus Zellulose, dient als Templat für die Synthese der $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel, die nach dem Kalzinieren eingebettet in einer Kohlenstoffmatrix sind

Dabei wurde das Filterpapier in die bereits in Kapitel 4.1.1.1 beschriebene Ausgangslösung von Manganacetat mit Harnstoff in Methanol getaucht. Das vollgesogene Filterpapier wurde ohne Trocknen unter den optimierten Bedingungen (8 + 2 h, 800 °C) kalzinieren. Während des Kalzinierens blieb die Form des Papierses erhalten, jedoch schrumpfte dessen Größe sichtbar, wie Abbildung 13 zeigt. Ursache ist die Reduzierung der Zellulose zu Kohlenstoff, die eine Volumenabnahme zur Folge hat. Zur Analyse des Papierses mittels Röntgendiffraktometrie (s. Abbildung 14) wurde ein kleiner Teil des Papierses zu einem Pulver gemahlen. Das Diffraktogramm zeigt Reflexe, die von drei verschiedenen Verbindungen stammen. Die erste Verbindung ist $\text{MnN}_{0,43}$, die zweite MnO und die dritte Kohlenstoff ($2\theta = 26^\circ$). Die Elementaranalyse zeigt ebenfalls einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt. Der hohe Kohlenstoffgehalt ist eine Folge der Verwendung von Zellulose als Matrix, da während des Kalzinierens unter Stickstoffatmosphäre die Zellulose zu Kohlenstoff reduziert wird. Daraus folgt, dass sich Kohlenstoff im größeren Überschuss gebildet hat. Weiterhin wird bei der Reduktion der Zellulose, die zu einem großen Teil aus Sauerstoff besteht, Sauerstoff frei. Da die Mangannitridnanopartikel während der Synthese in Gegenwart von

Sauerstoff, der in der N/C-Quelle gebunden ist, anfällig für Oxidation sind, wird die Bildung des MnO begünstigt.

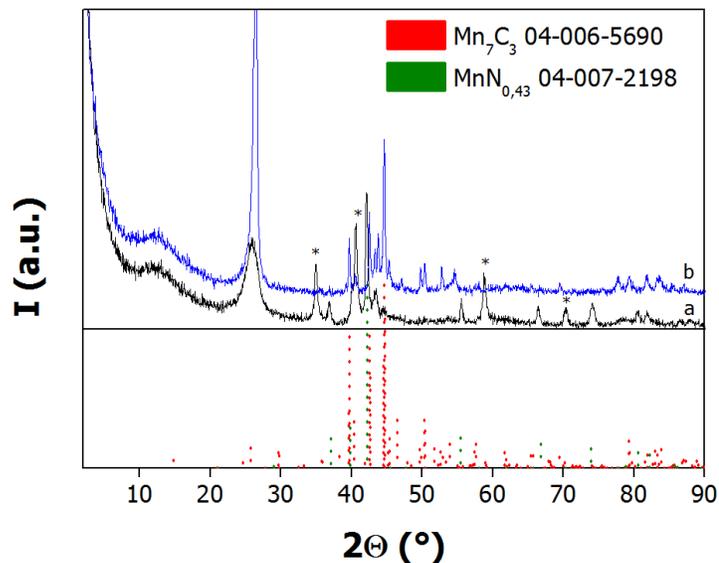


Abbildung 14: Röntgenpulverdiffraktogramm von Mangannitrid (a) bei 800 °C und Mangancarbid (b) bei 1000 °C eingebettet in Filterpapier; * MnO

Für die Analyse der Morphologie des kalzinierten Papierses wurde die Transmissionselektronenmikroskopie angewendet. Zur Präparation der Probe wurde die Ultramikrotomiemethode gewählt, die einen Blick in den Querschnitt des Papierses ermöglicht. Das TEM-Bild (Abbildung 15) zeigt die Kohlenstoffstruktur des Filterpapiers, in dem die Nanopartikel homogen eingebettet sind. Außerdem ist auch hier wieder eine Kern-Hülle-Struktur zu erkennen.

Um den Ort der Nanopartikel in der Faserstruktur genau zu bestimmen, wurde eine Untersuchung mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) durchgeführt. Das Bild (s. Abbildung 16) lässt erkennen, dass die Faserstruktur der Zellulose erhalten bleibt. Auf den Fasern befinden sich keine Nanopartikel. Der Blick in die Fasern zeigt den Verbleib der Nanopartikel, die dort das Innere der Phase ausfüllen.

Da reines MnN_{0,43} bereits eine hohe spezifische Kapazität bei den Untersuchungen für Elektrodenmaterial zeigt, wurden auch die in Kohlenstoff eingebetteten Nanopartikel als Elektrodenmaterial untersucht.

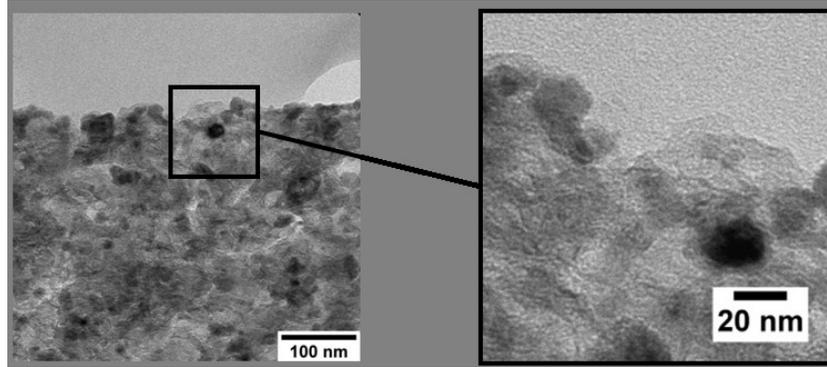


Abbildung 15: TEM Bild der in Kohlenstoff eingebetteten $MnN_{0,43}$ - und MnO -Nanopartikel

Die Abbildung 17 zeigt eine konstante Kapazität nach dem ersten Lade/Entlade-Zyklus. Die spezifische Kapazität im ersten Entladezyklus lag bei 482 mAh/g. Ab dem zweiten Zyklus bleibt die spezifische Kapazität bei 220 mAh/g stabil. Die Mischung aus $MnN_{0,43}$ und MnO bewirkt eine Steigerung der spezifischen Kapazität. Die Einbettung in Kohlenstoff hat folglich keinen Einfluss auf die Kapazität der Nanopartikel.

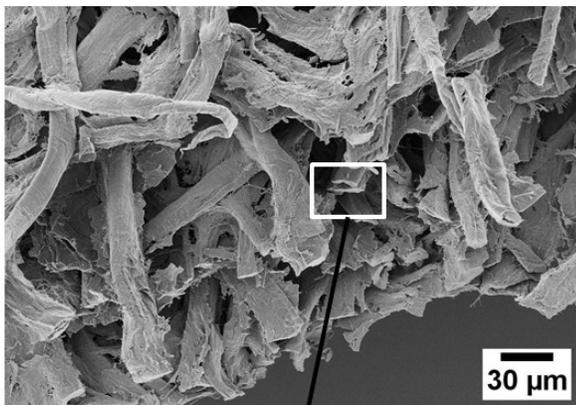
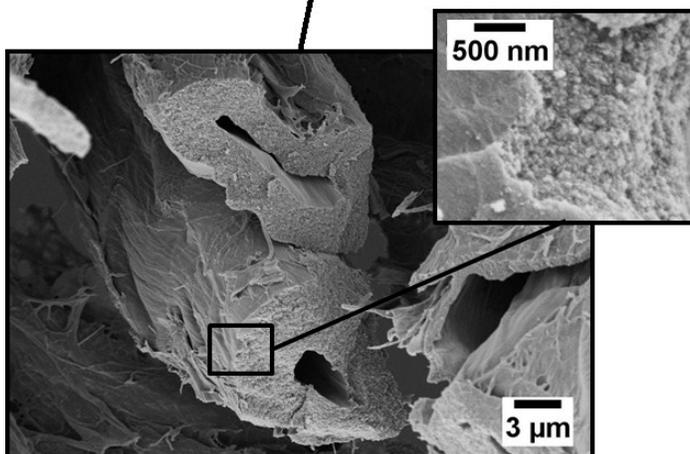


Abbildung 16: SEM-Aufnahmen des kalzinierten Papiers: Die Faserstruktur des Filterpapiers bleibt erhalten, die Nanopartikel sind in die Fasern eingebettet



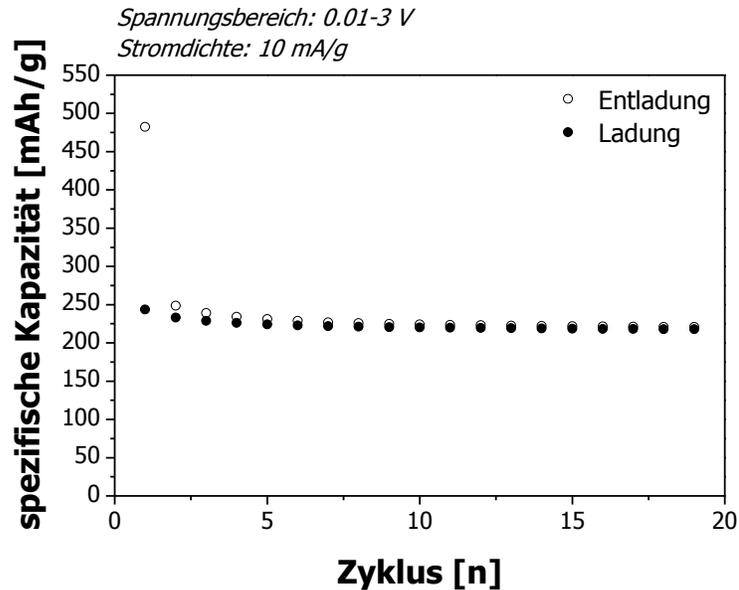


Abbildung 17: Die Batterietests der $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikel, eingebettet in Papier, zeigen eine konstante Kapazität ab dem zweiten Zyklus

4.1.1.4. $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel eingebettet in einen Kohlenstofffilm

Beschichtungen von Oberflächen mit Nanopartikeln besitzen große Bedeutung für technische Anwendungen, da diese Beschichtungen zu einer Oberflächenvergrößerung und so zu einer Leistungssteigerung führen. Wie bereits erwähnt, sind beispielsweise Lithium-Ionen-Akkumulatoren schichtartig aufgebaut. Aus diesem Grund soll hier die Herstellung von $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln eingebettet auf Kohlenstofffilme erläutert werden. Die Herstellung der Filme mithilfe der Rotationsbeschichtung wurde bereits in Kapitel 3.3 beschrieben. An dieser Stelle werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Einen Überblick über die eingesetzten Salze und Polymere sowie die Ergebnisse von deren Analyse ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Übersicht über die verwendeten Polymere sowie die erhaltenen Produkte

Name	R _{Harnstoff/MnAc2}	Polymer	N%	C%	Mn%	Qualität des Films	Produkt WAXS
SC2	-	PVP	2	19,1		gut	MnO
SC9	7	PVP	4,5	32,7		gut	MnN _{0,43r} MnO
GG13	-	PILs	2,96	37,89	45,6	gut	MnN _{0,43r} MnO
GG02	7	PILs	3,9	48,54	44,0	Bildung von Tropfen	MnN _{0,43}

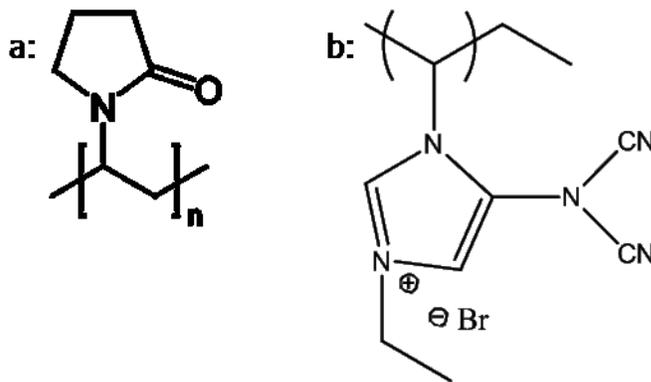


Abbildung 18: Verwendete Polymere zur Stabilisierung der Filme: (a) Polyvinylpyrrolidon (PVP) (b) 5-Dicyanamid-3n-ethylimidazoliumbromid (PILs)⁶⁷

Zunächst wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Polymer (s. Abbildung 18a) eingesetzt, da dieses für gute Haftfähigkeit der Partikel auf dem Substrat sorgte.

Zur Analyse der Zusammensetzung des Films wurde das parallel hergestellte Pulver mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. Die Abbildung 19 zeigt das Ergebnis. Der Vergleich mit der Datenbank ergibt, dass das Pulver aus einer Mischung von MnN_{0,43} (ICDD 04-007-2621) und MnO (ICDD 04-005-4310) besteht. Die Entstehung von MnO wird durch den Sauerstoffgehalt des PVP bedingt, da MnO thermodynamisch stabiler ist als eine Mn-N-Verbindung. Außerdem ist bei 26 ° ein breiter Reflex zu erkennen, der auf Kohlenstoff hinweist. Die Elementaranalyse zeigt, dass diese Probe zu

32,67 % aus Kohlenstoff besteht. Trotz dieses hohen Anteils, hat der Reflex nur eine geringe Intensität, was auf amorphen Kohlenstoff hinweist.

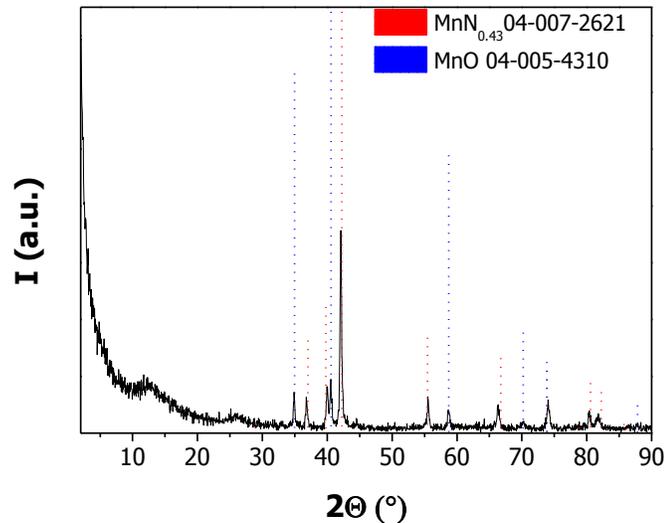


Abbildung 19: Röntgendiffraktogramm des Pulvers bestehend aus einer Mischung von $\text{MnN}_{0,43}$ und MnO

Für die Untersuchung der Oberflächenmorphologie des Films wurden SEM-Bilder angefertigt. Die SEM-Bilder in Abbildung 20b zeigen eine homogene aus Nanopartikeln bestehende Oberfläche der Filme. Die Nanopartikel sind in ihrer Form sowohl sphärisch als auch kubisch. Die Pulvermischung aus Mangannitrid und Manganoxid lässt darauf schließen, dass es sich bei den sphärischen Nanopartikeln um $\text{MnN}_{0,43}$ und bei den kubischen um MnO Nanopartikel handelt.

Zur Untersuchung des Aufbaus des Films wurde mithilfe eines Skalpell in den Film geschnitten. Dieser Schnitt wurde mithilfe von SEM untersucht. Das SEM-Bild (Abbildung 20) zeigt, dass sich die Nanopartikel auf der Oberfläche mehrerer homogener Schichten befinden. Diese Schichten bestehen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem amorphen Kohlenstoff, der bei der Analyse des Pulvers beobachtet wurde.

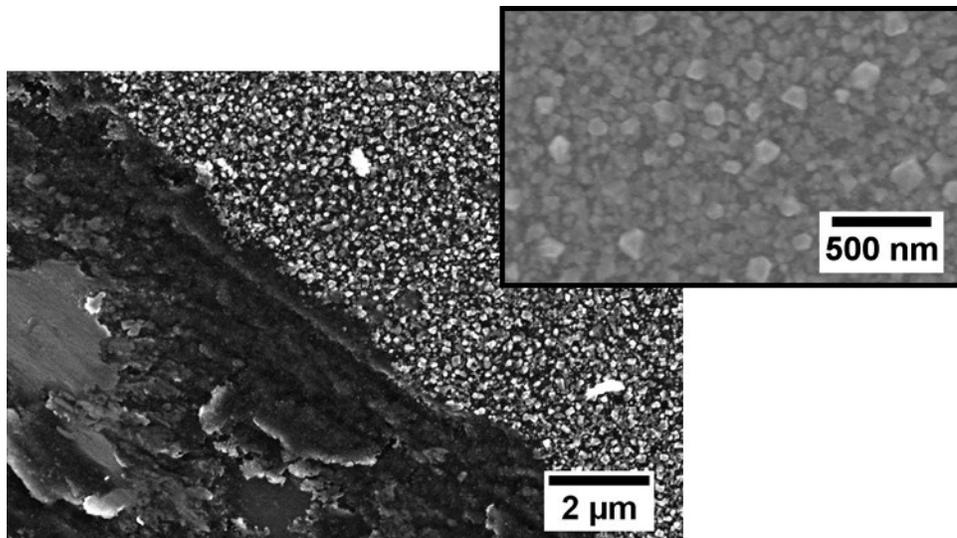


Abbildung 20: SEM Bild des Films: (a) Blick in den Schnitt des Filmes für die Untersuchung der Struktur unterhalb der Nanopartikel; (b) Vergrößerung der Oberfläche des Films: Sphärische und kubische Nanopartikel

Um die Methode der Filmherstellung weiter zu vereinfachen, wurde ein Polymer eingesetzt, das sowohl als N-Quelle als auch als Stabilisator dienen sollte. Daher wurde die stickstoffreiche polyionische Flüssigkeit (PILs kurz für eng. poly(ionic) liquids) 5-Dicyanamid-3n-ethylimidazoliumbromid (s. Abbildung 18b) verwendet. Als Mn-Quelle wurde Manganacetat-Tetrahydrat eingesetzt, die optimierten Heizbedingungen für die Herstellung von Beschichtungen wurden angewendet.

Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 21 a zeigt die Reflexe von $\text{MnN}_{0,43}$ (ICDD 04-007-2198) und MnO (ICDD 04-007-3408) sowie den Kohlenstoffreflex bei 26° . Obwohl kein Sauerstoff im PILs gebunden ist, entsteht teilweise MnO . Vermutlich bleiben bei der Komplexierung der Manganionen mit dem PILs offene Komplexierungsstellen, die z.B. mit Methanol besetzt werden, was zu der Oxidation des Mangans führt.

Das SEM-Bild des Films (s. Abbildung 23 a) zeigt eine homogene Verteilung von sphärischen und kubischen Nanopartikeln, die den beiden Phasen $\text{MnN}_{0,43}$ (sphärisch) und MnO (kubisch) zugeordnet werden können. Die Verwendung von PILs ermöglicht die Mischung beider Phasen ohne Zusatz von Harnstoff.

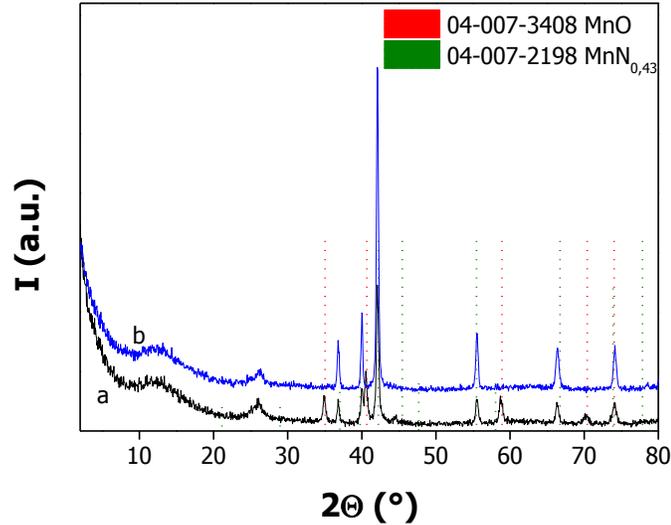


Abbildung 21: Röntgendiffraktogramm von MnAc₂ und PILs (a) ohne und (b) mit Harnstoff

Um den Einfluss von Harnstoff zu testen, wurde Harnstoff im molaren Metallsalz/Harnstoff-Verhältnis 7 zu der polymerhaltigen Manganacetatlösung gegeben. Die Zugabe von Harnstoff bewirkt eine Abnahme der Viskosität der Ausgangslösung und eine schlechtere Haftfähigkeit auf dem Siliziumträger, was nur zu einer tropfenförmigen und damit partiellen Beschichtung des Trägers führte. Der Einsatz von Harnstoff bewirkt vermutlich eine Änderung des Komplexes zwischen Polymer und Manganionen und damit auch eine Änderung der elektronischen Übergänge.

Das Röntgendiffraktogramm (s. Abbildung 21 b) des kalzinierten Pulvers zeigt reines MnN_{0,43} (ICDD 04-007-2198) und den Kohlenstoffreflex bei 26 °.

Die Untersuchung der Morphologie des Pulvers mithilfe der TEM (s. Abbildung 22) lässt sphärische Nanopartikel, die sich in einer Kohlenstoffhülle befinden, erkennen. Die Größe der Kern-Hülle-Partikel beträgt $d = 90$ nm. Im Vergleich zu der Synthese ohne Polymer in Kapitel 4.1.1.1 hat das eingesetzte Polymer keinen Einfluss auf die Bildung der Kern-Hülle-Struktur.

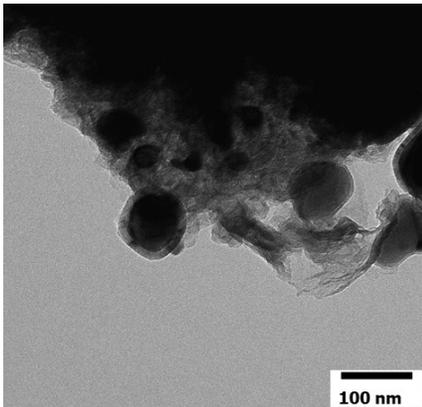


Abbildung 22: Das TEM-Bild von $\text{MnN}_{0,43}$ synthetisiert mit Harnstoff und PILs zeigt ebenfalls eine Kern-Hülle-Struktur im Vergleich zur Synthese ohne Polymer

Die Morphologie der partiellen Beschichtung wurde mithilfe der SEM untersucht. Die Bilder (s. Abbildung 23 b) zeigen, dass die Tropfen aus einer homogenen Schicht von sphärischen Nanopartikeln bestehen. Es sind keine Nebenprodukte zu erkennen. Außerdem impliziert die TEM-Aufnahme, dass es sich um eine sehr enge Partikelgrößenverteilung handelt.

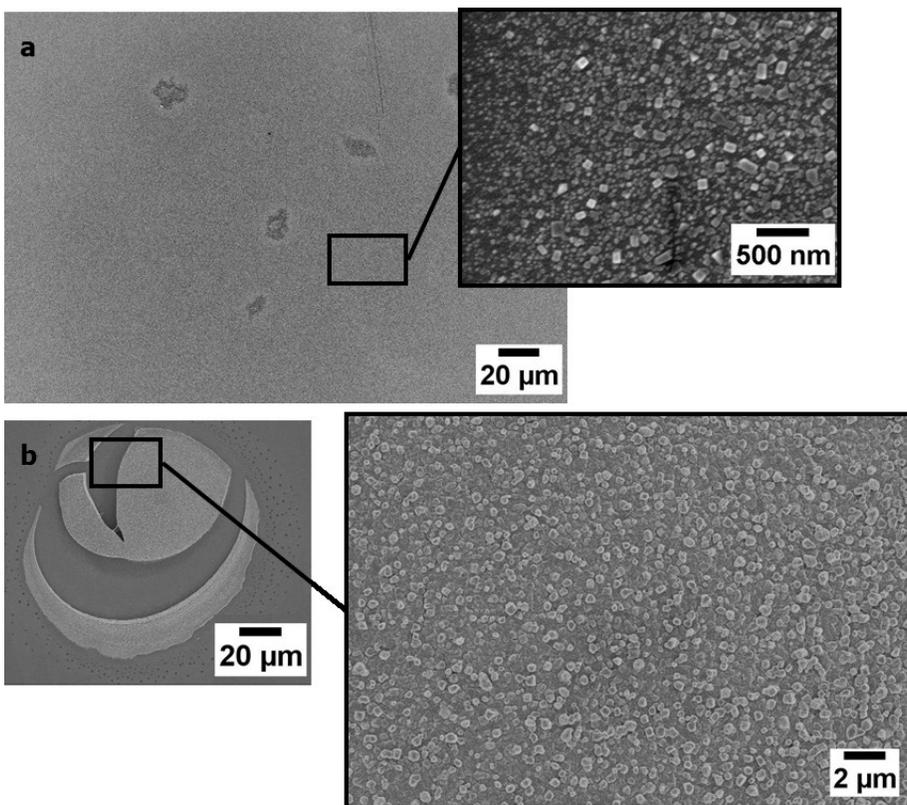


Abbildung 23: SEM von MnAc_2 und PILs (a) ohne und (b) mit Harnstoff: In beiden Fällen werden sehr homogene Oberflächen erhalten, jedoch entsteht die Beschichtung bei Verwendung von Harnstoff nur partiell

Um eine gleichmäßige Beschichtung des Siliziumträgers zu erhalten, könnte ein Lösungsmittels verwendet werden, das die Viskosität der Lösung erhöht. In Kombination mit geringer Rotationsgeschwindigkeit wäre eine Filmbildung auf diese Weise möglich.

4.1.1.4.1. Elektrochemie der $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikel

Um die spezifischen Kapazität des Pulvers aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikeln zu analysieren, wurde dieses als Konversionsmaterial für Lithiumbatterien getestet. Da MnO eine theoretische Kapazität von 755 mAh/g besitzt, wird hier durch die Kombination von $\text{MnN}_{0,43}$ und MnO eine noch höhere Kapazität im Vergleich zu reinem $\text{MnN}_{0,43}$ und MnO erwartet. In der Literatur werden für nanostrukturierte MnO -Filme experimentell spezifische Kapazitäten zwischen 472 und 565 mAh/g beschrieben.⁶⁸ Um eine bessere Vergleichbarkeit zu haben, wurden eigene Untersuchungen von MnO -Nanopartikeln ($d = 20\text{-}50\text{ nm}$) durchgeführt. Die Messungen ergaben spezifische Kapazitäten um 400 mAh/g (s. Abbildung 25). Die Synthese und Charakterisierung der MnO -Nanopartikel kann hier nicht weiter erläutert werden, da sich diese Arbeit schwerpunktmäßig mit Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikeln beschäftigt.

Die Ergebnisse, dargestellt im Diagramm in Abbildung 24, zeigen, dass die Mischung aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikeln im ersten Entladezyklus eine spezifische Kapazität von 1000 mAh/g besitzt. Ab dem zweiten Zyklus liegt die spezifische Kapazität bei 500 mAh/g und fällt in den folgenden Zyklen leicht ab. Dieser irreversible Kapazitätsverlust kann durch den Einsatz der Methode des Tape-castings vermieden werden. Hier wurde eine hohe, stabile spezifische Kapazität von 811 mAh/g erhalten.

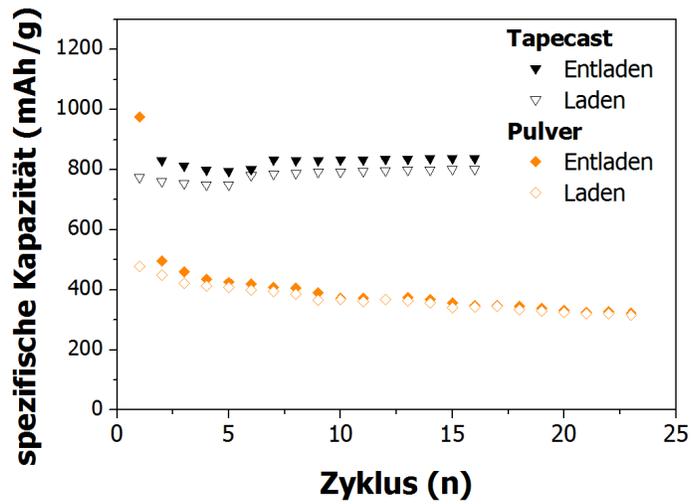


Abbildung 24: Batterietest der $MnN_{0,43}/MnO$ -Nanopartikel in Kohlenstoff: Nach dem Tape casting können stabile Kapazitäten erhalten werden

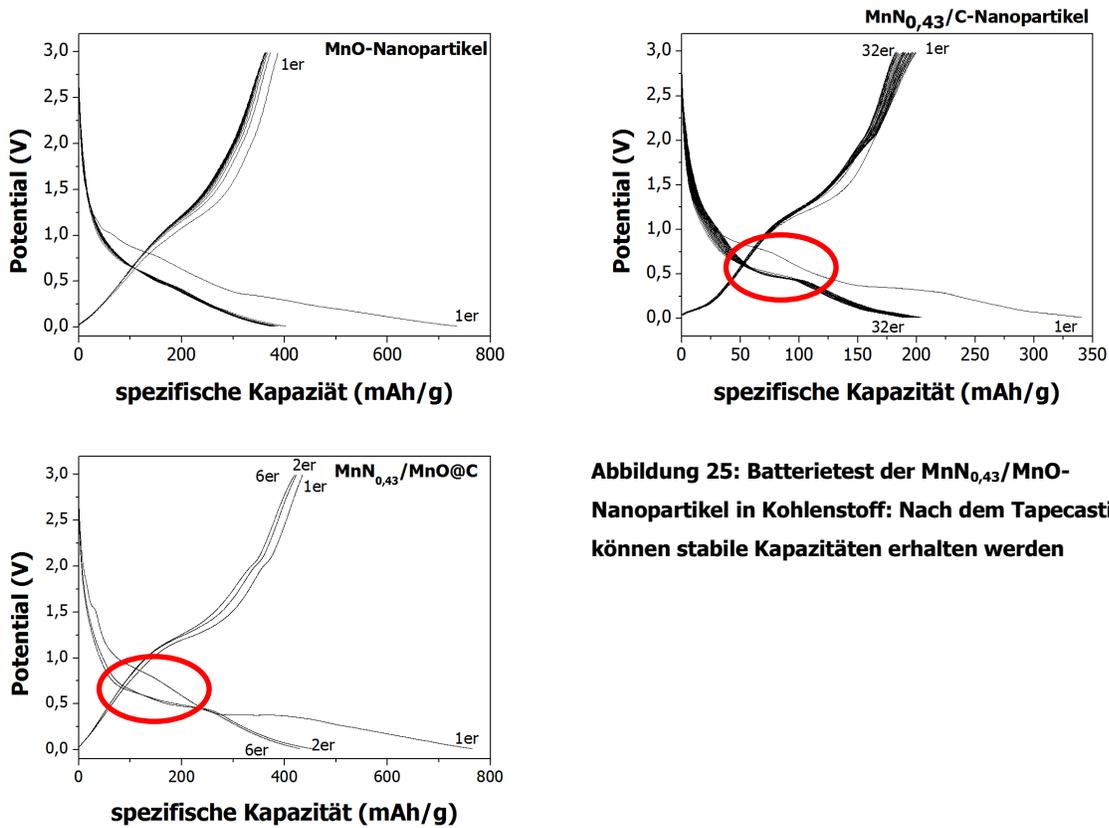


Abbildung 25: Batterietest der $MnN_{0,43}/MnO$ -Nanopartikel in Kohlenstoff: Nach dem Tape casting können stabile Kapazitäten erhalten werden

Um sicher zu gehen, dass die gemessene spezifische Kapazität der $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikel auf der Kombination der beiden Phasen $\text{MnN}_{0,43}$ und MnO beruht, wurden die Kapazitätsprofile der einzelnen Materialien und die der $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikel erstellt (s. Abbildung 25). Während das Profil der MnO -Nanopartikel einen nahezu exponentiellen Abfall des Potentials während des Entladevorgangs zeigt, weist der Potentialabfall bei den $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln ein Plateau auf. Das Kapazitätsprofil der Mischung aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikeln besitzt ebenfalls ein Plateau ab dem zweiten Zyklus. Dennoch ist eine Steigerung der Kapazität zu erkennen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass beide Materialien zu der hohen spezifischen Kapazität beitragen.

Für einen Test des Films muss eine andere Methode gewählt werden, da Fluor aus dem verwendeten LiPF_6 den Siliziumträger zersetzen würde.

4.1.2. Ergebnisse der $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Nanopartikelsynthese

Die Harnstoff-Glas-Route wird üblicherweise für die Synthese von Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikeln eingesetzt. Darüber hinaus soll hier die Synthese eines Silikats, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, das ein potentielles Kathodenmaterial darstellt, vorgestellt werden. Damit wird die breite Anwendbarkeit dieser Synthesemethode demonstriert.

Die Synthese des Materials erfolgte über eine Variation der Harnstoff-Glas-Route. Dafür wurde zunächst SiO_2 -Nanopartikel (Cab-osil[®] M-5) in Methanol unter Ultraschall 30 min dispergiert. Zu der Dispersion wurden Mangan(II)acetat-Tetrahydrat und Lithiumacetat-Dihydrat in einem Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Mn}:\text{Li} = 1:1:2$ gegeben. Wie bereits beschrieben, bilden Mangansalze mit Guanidinderivaten Komplexe, die bei der Harnstoff-Glas-Route die Entstehung von homogenen Nanopartikeln begünstigen. Daher wurde anschließend Guanidinacetat (GAc) im molaren Verhältnis GAc/Mn von 2 hinzugegeben. Diese Mischung ergab eine dunkelorange-farbene Dispersion, die in diesem Falle aufgrund der SiO_2 -Partikel stabil war. Die Stabilisierung entsteht durch die Bildung des Mangan-Guanidinacetat-Komplexes auf der Oberfläche der SiO_2 -

Partikel.⁶⁹ Die Dispersion wurde unter den bekannten Bedingungen kalziniert und anschließend analysiert.

Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 26) zeigt die Reflexe von $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (ICDD 04-014-1657). Es ist außerdem eine zweite Phase zu erkennen, die als $\text{MnN}_{0,43}$ (ICDD 04-007-2621) identifiziert wurde.

Zur Untersuchung der Partikelgröße wurden SEM-Aufnahmen gemacht (s. Abbildung 27 c), die eine homogene Nanostruktur zeigen. Aufgrund der erkennbaren hohen Oberfläche wurde eine Sorptionsmessung vorgenommen, die eine Oberfläche von $42,84 \text{ m}^2/\text{g}$ ergab.

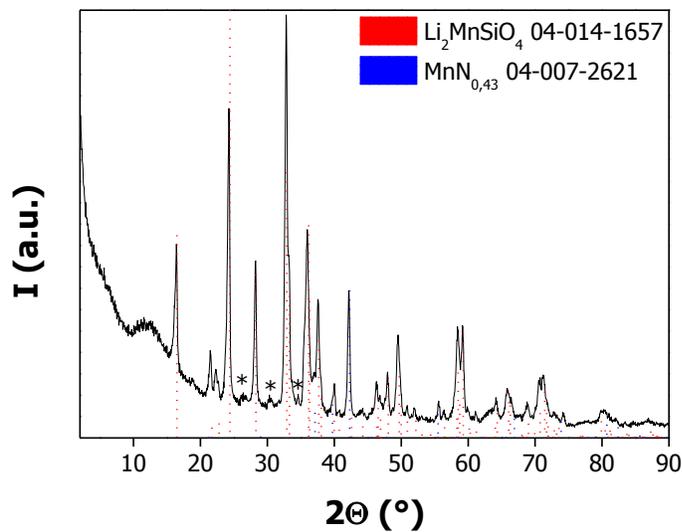


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; außer $\text{MnN}_{0,43}$ als Nebenphase konnten drei weitere Reflexe (*) nicht zugeordnet werden.

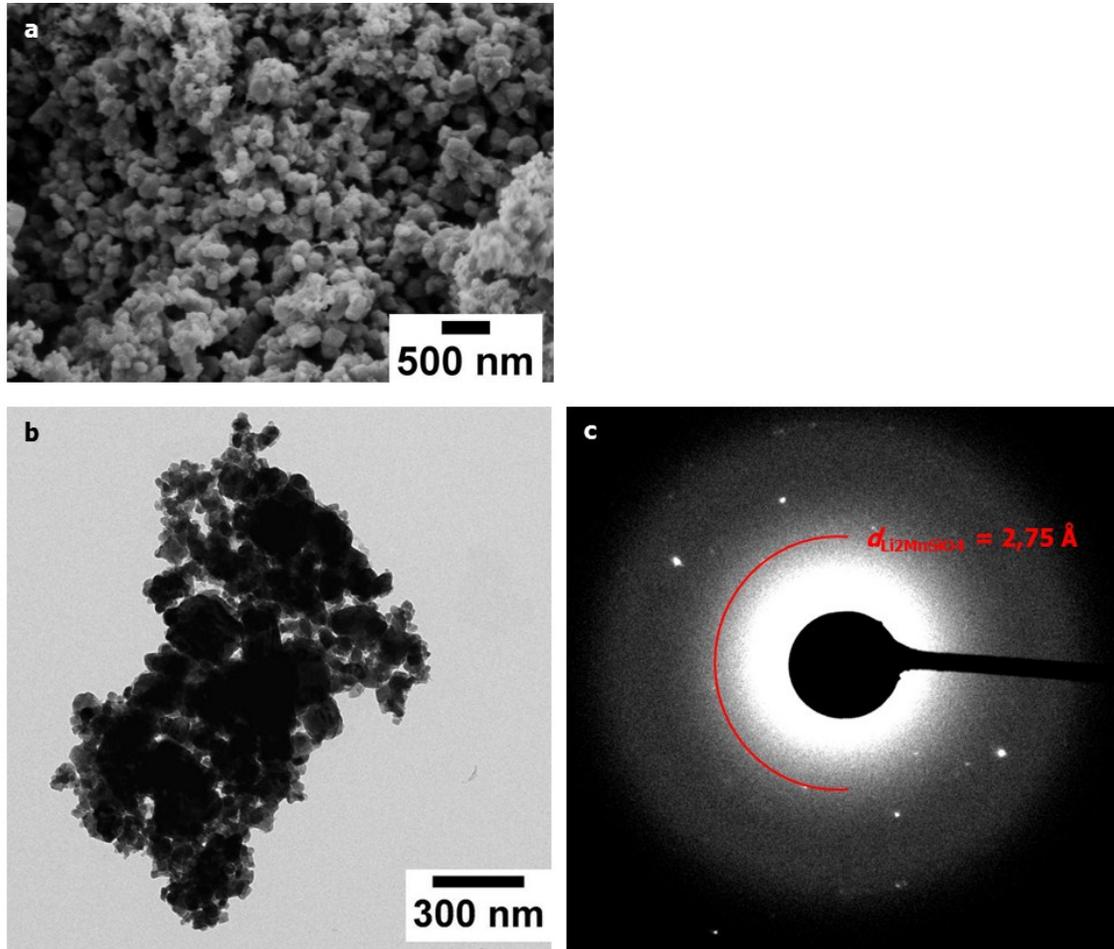


Abbildung 27: (a) SEM-Aufnahme der homogenen Morphologie der $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Nanopartikel und (b) TEM-Aufnahme mit (c) zugehörigem SAED

Die Untersuchung mithilfe der TEM (Abbildung 27 b) zeigt einen großen Anteil an sphärischen Nanopartikeln. Die Auswertung des zugehörigen SAED-Diffraktogramms (SAED - selected area electron diffraction) zeigt Reflexe für mehrere Verbindungen. Neben den sphärischen Partikeln sind auch agglomerierte Partikel in einer Kohlenstoffmatrix vorhanden. Diese sind kristallin, deren Kristallschichtabstände im SAED können $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ zugeordnet werden ($d_{\text{exp}} = 2,75 \text{ \AA}$ entspricht $d_{011} = 2,73 \text{ \AA}$ ICDD 00-055-0704). Die Zuordnung der übrigen Reflexe kann nicht genau erfolgen. Zur Analyse der elektrochemischen Eigenschaften wurden $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Nanopartikel als Kathodenmaterial für Li-Batterien getestet (s. Abbildung 28). Die Messungen zeigen, dass das Material im ersten Zyklus eine spezifische Kapazität von 72 mAh/g hat. Die

spezifische Kapazität nimmt nach dem ersten Zyklus ab und stabilisiert sich bei 25 mAh/g. Die Partikel sind stabil, deren erzielte spezifische Kapazität liegt weit unter der theoretischen (333 mAh/g) und der aus der Literatur (106 bis 126 mAh/g)⁷⁰ bekannten. Es wurde lediglich eine niedrige Kapazität erreicht, weil die Probe zum größten Teil aus dem Isolator SiO₂ besteht, wie durch ICP-Analyse ermittelt wurde (Si 51 %).

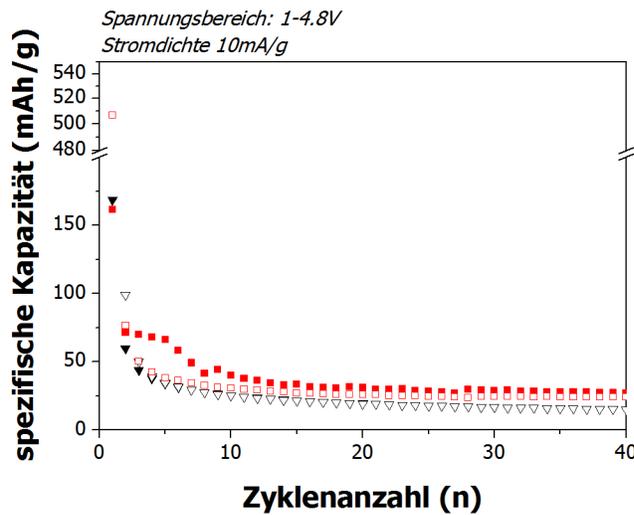


Abbildung 28: Batterietest von Li₂MnSiO₄-Nanopartikeln: Die geringe spezifische Kapazität wird wegen des Überschusses an SiO₂ erhalten

Der nach der Reaktion bestehende Überschuss an SiO₂ entsteht vermutlich aus nicht umgesetzten SiO₂-Nanopartikeln der Ausgangsdispersion. Daher müsste ein Weg für eine bessere Dispersion gefunden werden, um die vollständige Reaktion der Partikel zu gewährleisten.

4.1.3. Die Synthese von Zr_2ON_2 -Nanopartikeln

Neben der effizienten Speicherung von Energie ist eine Nutzung der Sonnenenergie im Bereich der Photokatalyse beispielsweise für die Wasserspaltung zur Herstellung von Wasserstoff als Energiespeicher (s. Kapitel 2.3) interessant. Bereits in Kapitel 2.3 wurde der Einsatz von Oxinitriden als Halbleitermaterialien für die Photokatalyse erläutert. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Synthese des ternären Halbleiters Zr_2ON_2 vorgestellt. Auch hier ermöglicht es die Harnstoff-Glas-Route, die Synthese die Produkte in Morphologie und Zusammensetzung gezielt zu beeinflussen.

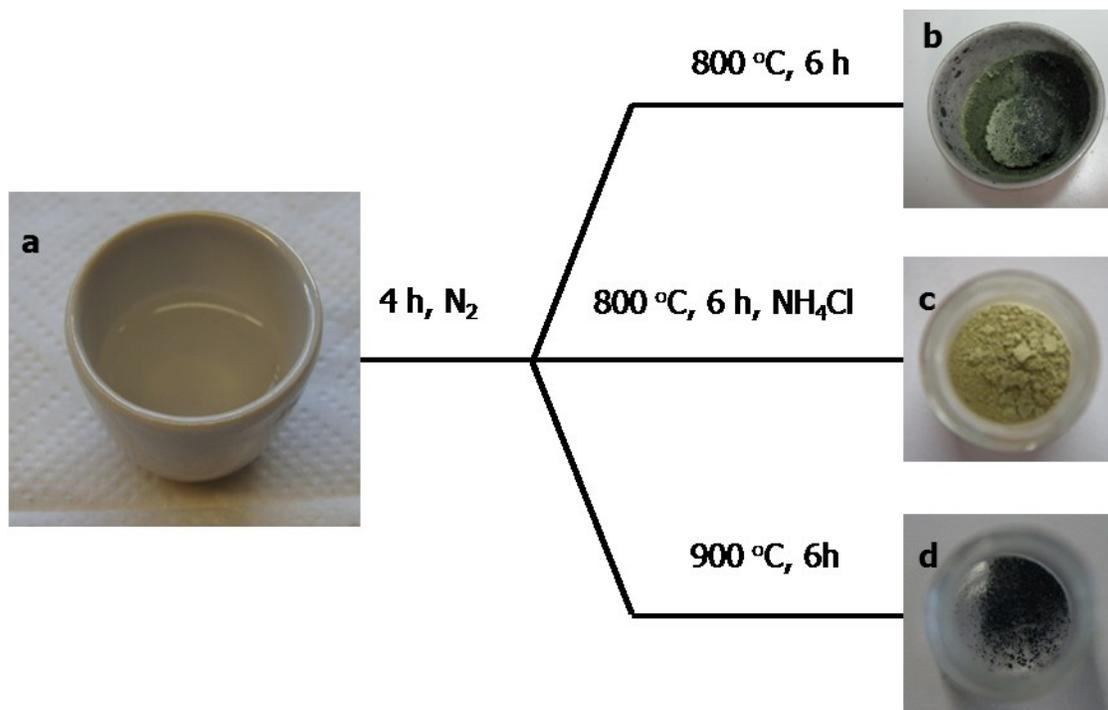


Abbildung 29: Aus der farblosen Lösung des Zirkoniumsalzes mit Urea (a) entsteht entweder (b) eine Mischung aus gelbem und schwarzem (aufgrund von Kohlenstoff) Pulver, das teilweise grünlich erscheint und (c) ein gelbes, kohlenstofffreies Pulver bei 800 °C während des Kalzinierens oder (d) ein schwarz bläulich schimmerndes Pulver bei 900 °C

Die Abbildung 29 zeigt die Möglichkeiten der Synthese, das gewünschte Produkt einzustellen. Aus der farblosen Ausgangslösung kann je nach gewählter Temperatur

entweder ein gelbes, ein kohlenstofffreies oder ein schwarzes Produkt entstehen. Die Details werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

4.1.3.1. Einstellung des N-Gehalts

In diesem Unterkapitel wird die Synthese des Zr_2ON_2 mithilfe der Harnstoff-Glas-Route vorgestellt. Auch hier ergeben sich Möglichkeiten zur Einstellung des gewünschten Produktes durch Änderung der Reaktionsbedingungen wie Harnstoffgehalt oder Reaktionstemperatur.

Die Synthese erfolgte wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Als Zirkoniumquelle wurde zunächst Zirkoniumoxichlorid-Octahydrat verwendet. Die Untersuchung ergab, dass das höchste molare Harnstoff/Metallsalz-Verhältnis bei Verwendung dieses Salzes 10 beträgt. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, deutet dies auf die Bildung eines löslichen Komplexes hin. Daher wurden UV-Vis-Spektren der Zirkoniumsalzlösung und der Lösung aus Zirkoniumsalz und Harnstoff aufgenommen (s. Abbildung 30). Die Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums von 306 zu 272 nm, die auf eine Änderung der elektronischen Übergänge aufgrund der Komplexbildung hindeutet.

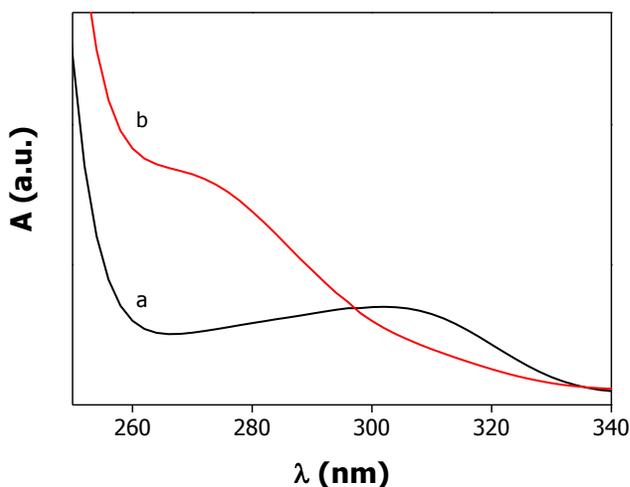


Abbildung 30: UV-Vis-Spektrum der Lösung von Zirkoniumsalz in Methanol mit (b) und ohne (a) Harnstoff. Es ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu erkennen, was auf die Entstehung eines Komplexes hinweist.

Um zu dem gewünschten Produkt zu gelangen, musste die Reaktionszeit auf sechs Stunden verlängert werden, da die Röntgendiffraktometrie auf die Bildung der intermediären Verbindung $Zr_7O_{11}N_2$ bei einer Reaktionszeit von vier Stunden hindeutete. Diese Zwischenstufe reagierte weiter zur gewünschten Verbindung Zr_2ON_2 während einer Reaktionszeit von insgesamt sechs Stunden, was bereits von Mishima et al. bei der Synthese von Bulk- Zr_2ON_2 beschrieben wurde.⁵²

Die thermische Behandlung im Röhrenofen der Firma Carbolite® erfolgte unter einem Stickstoffstrom von mindestens 12 L/min. Nach Beendigung wurde die Probe mit einer Kühlrate von 1,5 K/min herunter gekühlt und erst bei Raumtemperatur dem Luftsauerstoff ausgesetzt, da höhere Abkühlraten zu Oxidation des Produktes geführt hatten. Im Ergebnis blieb das gelb-schwarze Produkt während des Untersuchungszeitraumes unter Luft- und Lichteinwirkung stabil.

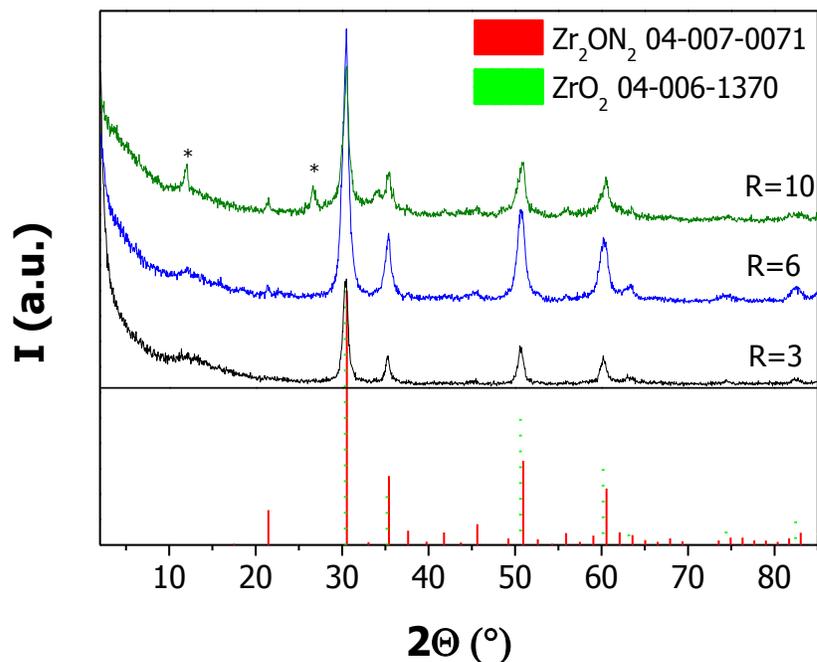


Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm der Produkte von Zirkoniumoxichlorid mit Harnstoff, synthetisiert mit unterschiedlichen molaren Harnstoff/Zirkoniumsalz-Verhältnissen; *Reflexe nicht zuordenbar

Das Metallsalz/Harnstoff-Verhältnis wurde variiert, um die Einflussmöglichkeit auf den N-Gehalt des Produktes zu testen. Die Analyse der Produkt erfolgte mithilfe von

Röntgendiffraktometrie (s. Abbildung 31). Das Diffraktogramm zeigt die Reflexe von kristallinem Zr_2ON_2 (ICDD 04-007-0071). Die Berechnung der Partikelgröße mithilfe der Scherrer-Gleichung ergibt einen Partikeldurchmesser von $d = 13$ nm. Außerdem sind zwei weitere Diffraktogramme von Proben mit anderen Metallsalz/Harnstoff-Verhältnissen ($R = 3$ und $R = 6$) abgebildet.

Die Diffraktogramme zeigen bei Erhöhung des Harnstoffgehaltes eine leichte Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln, was mit der Vergrößerung der Zr_2ON_2 Phase erklärt werden kann. Bei einem molaren Verhältnis von $R = 3$ bildet sich kubisches ZrO_2 , das ebenfalls bei den TEM-Messungen, die im Weiteren beschrieben werden, beobachtet wird. Die Änderung des N-Gehaltes wird ebenfalls durch die Elementaranalyse ($R = 10$: 12 % N; $R = 6$: 11 % N; $R = 3$: 7 % N) bestätigt.

Um detailliertere Informationen über die Morphologie der Materialien, die bei 800 °C synthetisiert wurden, zu gewinnen, wurden HR-TEM-Messungen durchgeführt. Die Abbildung 32 zeigt die HR-TEM-Bilder der Proben ausgehend von unterschiedlichen molaren Metallsalz/Harnstoff-Verhältnissen bei 800 °C. In allen drei Bildern sind Nanopartikel zu erkennen, wobei die Menge des eingesetzten Harnstoffs von (a) nach (c) steigt. Weiterhin ist eine Änderung der Form der Nanopartikel von kubisch ($R = 3$) zu sphärisch ($R = 10$) zu erkennen. Die Größe der Nanopartikel bei $R = 10$ beträgt ca. 8 nm und entspricht in der Größenordnung der berechneten Größe ($d = 13$ nm). Bei dem molaren Harnstoff/Metallsalz-Verhältnis 6 treten beide Formen auf, es handelt sich um eine Mischung beider Phasen. Die Änderung des Harnstoffgehalts in der Ausgangslösung erlaubt also eine Einflussnahme auf die Form und die Zusammensetzung, insbesondere den N-Gehalt, der Nanopartikel. Der Harnstoff kann daher als strukturdirigierendes Reagenz bezeichnet werden. Eine Möglichkeit auf den Kohlenstoffgehalt (kurz C-Gehalt) Einfluss zu nehmen, wird im folgenden Unterkapitel 4.1.3.2.1 gezeigt.¹⁶

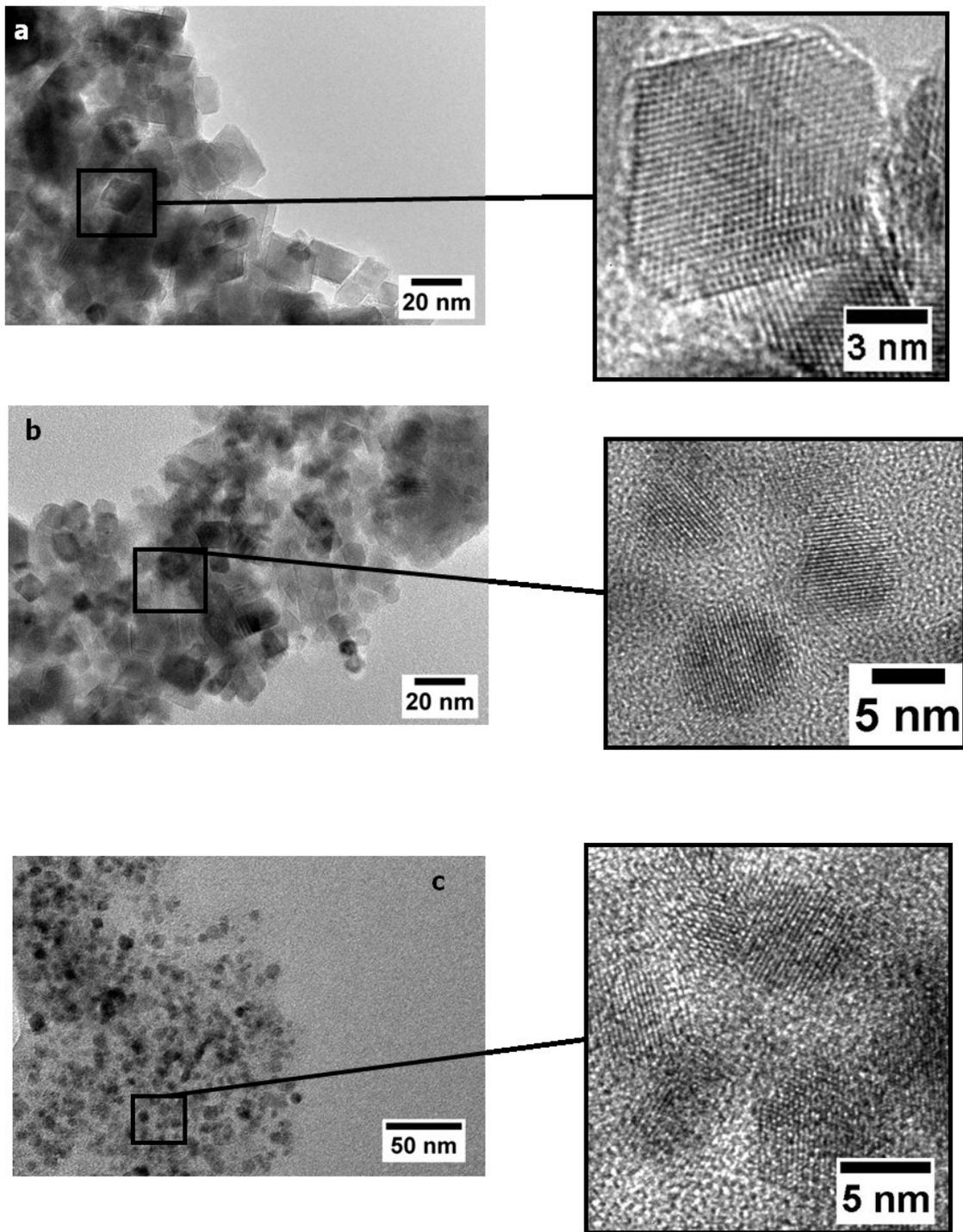


Abbildung 32: HR-TEM der Proben aus $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und verschiedenen Metallsalz/Harnstoff-Verhältnissen: (a) $R = 3$; (b) $R = 6$ und (c) $R = 10$ zeigen die Änderung der Morphologie mit Änderung des Harnstoffanteils

Um den Einfluss des Heizprozesses auf die Zusammensetzung des Produkts zu untersuchen, wurden neben 800 °C auch Temperaturen von 700 °C und 900 °C gewählt. Dabei entstanden, wie erwartet, andere Produkte als bei 800 °C.

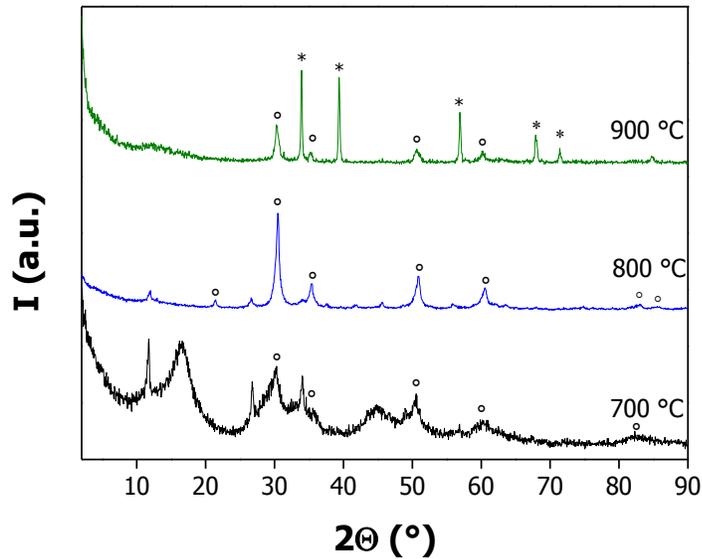


Abbildung 33: Die Erhöhung der Temperatur zeigt im Röntgendiffraktogramm eine Zunahme der Kristallinität und die Veränderung der Produkte: ° Zr_2ON_2 (ICDD 04-007-0071) and * ZrN (ICDD 01-089-5269).

Aus dem Diffraktogramm ist ersichtlich, dass Zr_2ON_2 sich bereits bei 700 °C bildete. Jedoch sind diese Reflexe des Diffraktogramms im Vergleich zu denen bei 800 °C verbreitert. Außerdem ist eine weitere Phase zu beobachten, deren verbreiterte Reflexe nicht zugeordnet werden können und möglicherweise eine Zwischenstufe darstellen. Um die Ursache aufzuklären, wurde eine Thermogravimetrieanalyse (TGA) (s. Abbildung 34) durchgeführt. Die Messung zeigt einen schwachen Abfall der Masse bis 180 °C, der zwischen 180 °C und 250 °C stärker ist. Bis 700 °C ist der Abfall der Masse wieder schwächer und bleibt dann konstant was das Ende der Reaktion bedeutet. Der Verlauf der Reaktion ist typisch für die Synthese von Metallnitriden mithilfe der Harnstoff-Glas-Route.¹⁶

Hierbei werden das Lösungsmittel und Teile des eingesetzten $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bis 250 °C unter Entstehung einer relativ stabilen glasartigen Zwischenstufe abgespalten. Dieses

Glas reagiert bis 700 °C unter Massenverlust zu dem gewünschten kristallinen Produkt, und bei Abspaltung von überschüssigem O, N und C. Eine Erhöhung der Temperatur von 700 °C auf 800 °C verursacht also keine Änderung des Produktes sondern Änderung der Kristallinität.

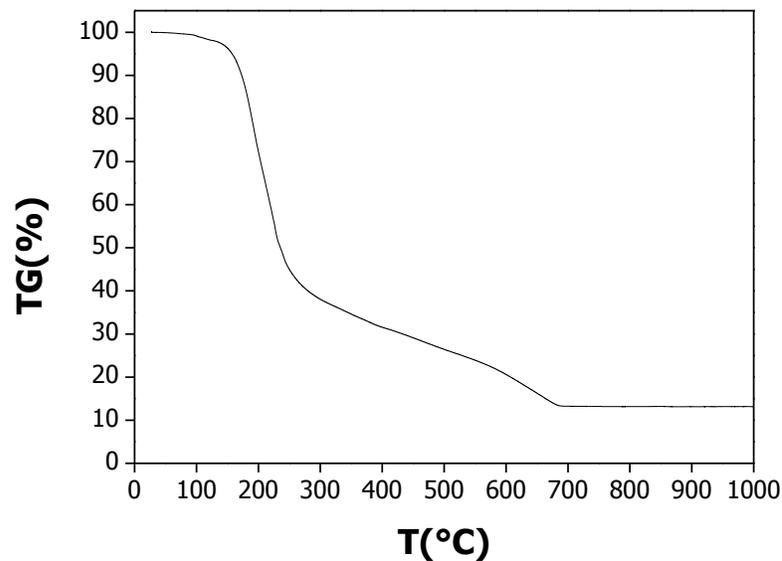


Abbildung 34: Die TGA der Ausgangslösung von $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ + Harnstoff zeigt, dass bei 700 °C die Reaktion abgeschlossen ist

Die TGA weist offenbar keine weiteren Veränderungen der Masse ab 700 °C auf.

Im Gegensatz dazu ergibt die Identifizierung der Probe bei 900 °C mittels Röntgendiffraktometrie bereits die Entstehung von kubischem Zirkoniumnitrid ZrN , was einen tatsächlichen Masseverlust implizieren sollte. Eick et al. zeigten die Synthese von ZrN mittels carbothermaler Reduktion von ZrO_2 bei viel höheren Temperaturen (1500 °C).⁷¹ Die Reflexe des Diffraktogramms (s. Abbildung 33) sind scharfe, definierte Reflexe, die ein hochkristallines Produkt bzw. große Partikel vermuten lassen.

4.1.3.2. Die Rolle der Zirkoniumquelle

Um einen Einfluss des eingesetzten Zirkoniumsalzes auf das gewünschte Produkt und den Kohlenstoffgehalt zu testen, wurde Zirkoniumoxinitrat-Hydrat $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$

anstelle von Zirkoniumoxichlorid-Octahydrat als Zirkoniumquelle verwendet. Bei der Synthese wurden 250 mg Wasser hinzugegeben, um die Löslichkeit des Harnstoffkomplexes zu gewährleisten. Es wurden die Heizbedingungen, wie bereits in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben, gewählt. Nach Beendigung der Heizbehandlung wurde ein leichter Cyanidgeruch festgestellt.

Auch hier entstand ein schwarzes Produkt, das aus zwei Phasen des Zirkoniumoxinitrids, $Zr_7O_{11}N_2$ (ICDD 00-048-1637) und Zr_2ON_2 (ICDD 00-050-1170), bestand. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei $Zr_7O_{11}N_2$ um eine Zwischenstufe, jedoch wurde im Gegensatz zu der Synthese mit $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ keine vollständige Umsetzung zu Zr_2ON_2 bei längeren Reaktionszeiten beobachtet (Diffraktogramm s. Anhang Abbildung 60).

Die HR-TEM-Messungen (s. Abbildung 36), die im nachfolgenden Unterkapitel abgebildet sind, zeigen hochkristalline Nanopartikel in einer Kohlenstoffmatrix. Die hohe Auflösung erlaubt die Berechnung der Gitterabstände ($d_{exp} = 2.954 \text{ \AA}$ $d_{122} = 2.9825 \text{ \AA}$ $Zr_7O_{11}N_2$ ICDD 00-048-1637; $d_{exp} = 2.917 \text{ \AA}$ $d_{222} = 2.925 \text{ \AA}$ Zr_2ON_2 ICDD 00-050-1170). Diese stimmen mit den WAXS-Ergebnissen überein.

Der Vergleich der TEM-Bilder (s. Abbildung 36 a) zeigt, dass die Nanopartikel bei Verwendung von Zirkoniumoxichlorid-Octahydrat auf der Kohlenstoffmatrix aggregieren, während die Nanopartikel bei Verwendung von Zirkoniumoxinitrat-Hydrat vom Kohlenstoff eingeschlossen werden. Im zweiten Fall scheint der Kohlenstoff die Nanopartikel zu stabilisieren und ermöglicht so die Bildung von kristallinen Nanopartikeln. Allerdings verhindert die Hülle die Reaktion von $Zr_7O_{11}N_2$ zu Zr_2ON_2 .

4.1.3.2.1. Der Einfluss von NH_4Cl auf den Kohlenstoffgehalt

Aus den zahlreichen Literaturangaben sind die Eigenschaften der Produkte der Harnstoff-Glas-Route bekannt. Es handelt sich um einstellbare Nanopartikel, die in einer unterschiedlichen Kohlenstoffmatrix eingebettet sind. Einerseits wird eine

unablässige Stabilisierung der Partikel erreicht, andererseits werden durch den Kohlenstoff Anwendungen wie die für die Photokatalyse behindert. Unabhängig von der Zr-Quelle konnten auch in dieser Arbeit typische Produkte entsprechend der Harnstoff-Glas-Route synthetisiert werden. Um die hier vorgestellten Materialien auf ihre erwartete Anwendbarkeit in der Photokatalyse testen zu können, wäre ein kohlenstofffreies Produkt wünschenswert.

Um bei der Synthese die Entstehung von Kohlenstoff zu vermeiden und gelbes Zr_2ON_2 herzustellen, wurde der Zusatz von Ammoniumsalzen überlegt. Vor diesem Hintergrund wurden in unserer Gruppe die Einflüsse verschiedener Additive getestet. So zeigte beispielsweise Gao et al., dass der Zusatz an $CaCO_3$ zu kohlenstofffreiem TaON führte.⁷² Zeitgleich ergaben sich interessante Ergebnisse für das hier vorgestellte Zr_2ON_2 mithilfe von Ammoniumchlorid als Additiv, die im Folgenden vorgestellt werden.

Ammoniumchlorid wurde nur in der geringen Menge von 0,0325 g zu dem bereits beschriebenen Standardansatz gegeben, da bei einem Zusatz ab 0,035 g bereits ZrO_2 entstand. Das NH_4Cl wurde vor der Zugabe von Harnstoff in methanolischer $ZrO(NO_3)_2$ Lösung gelöst. Außerdem wurde auch hier wieder 0,250 g Wasser zugetropft, um die Entstehung des Komplexes zu gewährleisten. Die Ausgangslösung hatte einen pH-Wert von 0. Wiederum wurden wie in Kapitel 4.1.3.1 die Heizbedingung von 4 + 6 h bei 800 °C gewählt.

Die geringe Menge an NH_4Cl als Additiv führt zu einem gelben Pulver (s. Abbildung 29 b), das aufgrund der Farbe auf die Abwesenheit von Kohlenstoff hinweist. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm besteht nur aus den Reflexen von Zr_2ON_2 , ohne einen Reflex von Kohlenstoff bei $2\theta = 26^\circ$ aufzuweisen. Auch die Elementaranalyse zeigt, dass sich kein Kohlenstoff gebildet hat.

Um zu überprüfen, ob die Abwesenheit von Kohlenstoff einen Einfluss auf die Nanostruktur der Probe hat, wurde die Elektronenmikroskopie durchgeführt. Der Vergleich der SEM-Bilder in Abbildung 35 zwischen den Proben mit und ohne NH_4Cl -Zusatz zeigt, dass die homogene Nanostruktur aus sphärischen Nanopartikeln vollständig erhalten bleibt. Die Kohlenstoffmatrix hat also interessanterweise keinen

direkten Einfluss auf die Partikelgröße und Morphologie. Offenbar ist der stabilisierende Einfluss der Kohlenstoffschicht im Zr_2ON_2 -System zu vernachlässigen. Die Verwendung von NH_4Cl als Additiv kann als vielversprechender Ansatz verstanden werden, um auch andere aus der Literatur bekannte Produkte der Harnstoff-Glas-Route photochemischen Anwendungen zugänglich zu machen.

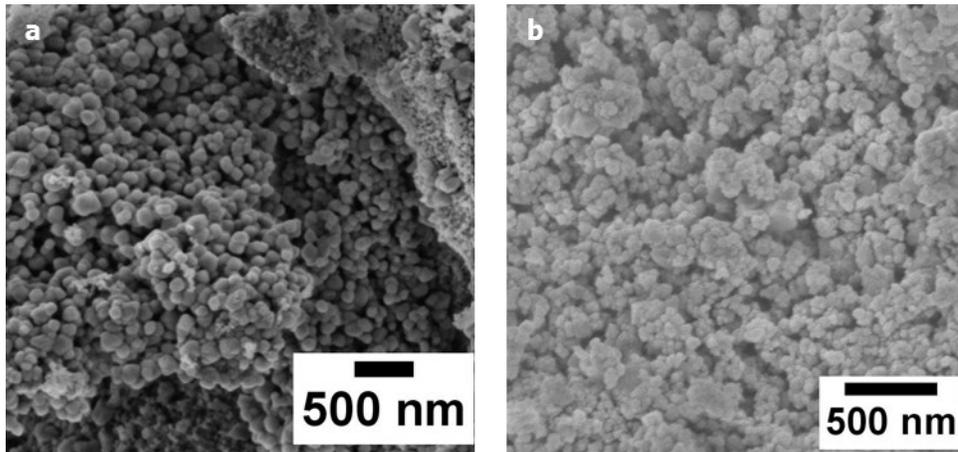


Abbildung 35: SEM Bild von Zr_2ON_2 synthetisiert mit (a) $ZrO(NO_3)_2$ und (b) $ZrO(NO_3)_2$ und NH_4Cl als Additiv: Die homogene Nanostruktur bleibt auch bei Abwesenheit von Kohlenstoff erhalten

Für detaillierte Studien wurden HR-TEM-Messungen durchgeführt. In Abbildung 36 sind Nanokristalle mit einer Größe von 10 nm zu sehen, deren Kristallgitter deutlich erkennbar sind. In der zugehörigen SAED-Aufnahme ist neben dem Vorhandensein von Zr_2ON_2 auch die Anwesenheit einer geringen Menge an ZrO_2 zu erkennen. Eine eindeutige Zuordnung der Kristallgitterabstände zu Zr_2ON_2 bzw. ZrO_2 ist nicht möglich. Allerdings zeigen die SAED-Messungen, dass der Messfehler für ZrO_2 größer ist als für Zr_2ON_2 . ZrO_2 wird auch mithilfe der EELS- und EDX-Messungen (s. Anhang Abbildung 61) aufgrund des Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnisses beobachtet. Zu vermuten ist, dass das ZrO_2 bei der thermischen Behandlung zurück bleibt, da die Bildung der Zr_2ON_2 -Nanopartikeln über die Zwischenstufe des ZrO_2 läuft. Details über den vermuteten Reaktionsmechanismus sind in dem Kapitel 4.1.3.2.2 beschrieben.

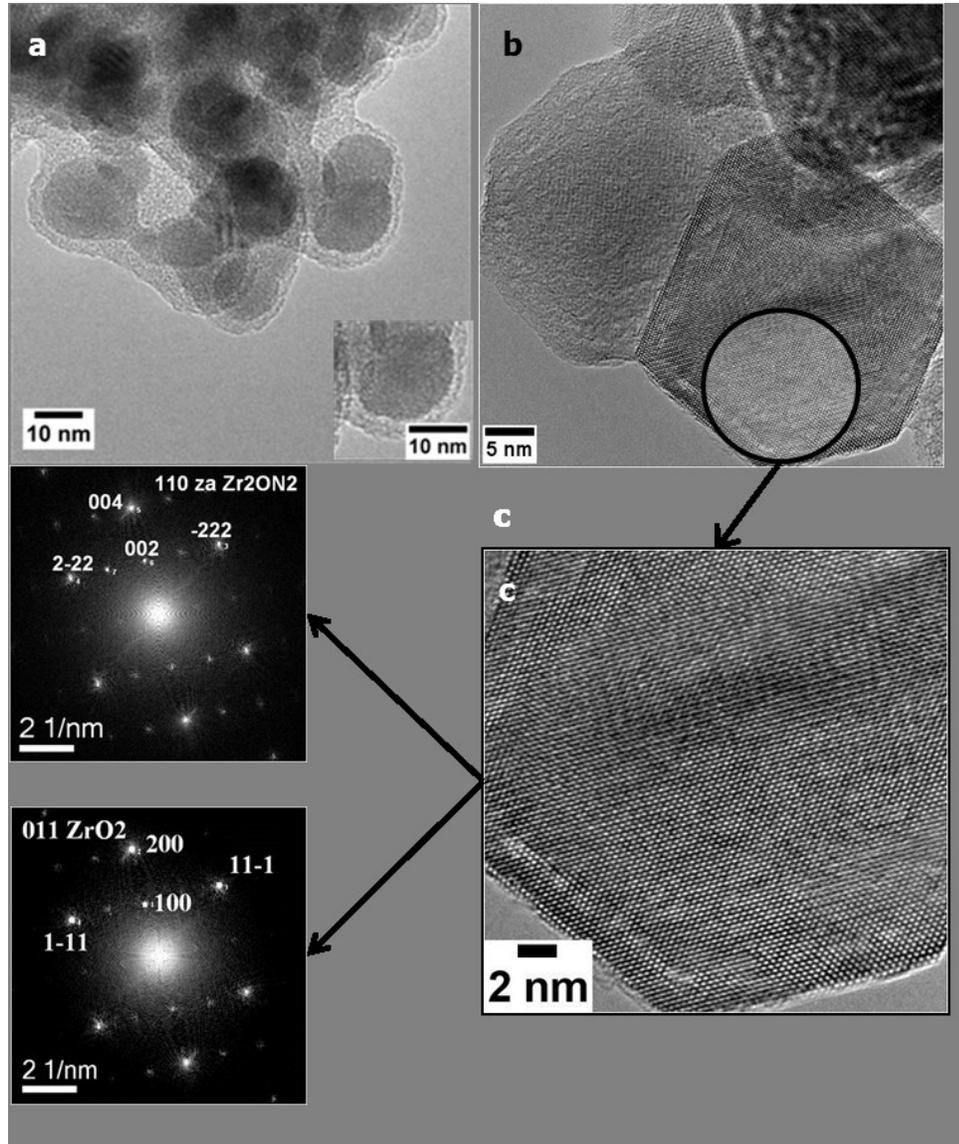


Abbildung 36: HR-TEM der Produkte (a) aus einem Gemisch von Zr_2ON_2 / $Zr_7O_{11}N_2$ -Nanopartikeln umhüllt von Kohlenstoff; (b) aus kohlenstofffreien, hochkristallinen Zr_2ON_2 -Nanopartikeln. Bild (c) zeigt eine Vergrößerung des Bildes (b) und deren zugehörigen SAED. Diese zeigen Reflexe, die möglicherweise auf eine zweite Phase aus ZrO_2 schließen lassen, weil ein eindeutige Zuordnung der Kristallgitterabstände zu Zr_2ON_2 bzw. ZrO_2 ist nicht möglich.

Zur Untersuchung der spezifischen Oberflächengröße der Zr_2ON_2 -Nanopartikel wurde eine N_2 -Sorptionmessung durchgeführt, die eine Oberfläche von $28,95 \text{ m}^2/\text{g}$ für reine Zr_2ON_2 -Nanopartikel ergab. Dies ist im Vergleich zur Literatur ($2,2 \text{ m}^2/\text{g}$) eine signifikante Oberflächenvergrößerung. Da die spezifische Oberfläche ein Kriterium für die Heterogenkatalyse ist und Vorteile für katalytische Anwendungen bringt, findet

diese bereits bei Bulk-Material Anwendung. Daher sind Photokatalysetests an diesem Nanomaterial sehr viel versprechend.⁵²

Für die Berechnung der dafür relevanten Bandlücke wurde die UV-Vis Reflexionsspektroskopie (s. Abbildung 37) durchgeführt. Das Spektrum zeigt ein Plateau zwischen 660 und 480 nm und steigt dann steil an. Das Plateau im sichtbaren Bereich erklärt die gelbe Farbe der Probe. Eine einfache Berechnung der Bandlücke aus dem UV-Vis Reflexionsspektrum zeigten Lopez et al., die diese Berechnung durch Extrapolation der Geradengleichung ($y = m \cdot x + b$) des linearen Bereiches der Kurve bis zu deren Schnittpunkt mit dem horizontalen Bereich der Kurve durchführten.⁷³ Nach diesem Verfahren kann die Bandlücke der Zr_2ON_2 -Nanopartikel hier mit einer Größe von $E_g = 2,61$ eV berechnet werden:

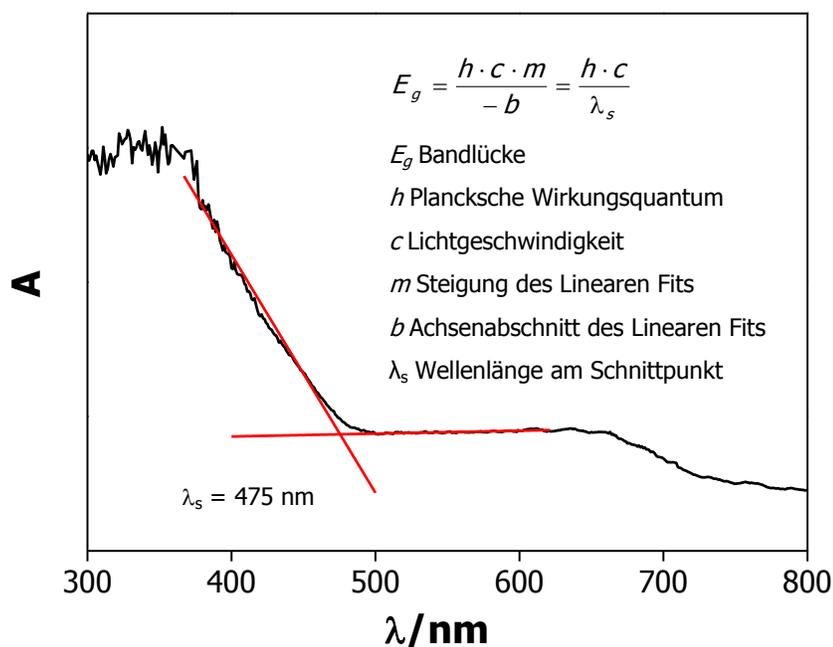


Abbildung 37: UV-Vis Spektrum von Zr_2ON_2 und Darstellung der Berechnung der Bandlücke

Dieser Wert entspricht dem von Mishima et al. berichteten ($E_g = 2,6$ eV) für das Bulk- Zr_2ON_2 .⁵² Da die Bandlücke im charakteristischen Bereich zwischen 1,5 eV und 4 eV

liegt, handelt es sich bei Zr_2ON_2 -Nanopartikeln um einen elektrischen Halbleiter (vgl. Tabelle 1).

4.1.3.2.2. Untersuchung des Reaktionsmechanismus von Zr_2ON_2

Um eine Vorstellung des Reaktionsverlaufs der Bildung von Zr_2ON_2 zu bekommen, wurde die Ausgangslösung mit UV-Vis-Spektroskopie untersucht und Experimente bei den Temperaturen von 400 und 600 °C durchgeführt. Die entstandenen Zwischenprodukte wurden mithilfe der Röntgendiffraktometrie und FT-IR analysiert. Deren Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt und ein Reaktionsverlauf postuliert.

Wie bereits Kapitel 4.1.3.1 erläutert, beginnt die Reaktion mit der Bildung eines Zirkonium-Harnstoff-Komplexes in der Ausgangslösung, was anhand von UV-Vis-Spektroskopie gezeigt wird.

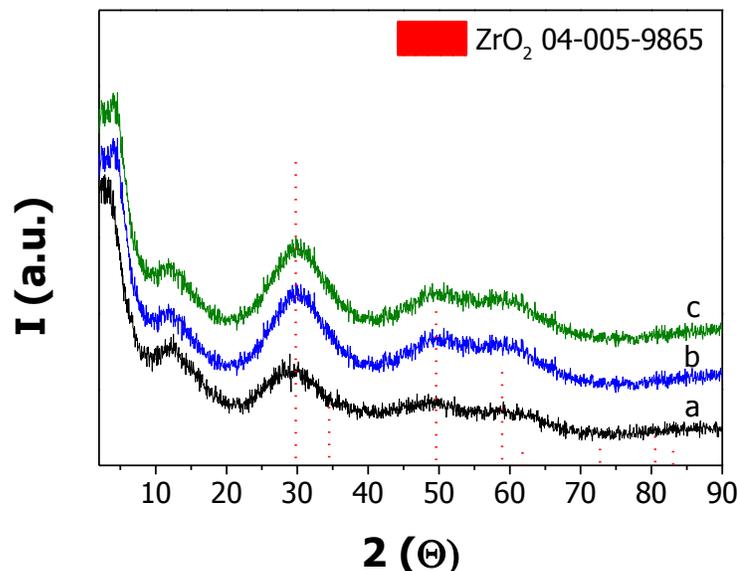


Abbildung 38: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zwischenstufen von (a) $\text{ZrO}(\text{NO})_3 + \text{Ur}$ bei 400 °C; (b) $\text{ZrO}(\text{NO})_3 + \text{Ur} + \text{NH}_4\text{Cl}$ bei 400 °C und (c) $\text{ZrO}(\text{NO})_3 + \text{Ur} + \text{NH}_4\text{Cl}$ bei 600 °C

Die Ergebnisse der Identifizierung der Zwischenprodukte bei 400 und 600 °C mithilfe von Röntgendiffraktometrie sind in Abbildung 38 zu sehen. Unabhängig von der

Temperatur zeigen die Produkte einen amorphen Reflex und stark verbreiterte Reflexe, die amorphem Kohlenstoff und ZrO_2 (ICDD 04-005-9865) zugeordnet werden können. Die Reflexe der Probe bei 600 °C sind jedoch leicht zu höheren Winkeln verschoben. Bei Proben aus $\text{ZrO}(\text{NO})_3$ und Harnstoff ohne Zusatz von NH_4Cl wird bei 400 °C ebenfalls ein Diffraktogramm von ZrO_2 beobachtet (s. Abbildung 38 a). Auch bei dieser Probe ist eine leichte Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln zu beobachten.

Zwischenprodukte bei 400 °C ohne Zusatz von Ammoniumchlorid können sowohl gelb als auch weiß sein. Bei Verwendung von Ammoniumchlorid ist das gesamte Produkt gelb. Der Zusatz von 0,0325 g Ammoniumchlorid führt, wie bereits erwähnt, zu einem kohlenstofffreien Produkt. Da die Menge an Ammoniumchlorid nicht stöchiometrisch ist, kann Ammoniumchlorid keinen Einfluss auf die Komplexbildung zwischen Zirkoniumnitrathydrat und Harnstoff haben. Shinri et al. beobachteten, dass Verunreinigungen durch Ammoniumchlorid zu N-dotiertem gelbem TiO_2 führten.⁷⁴ Tachikawa et al. zeigten, dass das Dotieren des TiO_2 zu Defekten in der Oberfläche des TiO_2 führte,⁷⁵ was beispielsweise zu einer erhöhten Adsorptionsfähigkeit von Alkoholen und Glykolen auf der Oberfläche von TiO_2 führen kann.⁷⁶

Es wird angenommen, dass der Zusatz von Ammoniumchlorid bei ZrO_2 in der gleichen Weise wirkt und die Nitridierung durch die Entstehung des NH_3 verursacht wird.

Bei 400 °C wurde ein gelbes Zwischenprodukt erhalten, das mit der UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurde (s. Abbildung 39). Der Vergleich zeigt, dass die Probe bei 400 °C eine kleinere Bandlücke ($E_g = 2,99$ eV, Berechnung s. Anhang Abbildung 62) als reines ZrO_2 ($E_g = 5,04$ eV) hat, aber eine größere als reines Zr_2ON_2 ($E_g = 2,61$ eV). Aus diesem Grund könnte es sich um N-dotiertes ZrO_2 handeln, was die Verschiebung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu größeren Winkeln ebenfalls erklären würde.

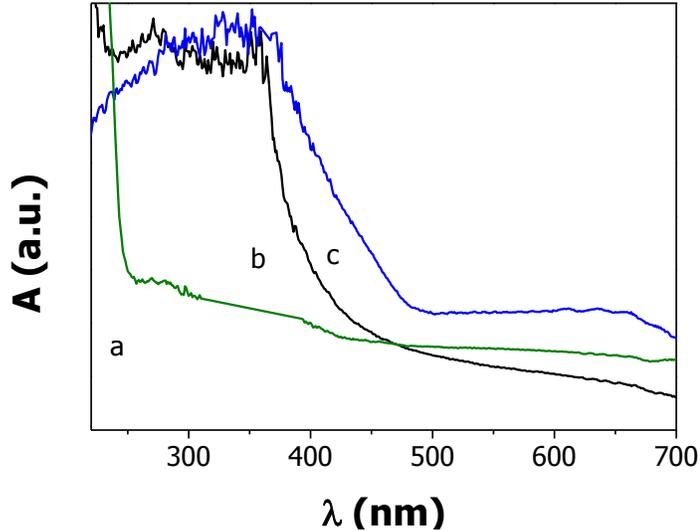


Abbildung 39: UV-Vis-Spektren von (a) ZrO_2 ; (b) dem Zwischenprodukt bei 400 °C und (c) Zr_2ON_2 zeigen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen mit zunehmendem N-Gehalte

In Abbildung 40 sind die FT-IR-Spektren der Zwischenprodukte Zr_2ON_2 bei 400 und 600 °C und des Produktes bei 800 °C zu sehen. Bei 400 °C befinden sich Banden bei 802, 1315, 1419 und 1620 cm^{-1} , die charakteristisch für heterozyklische $C_xN_y(NH_2)_z$ -Verbindungen sind.^{56, 77} Da hier weitere Banden in den jeweiligen Bereichen erkennbar sind, kann keine eindeutige Struktur bestimmt werden. Es handelt sich um eine Mischung unterschiedlicher heterozyklischer $C_xN_y(NH_2)_z$ -Verbindungen. Einen weiteren Hinweis auf $C_xN_y(NH_2)_z$ -Verbindungen gibt die Elementaranalyse der Probe, die einen Gehalt von 8,5 % Kohlenstoff in der Probe zeigt.

Bei 600 °C sind nur noch ein Teil dieser Banden vorhanden, was auf eine teilweise Zersetzung von weniger stabilen heterozyklischen $C_xN_y(NH_2)_z$ -Derivaten hinweist. Die mögliche Zersetzung führte zu einem verringerten Kohlenstoffgehalt von 6,5 %. Außerdem wurde eine breite Bande bei 2020 cm^{-1} beobachtet, die CN-Derivaten zugeordnet werden kann.

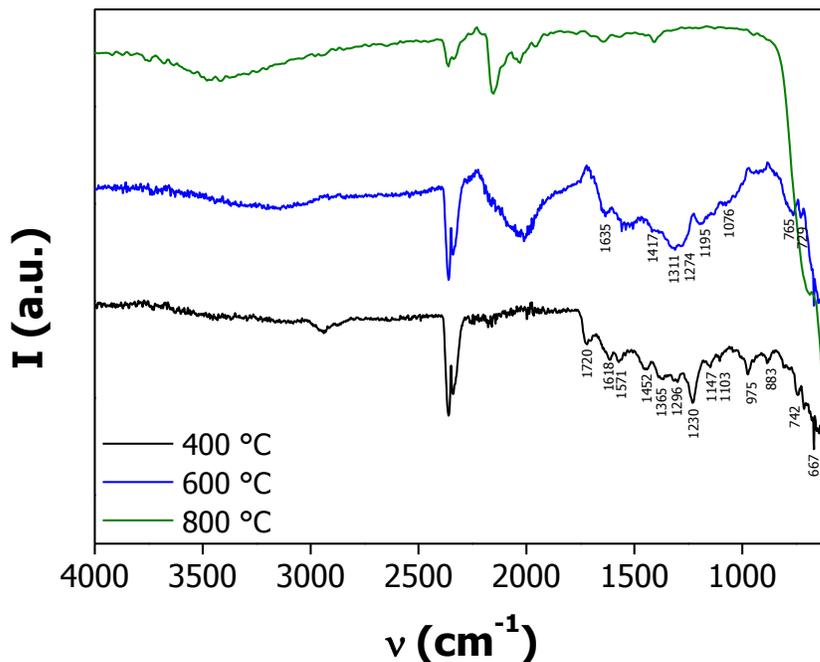


Abbildung 40: FT-IR Spektrum von ZrO_2 mit $\text{C}_x\text{N}_y(\text{NH}_2)_z$ -Verbindungen bei 400 °C und 600 °C und das Produkt Zr_2ON_2 bei 800 °C

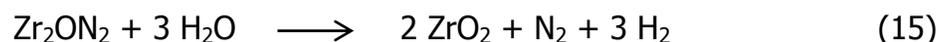
Im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung zersetzten sich die heterozyklischer $\text{C}_x\text{N}_y(\text{NH}_2)_z$ -Verbindungen, die ohne Anwesenheit von Ammoniumchlorid zu amorphem Kohlenstoff und stickstoffhaltigen Gasen, wie Ammoniak oder Stickstoff, reagieren. Einen Einfluss der stickstoffreichen Gase auf die Nitridierung des ZrO_2 ist nicht auszuschließen und könnte beispielsweise durch Isotopenmarkierung nachgewiesen werden.

Bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid tragen die $\text{C}_x\text{N}_y(\text{NH}_2)_z$ -Polymere vermutlich zur weiteren Nitridierung des N-dotierten ZrO_2 bei. Weiterhin weist der vollständige Verlust an Kohlenstoff darauf hin, dass die Reaktion der CN-Polymere in die Richtung der verdampfbaren Produkte verschoben wird. Dabei könnte der wahrnehmbare Cyanidgeruch auf das Zersetzungsprodukt Dicyanamid hinweisen.

4.1.3.2.3. Untersuchung der Photoaktivität der Zr₂ON₂-Nanopartikel

In diesem Kapitel wird die Photoaktivität der Halbleiter-Zr₂ON₂-Nanopartikel für die Wasserspaltung untersucht. Die benötigte Energie für die Wasserspaltung liegt mit 2,46 eV in der Größenordnung der Größe der Bandlücke der Zr₂ON₂-Nanopartikel, die für eine erfolgreiche Erzeugung von zwei Elektron-Loch-Paaren Voraussetzung ist. Über die photokatalytische Aktivität von Bulk-Zr₂ON₂-Material wurde bereits von Mishima et al. berichtet.⁵² Die signifikant erhöhte spezifische Oberfläche der kohlenstofffreien Zr₂ON₂-Nanopartikel verspricht eine hohe katalytische Aktivität. Die Wasserspaltung wurde unter Lichteinwirkung (>420 nm) durchgeführt. Es wurden 0,5 g Zr₂ON₂ als Katalysator und Platin (1 Gew.%) als Cokatalysator eingesetzt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 41 dargestellt. Das Diagramm zeigt die Entstehung von Wasserstoff, es entstanden durchschnittlich 2,5 µmol/h Wasserstoff. Außerdem, wie aus dem Diagramm ersichtlich, waren zusätzlich signifikante Mengen an gasförmigem Stickstoff zu beobachten. Die Auswertung des Diagramms zeigt eine N₂-Entstehung von durchschnittliche 0,8 µmol/h. Offenbar entstehen Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig und in einem stöchiometrischen Verhältnis von H₂ : N₂ = 3,3 : 1. Dies ist ein starkes Indiz für die Zersetzung des Katalysators. Die Stöchiometrie der Gaszersetzung deutet auf eine Zersetzung nach folgender Reaktionsgleichung hin:



Da die Oxidation von Zr₂ON₂ zu ZrO₂ in Wasser für Bulk-Zr₂ON₂ nicht beobachtet wurde, scheint die hohe Oberflächenenergie der Nanopartikel die Reaktivität stark zu erhöhen. Die verringerte Stabilität von Nanomaterialien gegenüber Bulk-Materialien ist hinlänglich bekannt und zeigt sich beispielsweise in den signifikant erniedrigten Schmelzpunkten von Metallen mit sinkenden Partikeldurchmessern.⁷

Eine andere Ursache für die Zersetzung des Katalysators könnte die Anwesenheit von ZrO₂ innerhalb der Zr₂ON₂-Nanopartikel sein. Das ZrO₂ verursacht möglicherweise

Defekte in der Kristallstruktur, diese führen zu einer erhöhten Reaktivität und zeigen deshalb eine geringere Stabilität gegenüber Wasser im Vergleich zu Bulk-Zr₂ON₂.

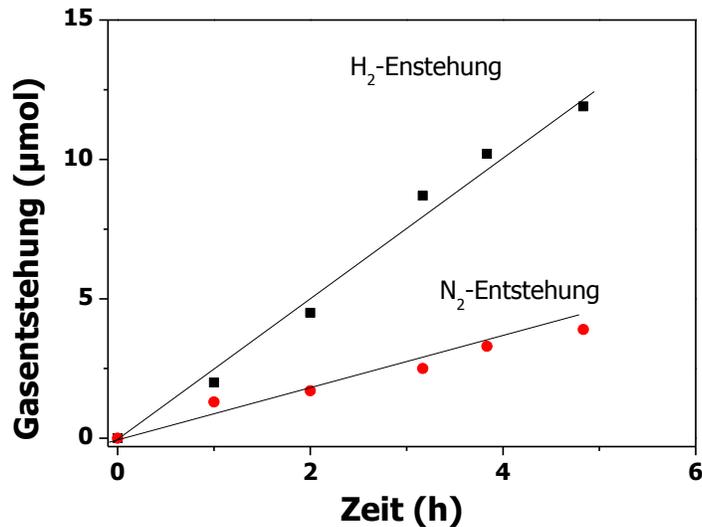
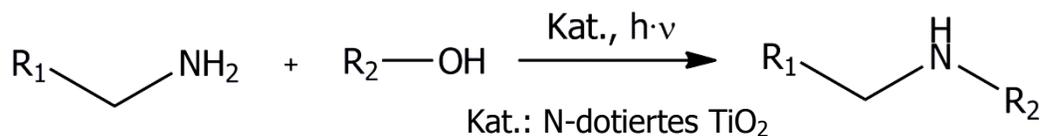


Abbildung 41: Photokatalytische Wasserspaltung mithilfe von Zr₂ON₂-Nanopartikeln

Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit der photokatalytischen Aktivität der Zr₂ON₂-Nanopartikel, wäre z.B. die Reduktion von primären Aminen mit Alkoholen zu sekundären Aminen:⁷⁸



Dabei sollten höhere Alkohole verwendet werden, da erste Versuche gezeigt haben, dass der Zr₂ON₂-Katalysator ebenfalls in Methanol und Ethanol oxidiert wird. Das ist auf die oben genannten Gründe zurück zu führen. Stabil ist der Katalysator jedoch in 2-Propanol.

4.1.4. Die Synthese von Aluminiumnitridnanopartikeln

Wie in der Einleitung erwähnt, hat das System Al-N aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung in der Halbleitertechnologie, insbesondere in der Kombination mit Gallium oder Mangan als Material für Leuchtdioden. In unserer Gruppe wurde bereits die Synthese von Galliumnitridnanopartikeln mithilfe der Harnstoff-Glas-Route untersucht. Die Verbindung von Aluminiumnitridnanopartikeln mit Galliumnitridnanopartikeln, oder mit Mangannitridnanopartikeln, kann aus zeitlichen Gründen hier nicht mehr vorgestellt werden, ist jedoch für ein zukünftiges Projekt interessant. Da es sich bei Aluminium um ein stark oxophiles Element handelt, ist die Synthese des Nitrids eine große Herausforderung und wird hier erfolgreich mithilfe der Harnstoff-Glas-Route erläutert. Dabei kann bei Änderung der Temperatur zwischen einer amorphen Matrix und agglomerierten Nanopartikeln gewählt werden.

Für die Synthese von Aluminiumnitrid mithilfe der Harnstoff-Glas-Route wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von Aluminiumchlorid-Hexahydrat $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die doppelte Menge an Methanol eingesetzt. Das maximale molare Harnstoff/Metallsalz-Verhältnis ist 5, bei diesem Verhältnis ist der Aluminium-Harnstoff-Komplex noch in Methanol löslich, sonst fällt ein Feststoff aus. Die Identifizierung des Feststoffs wurde mithilfe der Röntgendiffraktometrie vorgenommen und ist in Abbildung 42 zu sehen. Der Vergleich mit der Datenbank zeigt, dass es sich um Ammoniumureachlorid (ICDD 00-043-0713) handelt. Eine weitere Phase ist nicht zu beobachten.

Die Synthese der Partikel unter Standardbedingungen führt bei 800 °C zu einem röntgenamorphen Produkt (s. Abbildung 43). Da ein kristallines Produkt erzielt werden sollte, wurde die Reaktionstemperatur auf 900 °C erhöht. Die Identifizierung mithilfe der Röntgendiffraktometrie (s. Abbildung 43) zeigt, dass bei 900 °C Aluminiumnitrid (ICDD 00-025-1133) entstand. Weitere Reflexe, die möglicherweise von einer zweiten Phase bestehend aus Aluminiumoxinitrid $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ stammen, wurden beobachtet. Die breiten Reflexe beider Phasen geben einen Hinweis auf die

Anwesenheit von Nanopartikeln. Die Berechnung der Größe der AlN-Partikel mithilfe der Scherrer-Gleichung ergibt $d = 13,7 \text{ nm}$.

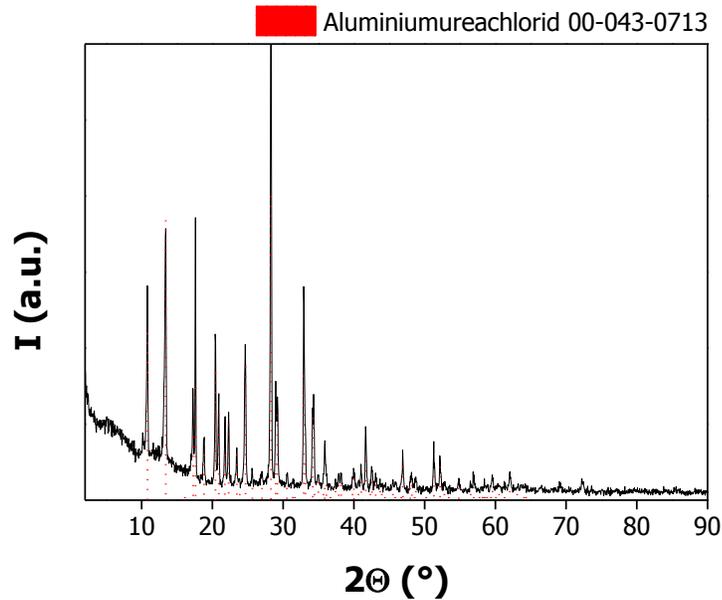


Abbildung 42: Röntgendiffraktogramm des Aluminium-Harnstoff-Komplexes (Ammoniumureachlorid ICDD 00-043-0713)

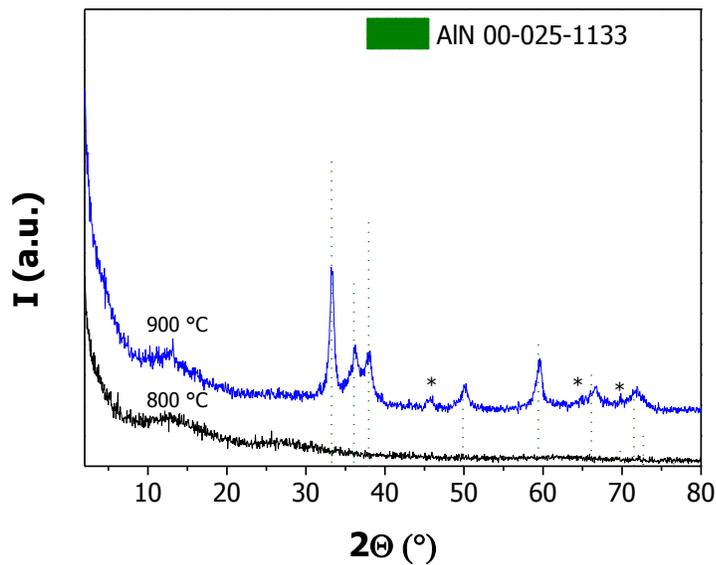


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramm von AlN bei 800 °C und bei 900 °C. Bei 800 °C ist das Produkt amorph und erst bei 900 °C sind Reflexe zu sehen. Die zusätzlichen Reflexe (*) könnten von einem Nebenprodukt bestehend aus $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ stammen

Die Morphologie der Partikel wurde mithilfe der TEM untersucht (s. Abbildung 44 a). Es sind Nanopartikel in eine amorphe Matrix eingeschlossen. Das zugehörige EDX zeigt Peaks für Kupfer, Kohlenstoff und Sauerstoff, sowie für Aluminium und Stickstoff. Die Aluminium- und Stickstoffpeaks können dem AlN zugeordnet werden. Kupfer und Kohlenstoff entstehen, da die Probe auf einem kohlenstoffbeschichteten Gitter vermessen wurde. Die Chlor- und Sauerstoffpeaks sind vermutlich aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Methode gegenüber Verunreinigungen zu sehen. Vorstellbar ist auch, dass das Chlor vom eingesetzten Aluminiumchlorid stammt, das nicht vollständig abgespalten wurde. Da im Röntgendiffraktogramm der Probe, synthetisiert bei 900 °C, Aluminiumoxinitrid beobachtet wurde, könnte daher der Sauerstoff aus dem Aluminiumoxinitrid stammen. Für die detaillierte Strukturaufklärung wurden HR-TEM-Messungen (s. Abbildung 44 c) vorgenommen. Das HR-TEM-Bild zeigt Nanopartikel mit einer Größe von $d = 19 \text{ nm}$ mit Kristallgitterabständen. Diese können AlN zugeordnet werden ($d_{\text{exp}} = 2,7 \text{ \AA}$ entspricht $d_{100} = 2,69 \text{ \AA}$ ICDD 00-025-1133), was bedeutet, dass die Probe aus kristallinem AlN besteht.

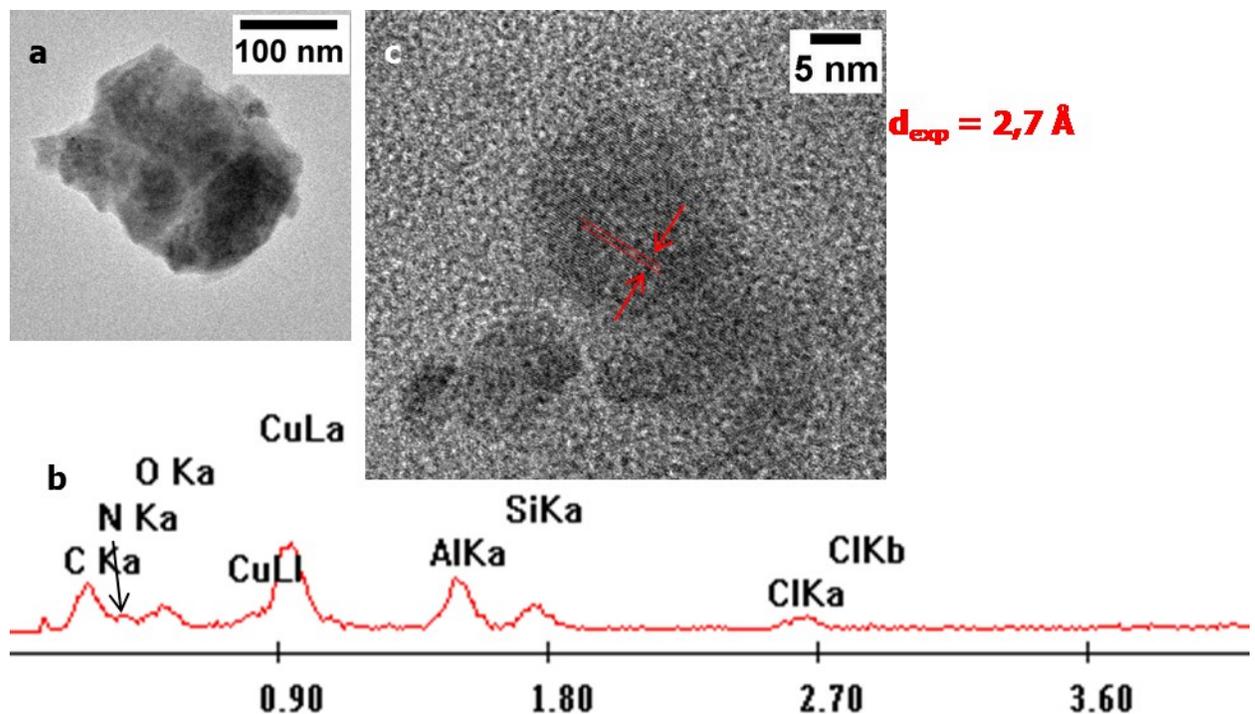


Abbildung 44: (a) TEM-Bild und (b) zugehörige EDX-Messung von AlN bei 800 °C; (c) HR-TEM von AlN bei 800 °C

4.2. Ergebnisse und Diskussion der Solvothermalsynthese (ST)

4.2.1. Mangancarbonatnanopartikel (ST-MnCO₃)

Nach der ausführlichen Beschreibung typischer Festphasensynthesen soll auch noch auf die Ergebnisse der Synthese in der Flüssigphase eingegangen werden. Um ein weiteres Elektrodenmaterial für Batterieanwendung vorzustellen, wurde Mangancarbonat MnCO₃ gewählt. Dessen Synthese wurde bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Sie ist insbesondere deswegen interessant, da durch die Kalzinierung des MnCO₃ ein Gemisch aus MnN_{0,43}/MnO synthetisiert wird, das bereits eine hohe Kapazität und Stabilität als Elektrodenmaterial gezeigt hat (s. Kapitel 4.1.1.4).

Die Solvothermalsynthese ermöglicht die Herstellung von Mangancarbonatnanopartikeln mit einer engen Partikelgrößenverteilung. Mangancarbonat wird hier als Elektrodenmaterial für Lithiumbatterien vorgestellt. Aufgrund seiner vielversprechenden guten Eigenschaften als Elektrodenmaterial wird außerdem die Möglichkeit der Stabilisierung der Partikel durch eine Kohlenstoffbeschichtung beschrieben. Dabei wird vor allem auf den Optimierungsprozess der Kohlenstoffbeschichtung der Partikel eingegangen.

Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse, die für die Optimierung der Synthese wichtig sind. Alle Experimente wurden in Methanol durchgeführt. Um den Einfluss auf das Produkt zu untersuchen, wurden verschiedene Mangansalze als Mn-Quelle eingesetzt. Die Tabelle zeigt die erhaltenen Produkte vor und nach dem Kalzinieren der Proben. Die ausführlichen Ergebnisse werden diskutiert.

Exemplarisch ist das Röntgendiffraktogramm der Probe ST-MnU, das in Abbildung 45 gezeigt wird. Die Reflexe können MnCO₃ (ICDD 00-007-0268) eindeutig zugeordnet werden, wobei deren Verbreiterung auf Partikel im Nanometerbereich hindeutet.

Tabelle 5: Übersicht der im Autoklaven in Methanol bei 200 °C hergestellten Proben und die verwendeten N/C-Quellen sowie der aus den Röntgendiffraktogrammen entnommenen Produktzusammensetzungen

Proben-bezeichnung	N/C-Quelle	Thermische Behandlung	Produkt nach WAXS	S _A (m ² /g)	C%	N%
ST-MnU	Harnstoff	20 h bei 200 °C	MnCO ₃	53,9	11,6	1,6
ST-MnU+1G	Harnstoff	20 h bei 200 °C	MnCO ₃	n.m.	27,5	7
ST-MnU+0,5G	Harnstoff	20 h bei 200 °C	MnCO ₃	n.m.	19,5	4,9
ST-MnU+0,1G	Harnstoff	20 h bei 200 °C	MnCO ₃	517,4	13,4	2,9
ST-MnUGAr600	Harnstoff	20 h bei 200 °C+ 5 h bei 600 °C unter Ar	MnO, MnNCN	n.m.	n.m.	n.m.
ST-MnUGN ₂ 800	Harnstoff	20 h bei 200 °C+ 5 h bei 800 °C unter N ₂	MnO, MnN _{0,43}	n.m.	3,3	0,4
ST-MnGAc1d	Guanidinacetat	20 h bei 200 °C	MnO, MnCO ₃	n.m.	15,2	1,2
ST-MnGAc2d	Guanidinacetat	40 h bei 200 °C 40 h bei 200 °C+	MnCO ₃	n.m.	11,8	0,8
ST-MnGAc2dN2600	Guanidinacetat	5 h bei 600 °C unter N ₂	MnNCN, MnO	40,2		
ST-MnGAc+0,1G	Guanidinacetat	40 h bei 200 °C	MnCO ₃	30,3	15,7	3,0
ST-MnGB	2-Guandinbenzimidazol	40 h bei 200 °C	MnCO ₃	n.m.	11	1,6

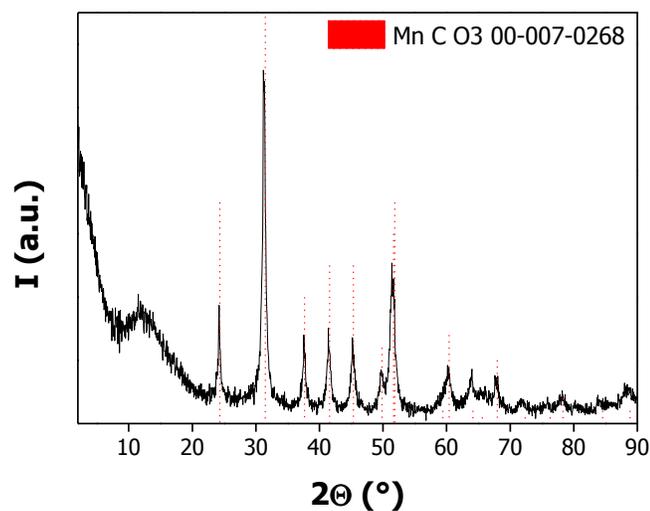


Abbildung 45: Röntgendiffraktogramm der Probe HT-MnU, deren Reflexe MnCO₃ zugeordnet werden können

Für die Analyse der Morphologie der Nanopartikel wurden SEM-Messungen (s. Abbildung 46) durchgeführt. Das ausgewählte Bild zeigt eine schuppenartige Blütenstruktur, die zu sphärischen Überstrukturen agglomeriert sind. Sie besitzen trotz der Agglomeration dank der Schuppenstruktur eine spezifische Oberfläche von 53,9 m²/g.

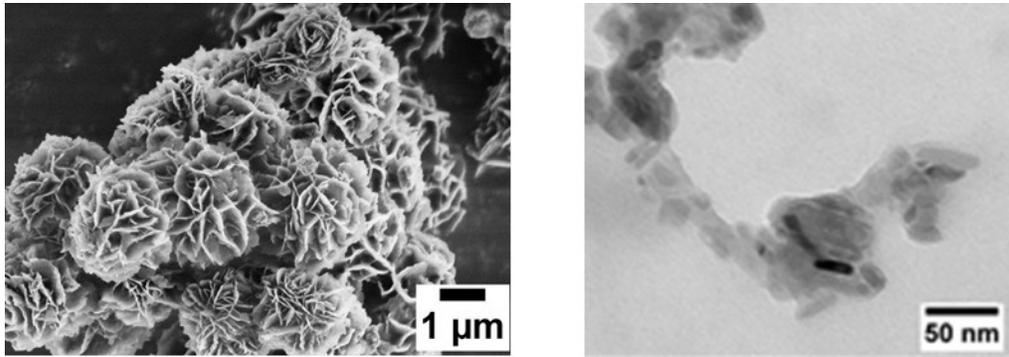


Abbildung 46: Links: Die SEM-Aufnahme zeigt eine blütenartige Nanostruktur der Probe HT-MnU, synthetisiert mithilfe der Solvothermalsynthese; Rechts: TEM-Aufnahme der MnCO₃-Nanostäbchen

Um zu untersuchen, welche Partikelmorphologie die Überstruktur bildet, wurden TEM-Aufnahmen gefertigt. Das TEM-Bild in Abbildung 46 zeigt Nanostäbchen, die teilweise agglomeriert sind. Für deren Identifizierung wurde die SAED durchgeführt (s. Abbildung 47). Das Diffraktogramm zeigt Reflexe, die aufgrund der ungeordneten Orientierung der Partikel Ringe bilden. Die Ringe zeigen alle Gitterebenen des Mangancarbonats (ICDD 00-007-0268), was auf einen hohen Reinheitsgrad der Probe schließen lässt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass MnCO₃ in verschiedenen Nanopartikelmorphologien vorliegen kann, die beispielsweise als Mikrosphären oder Hohlkörper bekannt sind.^{79, 80} Aragon et al. synthetisierten kubische Mikropartikel.⁸¹ In der vorgelegten Arbeit konnte eine neue Morphologie im Nanometerbereich in Form von Nanostäbchen synthetisiert werden, die eine hohe Homogenität aufzeigt.

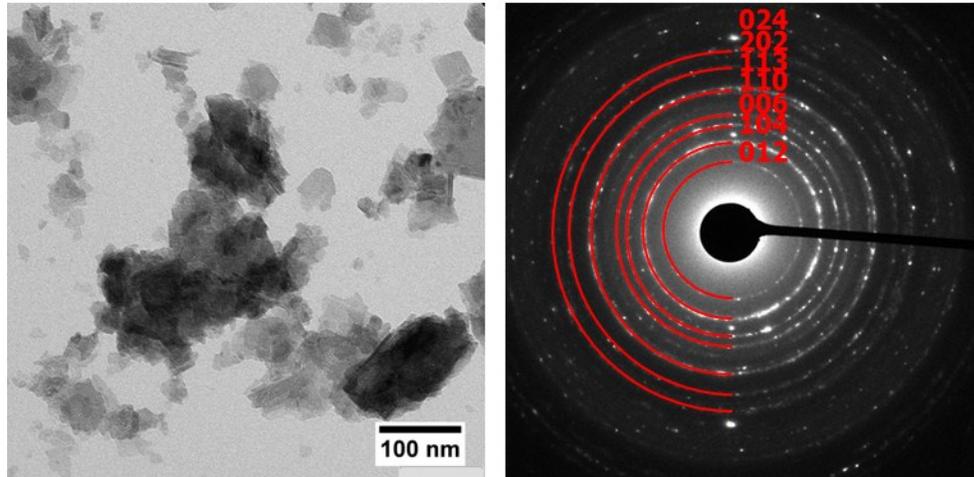


Abbildung 47: TEM mit zugehörigen SAED von MnCO_3 zeigt Nanostäbchen, deren Reflexe im SEAD sehr gut zuzuordnen sind

MnCO_3 wurde in der Literatur als Konversionsmaterial für Lithiumbatterien vorgestellt.^{81, 82} Daher wurde das hier synthetisierte ST- MnCO_3 als Elektrodenmaterial getestet.

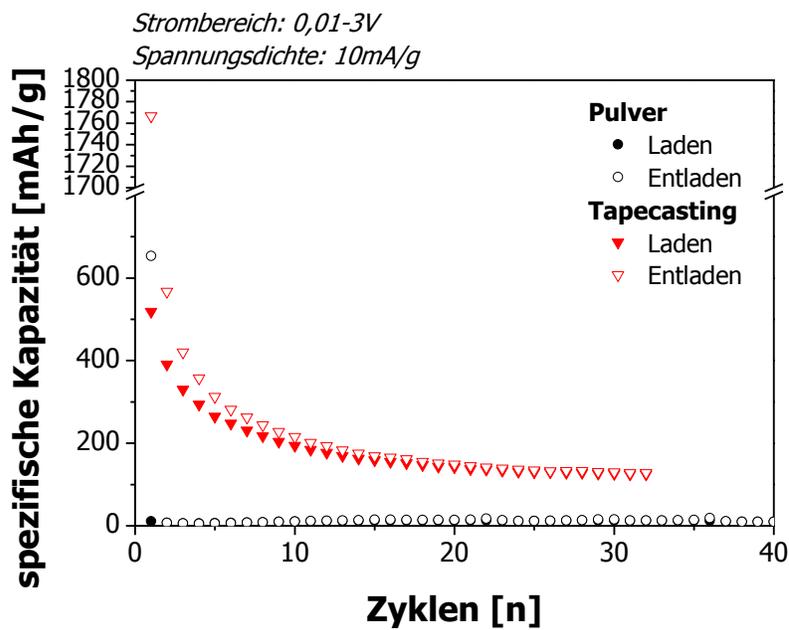
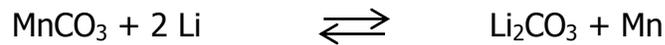


Abbildung 48: Batterietest von MnCO_3 -Nanostäbchen

Das Diagramm zeigt (s. Abbildung 48), dass im ersten Zyklus eine spezifische Kapazität von 650 mAh/g erhalten werden kann. Die elektrochemische Reaktion kann in der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:



Nach dem ersten Zyklus nimmt die Kapazität jedoch drastisch ab. Eine Steigerung der spezifischen Kapazität konnte auch hier wieder durch die Methode des Tape-castings erhalten werden. Dennoch wird ein großer irreversibler Kapazitätsverlust über mehrere Zyklen beobachtet, bis sich die Kapazität stabilisiert. Dieser große irreversible Kapazitätsverlust der MnCO_3 -Anode wird in der Literatur mit der irreversiblen Reaktion des Elektrolyten durch die Bildung einer SEI (solid electrolyte interface) während des ersten Entladeprozesses erklärt.^{81, 82} Diese Reaktion hält bis zur Bildung einer schützenden Li_2CO_3 -Hülle um die sich bildenden Mn-Nanopartikel an. Da Mn-Nanopartikel eine sehr hohe Reaktivität besitzen, ist eine Rekombination zu MnCO_3 möglich.

Aus diesem Grund wurde die Stabilisierung der Partikel durch die Beschichtung mit Kohlenstoff untersucht. Über eine einfache Methode, Partikel mit Kohlenstoff bei der Verwendung von *D*-Glukose, als Kohlenstoffquelle unter hydrothermalen Bedingungen in situ zu beschichten, berichtete Hu et al.⁸³ Nakano et al. beschichteten in situ LiFePO_4 -Partikel ebenfalls unter hydrothermalen Bedingungen durch den Zusatz von Ascorbinsäure.⁸⁴ Popovic et al. zeigten, dass die in situ Beschichtung von LiFePO_4 -Mesokristallen auch unter solvothermalen Bedingungen durch den Zusatz von dem Monosaccharidderivat *N*-Acetylglucosamin möglich ist.⁸⁵ Anhand der vorgestellten Untersuchungsergebnisse soll gezeigt werden, dass *D*-Glukose auch für in situ Beschichtung unter solvothermalen Bedingungen verwendet werden kann.

Um zu untersuchen, welche Glukosemenge die gewünschte homogene, dünne Kohlenstoffbeschichtung ergibt, wurden zunächst drei verschiedenen Mengen zur Ausgangslösung zugegeben: 1 g, 0,5 g und 0,1 g.

Alle drei Proben bestehen nach Auswertung des Röntgendiffraktogramms (s. Anhang Abbildung 63) aus Mangancarbonat. Die Verbreiterung der Reflexe basiert auf ungeordneter Kristalle mit kleinen Partikelgrößen.

Anhand der SEM-Bilder (s. Abbildung 49) ist zu erkennen, dass die Zugabe von 1 g Glukose (a) zu unterschiedlich großen Partikel führt, dagegen die Partikel bei der mittleren Menge 0,5 g Glukose (b) gleich groß sind, jedoch agglomeriert. Die Zugabe von 0,1 g Glukose (c) hingegen führt zu einer gleichmäßigen Partikelgrößenverteilung und Oberflächenstruktur.

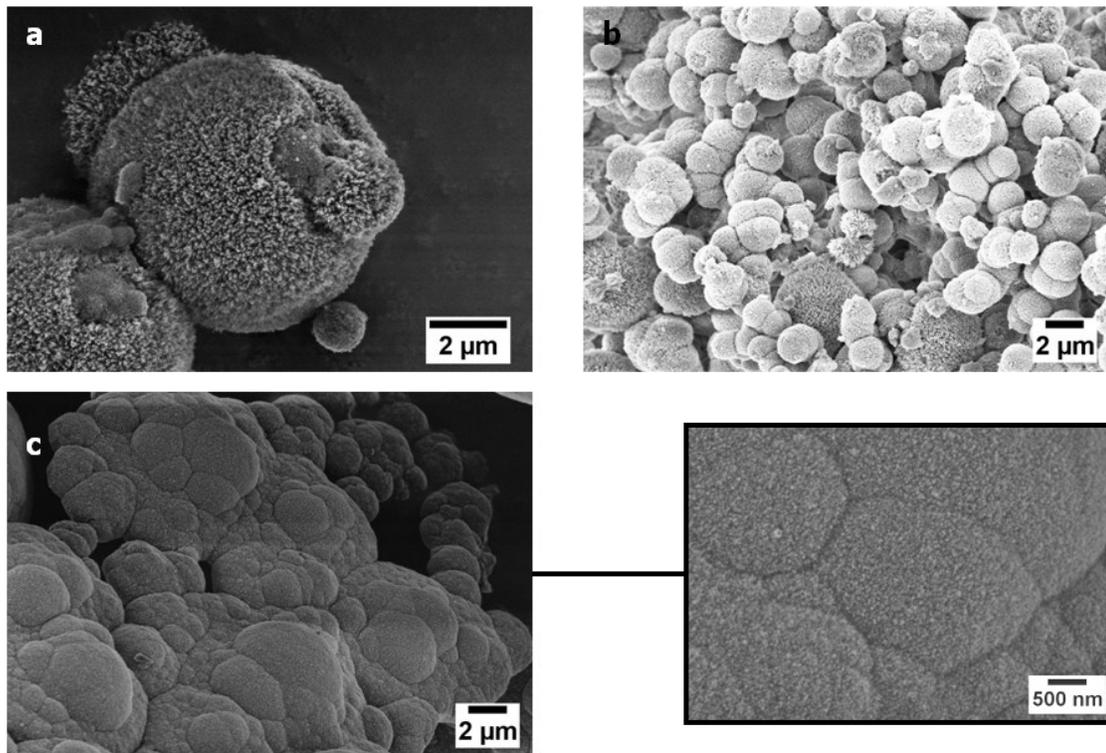


Abbildung 49: SEM-Bilder der Proben mit verschiedenen Glukosemengen: (a) 1 g, (b) 0,5 g und (c) 0,1 g

Aufgrund dieser großen Oberfläche und der hohen Homogenität wurde nur die Probe mit 0,1 g *D*-Glukose als Zusatz kalziniert. Das Kalzinieren unter inerter Atmosphäre dient der Umwandlung von nicht leitendem Kohlenstoff zu leitendem Kohlenstoff. Dazu muss eine Temperatur von mindestens 600 °C gewählt werden. Um den Einfluss der inerten Atmosphäre zu testen, wurden sowohl Stickstoff als auch Argon verwendet.

Die Röntgendiffraktogramme der Produkte zeigen (s. Anhang Abbildung 63) Reflexe. Während unter der N₂-Atmosphäre reines MnO entsteht, bildet sich unter Argon eine Mischung aus MnO und MnNCN, das bereits als Vorstufe von MnN_{0,43} identifiziert wurde.

Für die Untersuchung der Morphologie wurden SEM-Bilder der Proben beider Atmosphären aufgenommen (s. Abbildung 50). Der Vergleich zeigt, dass je nach Kalzinierungsatmosphäre unterschiedliche Morphologien entstehen. Die unter Stickstoff kalzinierte Probe besitzt zwei unterschiedliche Morphologien der Überstruktur. Es sind sowohl Schuppenstrukturen als auch agglomerierte sphärische Nanopartikel zu sphärischen Überstrukturen.

Die Probe, kalziniert unter Argon, zeigt Kristalle auf den sphärischen Partikeln. Diese Kristalle entsprechen der MnO-Phase, die im Röntgendiffraktogramm zu erkennen ist. Die sphärischen Partikel bestehen also aus MnNCN. Bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C kann die Carbodiimidphase zu MnN_{0,43} weiterreagieren.

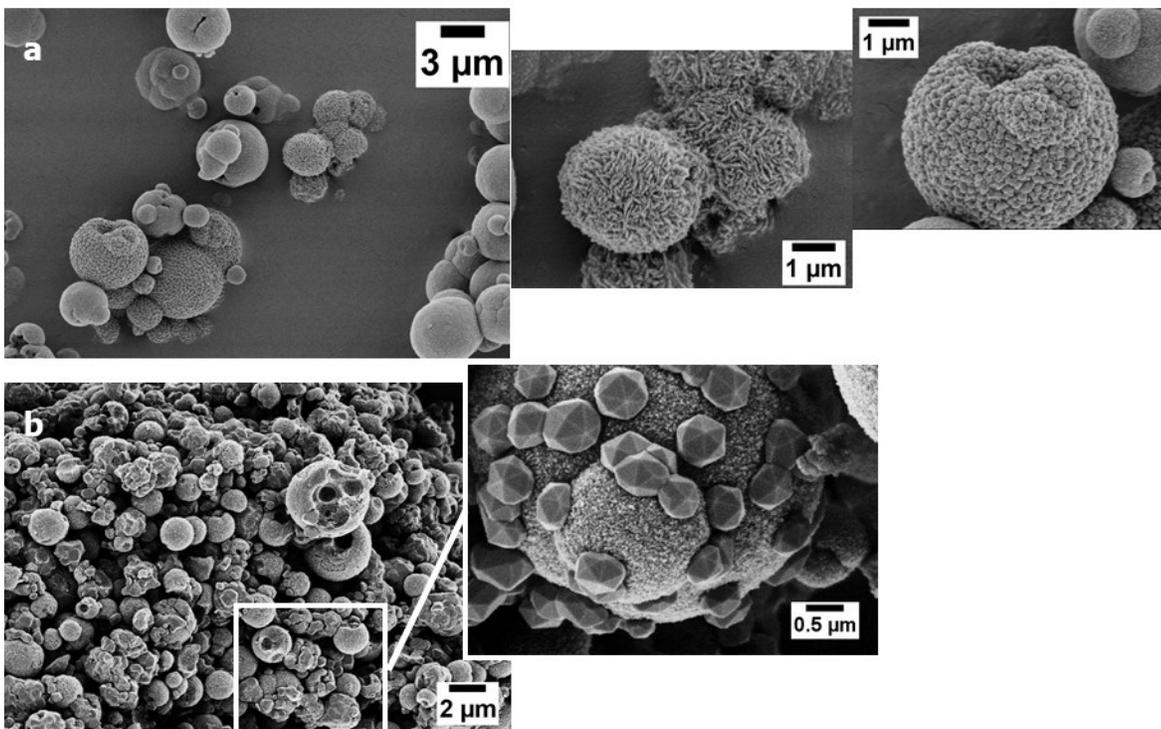


Abbildung 50: SEM der Proben mit Kohlenstoffbeschichtung nach Kalzinieren unter(a) Stickstoff und (b) Argon

Um den Einfluss des Mangankomplexes in der Ausgangslösung auf das Produkt zu untersuchen, wurden statt Harnstoff die Guanidinderivate Guanidinacetat und 2-Guanidinbenzimidazol (s. Abbildung 3:) verwendet. Diese zeigten bereits bei der Herstellung des Mangannitrids $\text{MnN}_{0,43}$ in Kapitel 4.1.1.1 eine gute Komplexbildung und erwiesen sich als gute Kohlenstoffquelle.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben zeigen für beide Guanidinderivate die Reflexe von MnCO_3 (ICDD 00-007-0268).

Die Untersuchung der Morphologie beider Proben zeigt (s. Abbildung 51), dass bei Verwendung von Guanidinacetat im Vergleich zu Harnstoff ebenfalls eine Überstruktur aus Schuppen entsteht. Im Gegensatz dazu entstehen bei Verwendung von 2-Guanidinbenzimidazol keine definierten sondern agglomerierte Überstrukturen sphärischer Nanopartikel. Das bedeutet, dass auf die Nanopartikelstruktur und Überstruktur Einfluss genommen werden kann.

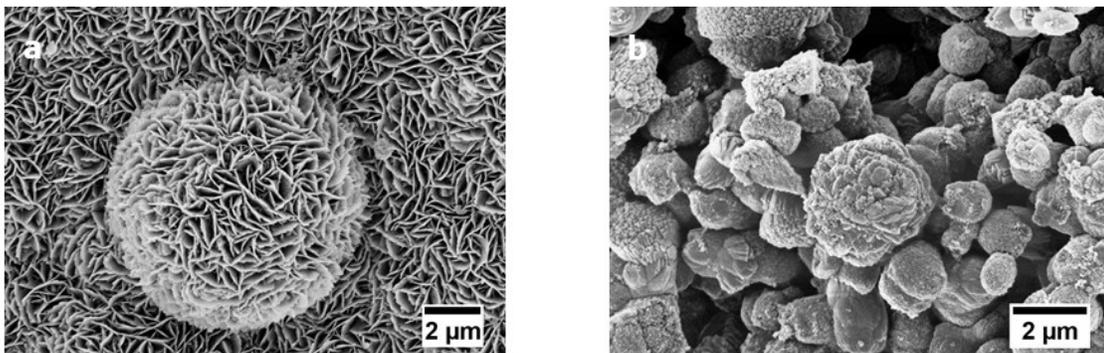


Abbildung 51: SEM-Bilder der MnCO_3 -Nanostrukturen synthetisiert mit (a) Guanidinacetat und (b) 2-Guanidinbenzimidazol.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung einer einfachen Synthese von verschiedenen Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikeln sowie Nanopartikeln aus Verbindungen mit Silicat und Carbonat. Es wurden Mangannitrid-, Aluminiumnitrid-, Lithiummangansilicat-, Zirkoniumoxinitrid- und Mangancarbonatnanopartikel synthetisiert. Dazu wurden zwei Synthesemöglichkeiten herangezogen, die sogenannte Harnstoff-Glas-Route als Festphasensynthese und die Solvothermalsynthese als typische Flüssigphasensynthese. Die Produkte der Synthesen wurden optimiert und die Möglichkeiten der Einflussnahme während der Synthese hinsichtlich der Produkteigenschaften untersucht. Die Identifizierung und Analyse der Produkte erfolgte hauptsächlich mithilfe der Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie. Darüber hinaus wurden Untersuchungen für energierelevante Anwendungen, wie in Lithium-Akkumulatoren und bei der Photokatalyse, durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Bedeutung von Metallnitriden und Metalloxinitriden erläutert und anschließend die bekanntesten Nanopartikelsynthesen dargestellt. Die theoretischen Hintergründe der Funktionalität von Lithium-Ionen-Akkumulatoren und der Photokatalyse wurden kurz betrachtet. Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Synthese und die Hauptanalysemethoden der Mangannitrid-, Aluminiumnitrid-, Lithiummangansilicat-, Zirkoniumoxinitrid- und Mangancarbonatnanopartikel beschrieben. Die Synthesergebnisse sind nachfolgend im Einzelnen dargestellt.

Die Synthese der **Mangannitridnanopartikel** wurde mit dem Ziel der Eignung als Konversionsmaterial für Lithiumakkumulatoren durchgeführt. Die Anwendung der Harnstoff-Glas-Route ermöglichte die Synthese von Nanopartikeln mit Kern-Hülle-Struktur, wobei die Hülle aus Graphit und der Kern aus dem Mangannitrid $\text{MnN}_{0,43}$ bestanden. Die Graphithülle verlieh dem Material eine besondere Resistenz und führte während der Batterietests zu außerordentlich stabilen Kapazitäten. Für eine bessere

Anwendbarkeit der $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel in Batterien wurden Beschichtungen aus $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln hergestellt. Dabei kam die Methode der Rotationsbeschichtung zum Einsatz, die für die Stabilisierung des gebildeten Filmes vor und nach dem Kalzinieren den Zusatz von Polymer verlangt. Es wurden zwei unterschiedliche Polymere, Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 5-Dicyanamid-3n-ethyl-imidazoliumbromid (PILs), verwendet, um den Einfluss des Polymers auf das gewünschte Produkt zu untersuchen. Die Verwendung von PVP führte zu einem Film aus einem Gemisch aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikeln, dagegen bildete sich bei der Verwendung von Pils eine partielle Beschichtung aus $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikeln erhalten.

Das Gemisch aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{MnO}$ -Nanopartikeln erzielte bei der Untersuchung als Konversionsmaterial hohe spezifische Kapazitäten (811 mAh/g), die die des konventionellen Anodenmaterials Graphit (372 mAh/g) überstiegen. Dieses Gemisch könnte das konventionelle Material möglicherweise ersetzen.

Neben der Synthese des Anodenmaterials wurde ebenfalls die des Kathodenmaterials, bestehend aus **Lithiummangansilicatananopartikeln**, mithilfe der Harnstoff-Glas-Route vorgestellt. Allerdings verlief die Synthese unvollständig, da ein großer Teil der eingesetzten SiO_2 -Nanopartikel nicht reagierte. Es wäre zu erwarten, dass durch vollständiges Dispergieren der SiO_2 -Nanopartikel in das Lösungsmittel Methanol eine vollständige Reaktion stattfinden würde.

Bei der Synthese von **Zirkoniumoxinitridnanopartikeln** Zr_2ON_2 mit Hilfe der Harnstoff-Glas-Route, konnte eine einfache Einflussnahme auf das gewünschte Produkt durch die Variation der Reaktionsbedingungen, wie Harnstoffmenge oder Reaktionstemperatur, demonstriert werden. Bei der Anwesenheit kleinster Mengen an Ammoniumchlorid in der Ausgangslösung wurde die Entstehung von Kohlenstoff im Endprodukt vermieden und führte daher zu gelben Zr_2ON_2 -Nanopartikeln mit einer Größe $d = 8 \text{ nm}$, die Halbleitereigenschaften besaßen. Die hohe spezifische Oberfläche der Zr_2ON_2 -Nanopartikeln verlieh dem Material eine gesteigert Reaktivität, die bei der Untersuchung der photokatalytischen Aktivität zur Zersetzung der Zr_2ON_2 -Nanopartikel führte. Wenn eine Stabilisierung der Nanopartikel deren Zersetzung

verhindert würde, könnten aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche (28,95 m²/g) sehr hohe photokatalytische Aktivitäten entstehen.

Die Synthese von **Aluminiumnitridnanopartikeln** führte zu kristallinen Nanopartikeln, die in eine amorphe Matrix eingebettet waren. Neben den AlN-Nanopartikeln wurde eine zweite Phase beobachtet, die vermutlich aus Aluminiumoxinitrid bestand. Eine Erhöhung des Harnstoffgehaltes in der Ausgangslösung auf das Verhältnis 6 (Al besitzt sechs Koordinationsstellen), könnte die Entstehung des Oxinitrids verhindern. Da bei Raumtemperatur bereits der Komplex teilweise ausfällt, würde durch Zugabe des Harnstoffes in der Wärme die Bildung des Komplexes gewährleistet sein. Eine Kombination der Aluminiumnitrid- und Mangannitridsynthese könnte zu dem ternären Nitrid Al_xMn_yN_z führen, das aufgrund seiner Halbleitereigenschaften interessant für die Anwendung als LED-Material ist. Jedoch müsste auch bei dieser Synthese die Entstehung von Kohlenstoff vermieden werden, beispielsweise durch Zusatz von Additiven wie bei der Synthese von kohlenstofffreien Zr₂ON₂-Nanopartikeln. Weiterführende Untersuchungen, z.B. die Durchführung exakter Temperaturkontrollen, wären interessant. Diese Messungen können nicht im Haus durchgeführt werden und bedürfen, neben den bestehenden, weiterer Kooperationen mit anderen Instituten.

Die Solvothermalsynthese von **Mangancarbonatnanopartikeln** führte zu Nanostäbchen, die zu schuppenartigen sphärischen Überstrukturen agglomeriert waren. Der Zusatz von *D*-Glukose als Kohlenstoffquelle und die Änderung der Carbonatquelle beeinflusste die Nanopartikelmorphologie und die Überstruktur. Untersuchungen hinsichtlich weiterer möglicher Einflussnahmen für Partikelmorphologien wären interessant. Ein Einfluss von beispielsweise Chloridionen auf die Nanopartikelmorphologie wäre denkbar. In einer früheren Arbeit zeigten wir, dass durch Zusatz von Chloridionen statt Hohlkugeln Nanoplättchen entstanden.⁸⁶

Abschließend ist festzustellen, dass diese Arbeit die Synthese neuartiger, nanostrukturierter und maßgeschneiderter Metallnitrid- und Metalloxinitridnanopartikel sowie Silicat- und Carbonatnanopartikel erfolgreich demonstriert hat. Die Einstellung bestimmter Reaktionsbedingungen, wie Zusammensetzung der Ausgangs-

lösung, der Reaktionsdauer und Temperatur, ermöglicht auf eine recht einfache, relativ kostengünstige und schnelle Weise die Herstellung gewünschter Produkte. Dabei sind keine Vorbehandlungen, wie ein Trocknungsschritt, oder weitere aufwendige Reinigungsschritte der Endprodukte erforderlich. Die Produkte weisen eine hohe Reinheit und Homogenität, kleine Partikelgrößen, vielseitige Morphologien sowie die gewünschten chemischen Zusammensetzungen auf. In manchen Fällen wurden neue Produkteigenschaften beobachtet.

In dieser Arbeit wurden die Grundsteine für eine sorgfältige Optimierung der Synthesysteme und die daraus resultierenden potentiellen technischen, energierelevanten Anwendungen gelegt, auch wenn die Optimierung aus Zeitgründen nicht abgeschlossen werden konnte.

6. Anhang

Röntgendiffraktometrie

Alle XRD-Messungen wurden mit einem D8 Diffraktometer von Bruker instruments (Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 0,154$ nm) durchgeführt, das einen Szintillationszähler besitzt. Das Ergebnis wurde anschließend mit ICDD DDView+ 4.8.0.6 unter Verwendung der Datenbank PDF-4+ 2008 RDB 4.0804 verglichen.

Elementaranalyse

Um Anhaltspunkte über den Gehalt von Kohlenstoff und Stickstoff zu erhalten, wurde ein quantitativer Hochtemperaturaufschluss durchgeführt. Die festen Proben wurden in gasförmige Verbindungen überführt und das gereinigte Gasgemisch in seine Komponenten getrennt. Die Komponenten wurden anschließend bestimmt. Alle Messungen wurden mit dem Gerät Vario EL Elementar bestimmt.

Methode zur Bestimmung der Oberflächengröße

Zur Bestimmung der Oberfläche wurde mit Hilfe von Stickstoffsorption eine BET-Isotherme aufgenommen. Alle Messungen wurden zunächst bei 200 °C für 20 h entgast und anschließend die Stickstoffsorption mit dem Gerät Quantachrome Quadrasorb bei Flüssigstickstofftemperaturen durchgeführt. Die Daten wurden mit Hilfe der Quantachrome Software analysiert.

UV-Vis-Spektroskopie und UV-Vis-Reflexionsspektroskopie

Alle Messungen der UV-Vis-Spektroskopie und UV-Vis-Reflexionsspektroskopie wurden mit dem UV/Vis Spektralphotometer T70 der Firma tresser instruments durchgeführt.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wird eine wässrige Lösung mit den zu bestimmenden Elementen in ein Plasma, das eine Temperatur von 5000 bis 7000 C hat, gesprüht. Dabei werden die Atome ionisiert und zu Emissionen angeregt. Die elementspezifischen Emissionswellenlängen können mittels eines Emissionsspektrometers analysiert und zugeordnet werden.

Alle ICP-OES-Messungen wurden mit dem Gerät Varian Visat-MPX CCD Simultaneous ICP-OES mit radialem Plasma durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA unter N₂ wurde in einem Temperaturbereich von RT – 1000°C mit einer Heizrate von 10 K/min mit einem Netsch TG 209 F1 Iris durchgeführt. Die Flussrate des Gases betrug 20 ml/min. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel gemessen.

Infrarotspektroskopie (FT-IR)

IR-Spektren wurden mit einem Varian 1000 FT-IR Gerät aufgenommen. Die Proben wurden teilweise als KBr Pressling vermessen.

Raman Spektroskopie

Raman Spektren wurden mit einem WiTec Confocal Raman Mikroskop alpha300 R aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit einem grünen Nd/YAG-Laser und einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$. Die Laserintensität wurde möglichst klein gehalten, um eine Probenbeschädigung zu vermeiden.

Transmissionsmikroskopie

Die TEM-Messungen wurden mit dem Gerät Zeiss EM 912 Ω gemessen, das mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV arbeitet. Die Proben wurden in Ethanol suspendiert. Ein Tropfen wurde auf ein 400 mesh kohlenstoffbeschichteten Kupfergitter gegeben und an der Luft getrocknet. Um Agglomerationen zu vermeiden, wurde das Kupfergitter auf ein Filterpapier gelegt. Außerdem wurden Messungen mit dem Gerät HRTEM Philips CM 200 LaB6 durchgeführt, das bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet, um höhere Auflösungen zu erhalten.

Rastertunnelmikroskopie

Alle SEM-Messungen wurden mithilfe des LEO 1550-Gemini Gerätes aufgenommen. Dabei wurden die Pulverproben auf einen Probenhalter aufgetragen und mit einer Kohlenstofffolie abgedeckt. Anschließend wurde diese mit einem leitenden Au/Pd-Gemisch zur Bildaufnahme besprüht.

Batteriestests

Für die Präparation der Elektroden wurden 85 wt% des Elektrodenmaterials, 10 wt% Carbonblack und 5 wt% Poly(vinylidenedifluorid) (PVDF) Binder in einer N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) Lösung auf einen Träger gestrichen (Tapecasting) und in einen

rostfreien Stahlspannungssammler gefüllt. Anschließend wurden die Elektroden bei 60 °C für 5 h und zusätzlich bei 120 °C für 20 h getrocknet. Das präpariert und getrocknete Elektrodenmaterial wurde unter Argon mit Lithiumfolie als Gegenelektrode mit einem Whatman D/F Glasfaserseparator und 1 M LiPF₆ in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat als Elektrolyt in einer Swagelok®-Zellen verschraubt. Die galvanischen Batterietests wurden bei 25 °C mithilfe eines Arbin-Batterietesters zwischen 3 und 0,01 V bei der Stromdichte von 10 mAh/g durchgeführt.

Photokatalytische Wasserspaltung

Die photokatalytische Wasserspaltung wurde in einem Pyrex-Reaktor, der an ein geschlossenes Gaszirkulationssystem angeschlossen war, durchgeführt. Die Reaktion fand in destilliertem Wasser statt. Eingesetzt wurden 0,50 g der Probe, 1 w% Pt als Cokatalysator und 100 mL einer 10 vol%-ige Triethanolamin (TEAO) Lösung als Opferreagenz ohne pH-Kontrolle. Die Reaktionslösung wurde vor der Reaktion sekuriert und dann bei 25 °C mit einer 300 °W Xenonlampe ausgestattet mit einem Verschluss und einem Wasserfilter, bestrahlt. Die entstehenden Gase wurden mit einem Gaschromatographen mit einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor (Shimadzu GC-8A, Molekularsieb 5 Å Säule) analysiert. Die spektrale Strahlungsintensität wurde mit einem Eiko Seiki Model solarem Simulatorspektrometerspektrometer LS-100 gemessen.

Zusatzinformationen

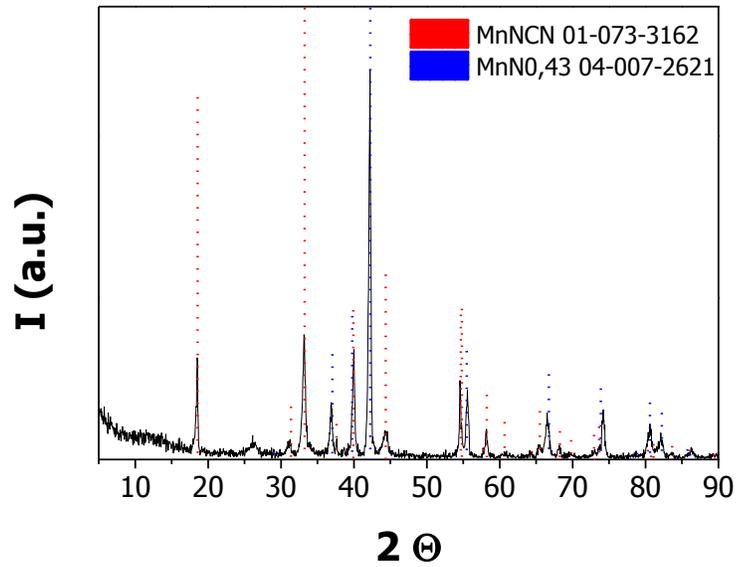


Abbildung 52: Röntgendiffraktogramm der Probe MnU bei Standardheizzeiten (4+3,h, 800 °C)

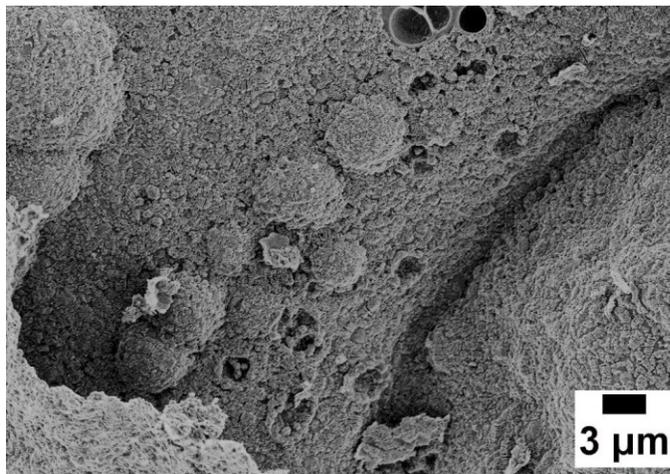


Abbildung 53: SEM-Bild der MnNO_{0,43}-Nanopartikel: Die Blasen deuten auf die Entstehung von Gasen während der Synthese

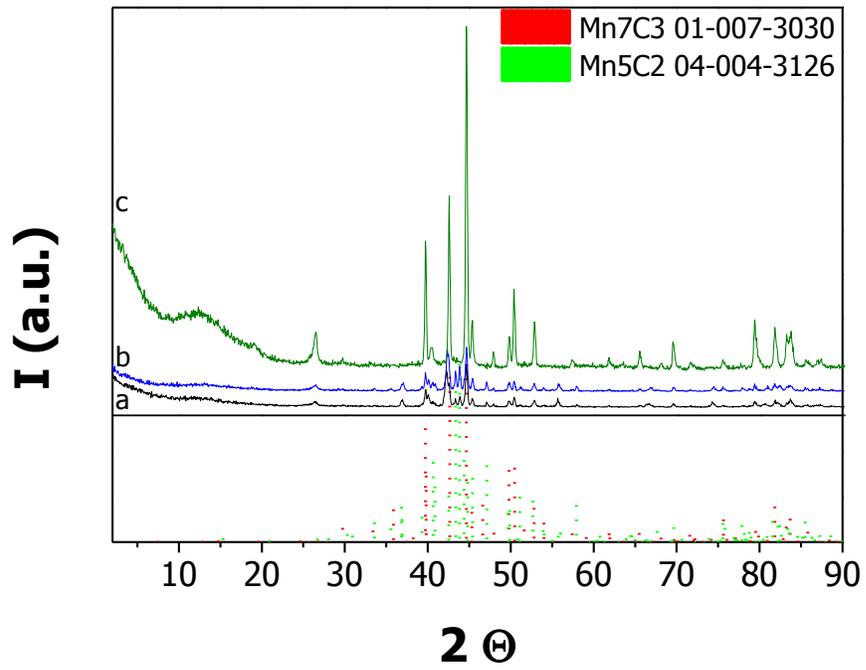


Abbildung 54: Röntgendiffraktogramm der Probe MnU bei (a) 850 °C, (b) 900 °C und (c) 1000 °C

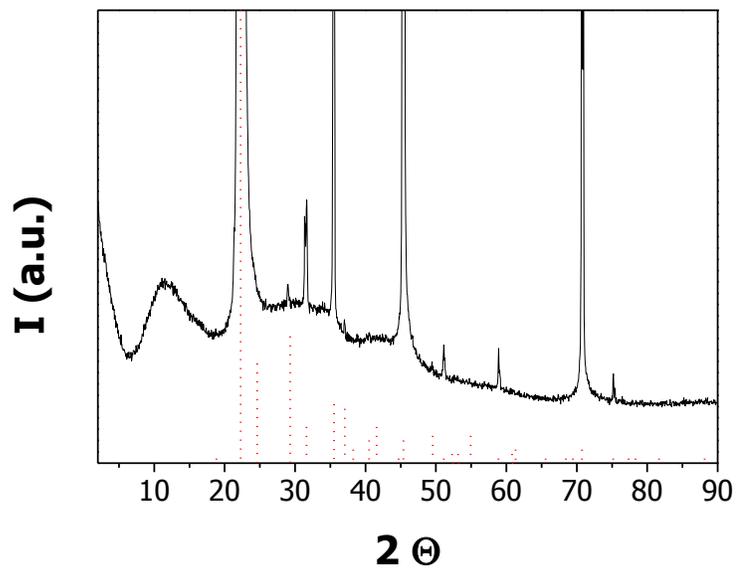


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramm der Ausgangslösung für die $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel

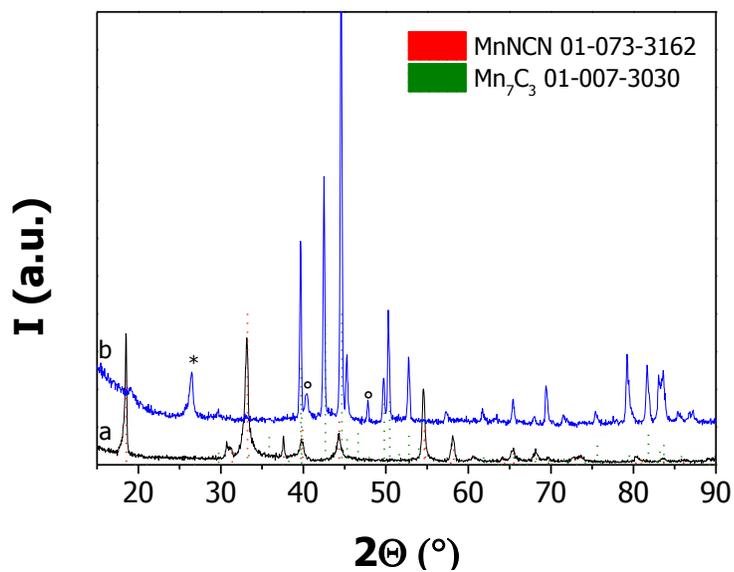


Abbildung 56: Röntgendiffraktogramme (a) des MnNCN-Zwischenprodukts bei 750 °C und (b) der Mn₇C₃-Nanopartikel synthetisiert bei 1000 °C

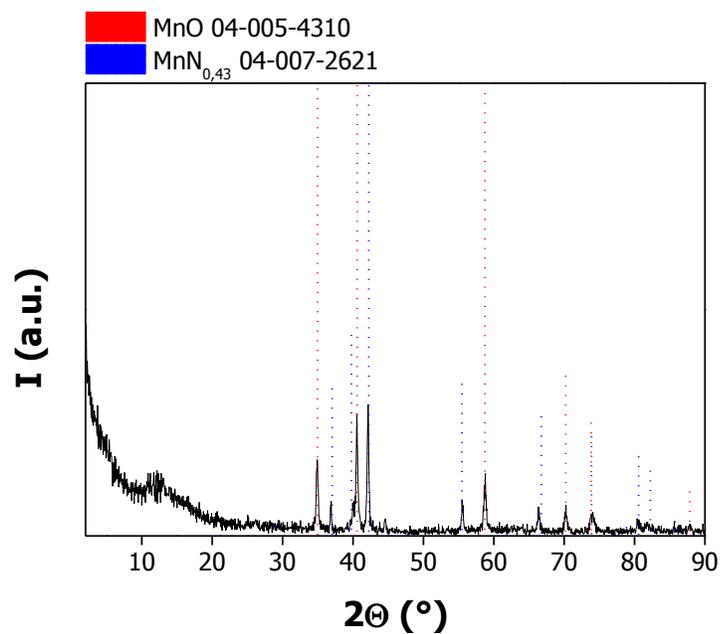


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramm von MnN_{0,43} (ICDD 04-007-2621) synthetisiert mit Guanidinacetat; eine zweite Phase aus MnO (ICDD 04-005-4310) ist zu sehen

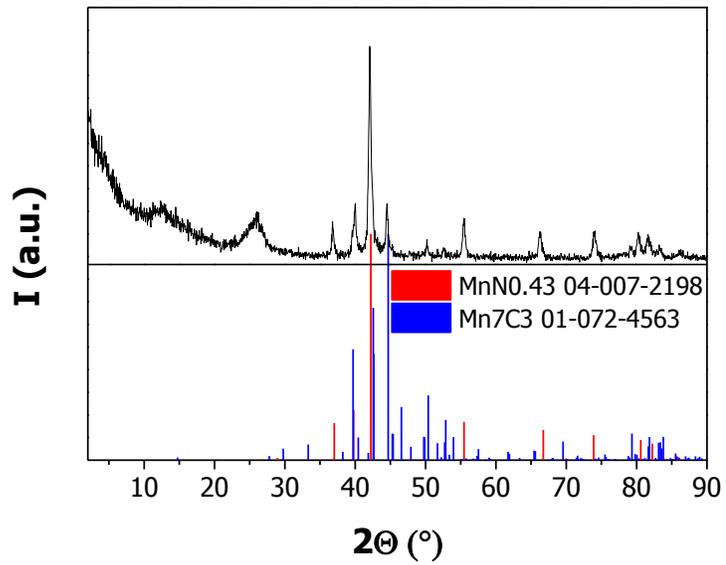


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm von MnN_{0,43} (ICDD 04-007-2621) synthetisiert mit 2-Guanidinbenzimidazol; eine zweite Phase aus Mn₇C₃ (ICDD 01-072-4563) ist zu erkennen

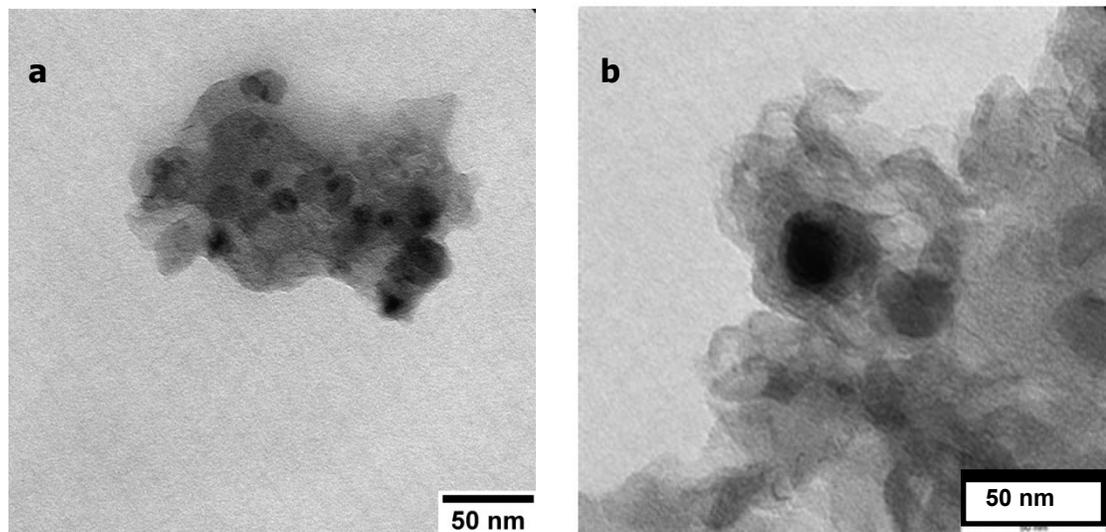


Abbildung 59: TEM-Aufnahmen der Proben synthetisiert mit den Guanidinderivaten (a) Guanidinacetat und (b) 2-Guanidinbenzimidazol als N/C-Quelle

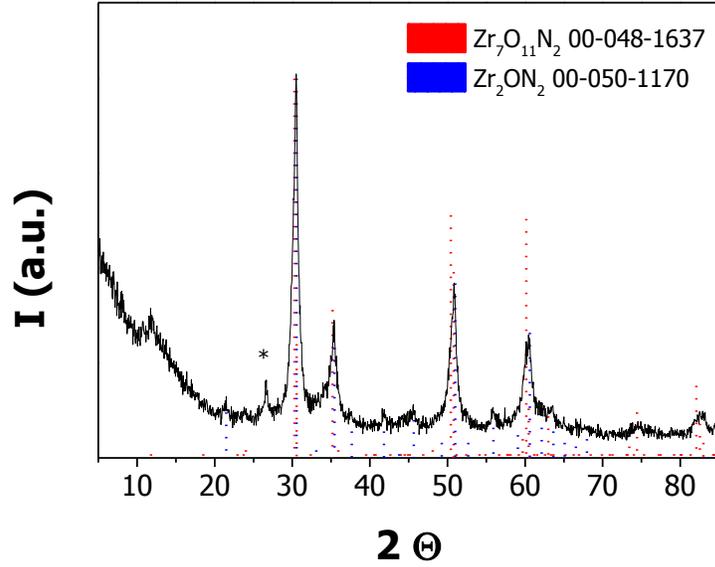


Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm der Probe aus $ZrO(NO_3)_2$ und Harnstoff ($R = 10$): Bei der Standardreaktionszeit von 4 h wird das Zwischenprodukt $Zr_7O_{11}N_2$ erhalten. (*) Reflex kann nicht zugeordnet werden

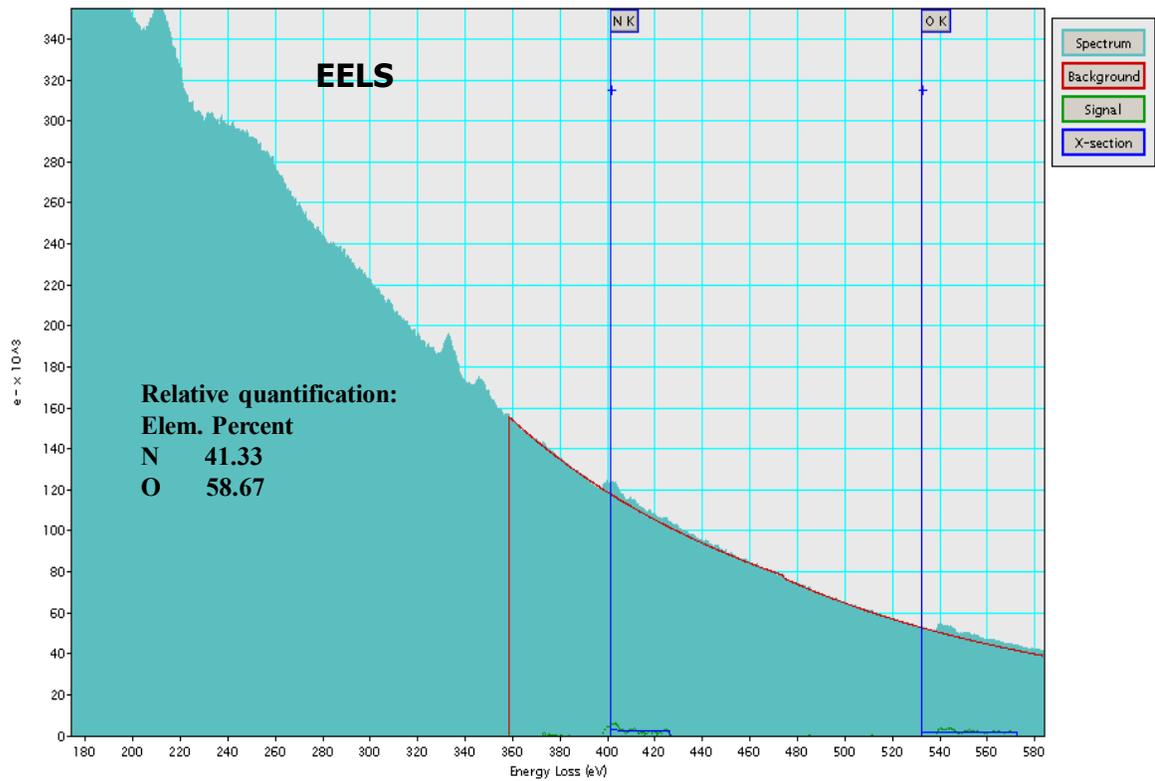
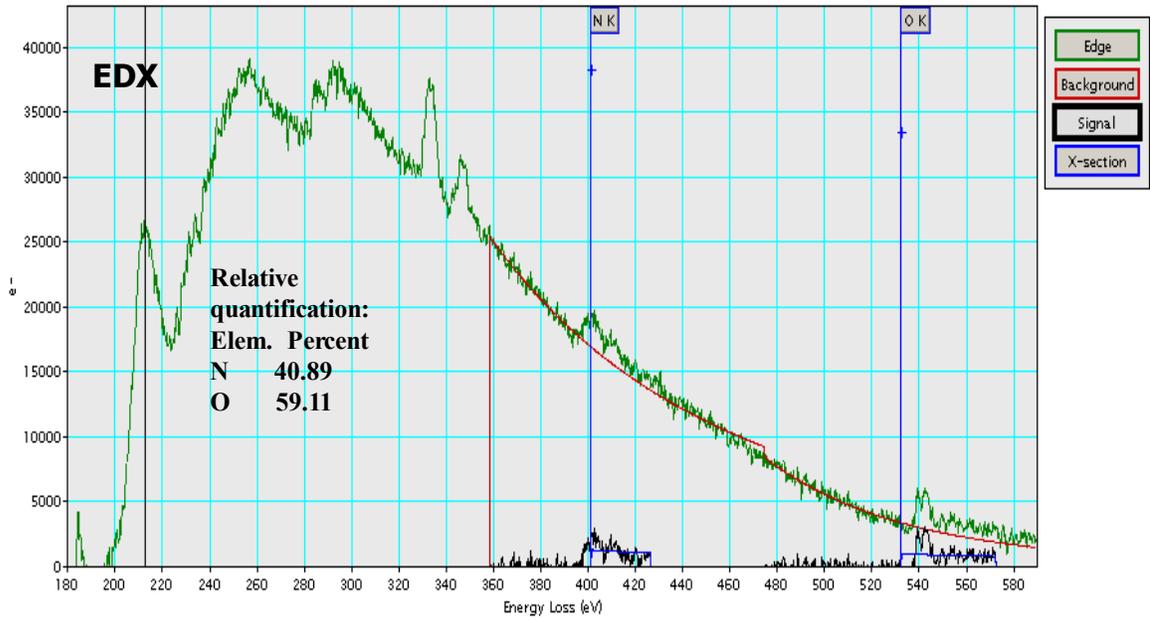


Abbildung 61: EDX- und EELS-Messung der Probe aus $ZrO(NO_3)_2$ und Harnstoff ($R = 9$) mit dem Additiv NH_4Cl bei $800\text{ }^\circ C$

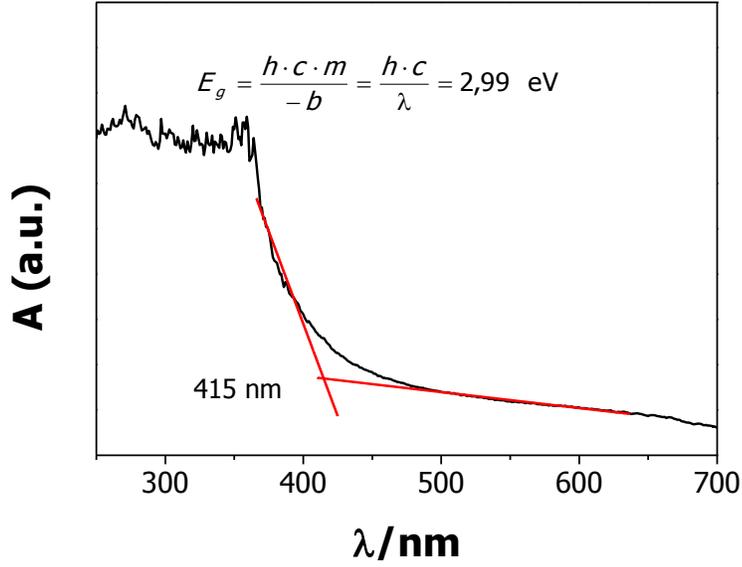


Abbildung 62: UV-Vis-Spektrum des N-dotierten ZrO_2 und die Bestimmen von dessen Bandlücke

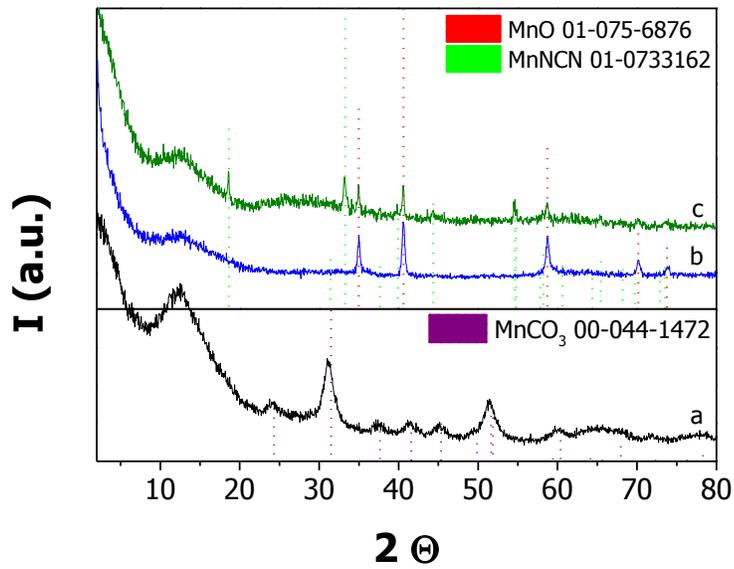


Abbildung 63: Röntgendiffraktogramm der Probe HT-MnU mit 0,1 g *D*-Glukose als Zusatz vor (a) und nach dem Kalzinieren bei 600 °C unter Stickstoff- (b) und unter Argonatmosphäre (c)

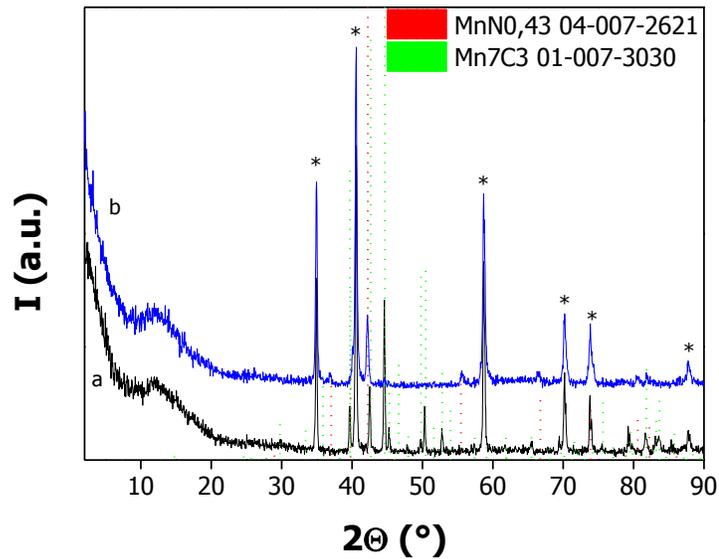


Abbildung 64: Röntgendiffraktrogramm der Proben HT-MnGAc2 kalziniert unter Stickstoff bei (a) 800 °C und bei (b) 1000 °C

7. Glossar

- λ Wellenlänge
- Θ Winkel
- a Netzebenenabstand
- d Teilchendurchmesser
- k Formfaktor
- FHWM Halbhöhenbreite
- c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
- m_e Masse eines Elektrons
- v Geschwindigkeit
- V Volumen
- R ratio (Verhältnis)
- DI 4,5-Dicyanoimidazol
- GB 2-Guanidinbenzimidazol

Ur Harnstoff
M Metall
Hal Halogenid
WAXS Weitwinkelröntgendiffraktometrie
TEM Transmissionselektronenmikroskopie
HR-TM hochaufgelöste TEM
SEM Rasterelektronenmikroskopie
EA Elementaranalyse
RT Raumtemperatur
NP Nanopartikel
n.m. not measured (nicht gemessen)
CVD chemical vapor deposition
PVD physical vapor deposition
EELS Elektronenenergieverlustspektroskopie
SAED selected area electron diffraction
PILs poly ionic liquid
EDX electron diffraction
TGA Thermogravimetrie
FT-IR Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie

8. Literaturverzeichnis

1. Goesmann, H. and C. Feldmann, *Nanoparticulate Functional Materials*. Angewandte Chemie-International Edition. **49**(8): p. 1362-1395.
2. Rao, C.N.R., A. Müller, and A.K. Cheetham, *Nanomaterials – An Introduction*, in *The Chemistry of Nanomaterials 2005*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-11.
3. Schmid, G. *Nanotechnologie*. RÖMPP Online 2006.

4. Schubert, U., *The role of chemistry in nanotechnology*. *Chemie in Unserer Zeit*, 2005. **39**(1): p. 3-3.
5. Ottersbach, P., et al., *Nanomaterials - Enormous economic potential - From cave drawing to key technology*. *Chemie in Unserer Zeit*, 2005. **39**(1): p. 54-59.
6. Giordano, C., et al., *Iron Carbide: An Ancient Advanced Material*. *Small*, 2010. **6**(17): p. 1859-1862.
7. Schmid, G. and B. Corain, *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003. **2003**(17): p. 3081-3098.
8. A.F. Holleman, E.W., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101 ed1995, Berlin: New York de Gruyter.
9. Sitzmann, H. *Cassiusscher Goldpurpur*. RÖMPP Online 2006.
10. Cho, K.H., et al., *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*. *Electrochimica Acta*, 2005. **51**(5): p. 956-960.
11. Han, J.-J., N. Li, and T.-Y. Zhang, *Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2009. **193**(2): p. 885-889.
12. Faquan, Y., et al., *The artificial peroxidase activity of magnetic iron oxide nanoparticles and its application to glucose detection*. *Biomaterials*, 2009. **30**(27).
13. Gao, L., et al., *Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles*. *Nature Nanotechnology*, 2007. **2**(9): p. 577-583.
14. Ambacher, O., *Growth and applications of Group III nitrides*. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1998. **31**(20): p. 2653-2710.
15. Tan, B.J., et al., *Thermodynamic Analysis and Synthesis of Zirconium Nitride by Thermal Nitridation of Sol-Gel Zirconium Oxide*. *Chemistry of Materials*, 1994. **6**(7): p. 918-926.
16. Giordano, C., et al., *Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a Soft Urea Pathway*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(21): p. 5136-5144.

17. Prelinger, O., *Über die Stickstoffverbindungen des Mangans*. Monatsheft für Chemie, 1894. **15**(1): p. 391-401.
18. Pang, S.P., et al., *Effect of the atmosphere on the products of arc plasma method*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2006. **27**(8): p. 1129-1131.
19. Oyama, S.T., *Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. 1 ed 1996: Blackie Academic & Professional.
20. Xu, C., et al., *Nanoporous PdCu alloy for formic acid electro-oxidation*. Journal of Power Sources, 2012. **199**(0): p. 124-131.
21. Morio, K. and Y. Koizumi, *Magnetic and electrical properties of ζ - and η -Mn nitride thin films formed by the reactive sputtering method*. Journal of the Magnetics Society of Japan, 2003. **27**(4): p. 344-347.
22. Schenck, R. and A. Kortengraber, *The system manganese-nitrogen*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1933. **210**(3): p. 273-285.
23. Kreiner, G. and H. Jacobs, *Magnetic structure of η -Mn₃N₂*. Journal of Alloys and Compounds, 1992. **183**: p. 345-362.
24. Suzuki, K., et al., *Crystal structure and magnetic properties of the compound MnN*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **306**(1-2): p. 66-71.
25. Tabuchi, M., M. Takahashi, and F. Kanamaru, *Relation between the magnetic transition temperature and magnetic moment of manganese nitrides MnN_y (0 < y < 1)*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **210**(1-2): p. 143-148.
26. Takata, T., et al., *Visible-light-driven photocatalytic behavior of tantalum-oxynitride and nitride*. Research on Chemical Intermediates, 2007. **33**(1-2): p. 13-25.
27. Piconi, C. and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**(1): p. 1-25.
28. Soerijanto, H., et al., *The impact of nitrogen mobility on the activity of zirconium oxynitride catalysts for ammonia decomposition*. Journal of Catalysis, 2007. **250**(1): p. 19-24.

29. Rochotzki, R., J. Vetter, and E. Weissmantel, *Comparison between the scratch adhesion test and tribological test concerning critical loads and failure modes of physically vapour-deposited hard coatings on steel substrates*. Thin Solid Films, 1991. **198**(1-2): p. 103-108.
30. Bonnot, A.M., et al., *Reactively sputtered zirconium carbides, carbonitrides and nitrides thin films - Optical-properties*. Solar Energy Materials, 1986. **14**(3-5): p. 375-384.
31. Wiiala, U.K., et al., *IMPROVED CORROSION-RESISTANCE OF PHYSICAL VAPOR-DEPOSITION COATED TIN AND ZRN*. Surface & Coatings Technology, 1990. **41**(2): p. 191-204.
32. Chen, C.S., et al., *Influence of the preferred orientation and thickness of zirconium nitride films on the diffusion property in copper*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2004. **22**(3): p. 1075-1083.
33. Ostling, M., et al., *A comparative study of the diffusion barrier properties of TiN and ZrN* Thin Solid Films, 1986. **145**(1): p. 81-88.
34. Sue, J.A. and H.H. Troue, *High-temperature erosion behavior of titanium nitride and zirconium nitride coatings*. Surface & Coatings Technology, 1991. **49**(1-3): p. 31-39.
35. Geerk, J., G. Linker, and R. Smithey, *ELECTRON-TUNNELING INTO SUPERCONDUCTING ZRN*. Physical Review Letters, 1986. **57**(26): p. 3284-3287.
36. Haygarth, J.C., *CHEMICAL VAPOR-DEPOSITION AND SOLAR THERMAL-ENERGY CONVERSION*. Thin Solid Films, 1980. **72**(1): p. 51-58.
37. Radwan, M. and M. Bahgat, *Novel growth of aluminium nitride nanowires*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(2): p. 558-561.
38. Frazier, R.M., et al., *AlN-based dilute magnetic semiconductors*. Journal of Electronic Materials, 2005. **34**(4): p. 365-369.
39. Rössler, A., G. Skillas, and S.E. Pratsinis, *Nanopartikel — Materialien der Zukunft: Maßgeschneiderte Werkstoffe*. Chemie in Unserer Zeit, 2001. **35**(1): p. 32-41.

40. Fix, R., R.G. Gordon, and D.M. Hoffman, *Chemical vapor deposition of titanium, zirconium, and hafnium nitride thin films*. Chemistry of Materials, 1991. **3**(6): p. 1138-1148.
41. Quinto, D.T., G.J. Wolfe, and P.C. Jindal, *High Temperature microhardness of hard coatings produced by physical and chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1987. **153**: p. 19-36.
42. Ernst, S., *Chemische Technik. Prozesse und Produkte, 5. Aufl. Herausgegeben von Roland Dittmeyer, Wilhelm Keim, Gerhard Kreysa und Alfred Oberholz*. Angewandte Chemie, 2004. **116**(42): p. 5687-5788.
43. Choi, J. and E.G. Gillan, *Solvothermal Metal Azide Decomposition Routes to Nanocrystalline Metastable Nickel, Iron, and Manganese Nitrides*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(10): p. 4470-4477.
44. Shaw, W.H.R. and J.J. Bordeaux, *The Decomposition of Urea in Aqueous Media*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(18): p. 4729-4733.
45. Holze, R., et al., *Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries*. Solid State Sciences, 2006. **8**(2).
46. Hamann, C.H.V., Wolf, *Elektrochemie*. Vol. 4. 2005: Wiley-VCH, Weinheim. 662.
47. Wagner, F.T., B. Lakshmanan, and M.F. Mathias, *Electrochemistry and the Future of the Automobile*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(14): p. 2204-2219.
48. Song, M.-K., et al., *Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2011. **72**(11): p. 203-252.
49. Débart, A., et al., *α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(24): p. 4521-4524.
50. Malini, R., et al., *Conversion reactions: a new pathway to realise energy in lithium-ion battery-review*. Ionics, 2009. **15**(3): p. 301-307.

51. Wöhrle, D., *Photochemie : Konzepte, Methoden, Experimente* 1998, Weinheim: Wiley-VCH. 523.
52. Mishima, T., M. Matsuda, and M. Miyake, *Visible-light photocatalytic properties and electronic structure of Zr-based oxynitride, Zr_2ON_2 , derived from nitridation of ZrO_2* . Applied Catalysis a-General, 2007. **324**: p. 77-82.
53. Artero, V., M. Chavarot-Kerlidou, and M. Fontecave, *Wasserspaltung mit Cobalt*. Angewandte Chemie, 2011. **123**(32): p. 7376-7405.
54. Lee, F.-M. and L.E. Lahti, *Solubility of urea in water-alcohol mixtures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1972. **17**(3): p. 304-306.
55. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen- und Kolloidchemie* 1994, Weinheim: VCH.
56. Yu I. Naidich, V.P.U., I. A. Lavrinenko, *Strength of the Diamond-Metal Interface and Soldering of Diamonds*, 2007, Cambridge Intl Science Pu. p. 475.
57. Mochida, I., et al., *Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides*. Carbon, 1980. **18**(2): p. 117-123.
58. Luo, W., et al., *Spherical $CoS(2)$ @ carbon core-shell nanoparticles: one-pot synthesis and Li storage property*. Nanotechnology, 2008. **19**(7).
59. Komatsu, T., *The First Synthesis and Characterization of Cyameluric High Polymers*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001. **202**(1): p. 19-25.
60. Koziej, D., et al., *Nonaqueous liquid-phase synthesis of nanocrystalline metal carbodiimides. A proof of concept for copper and manganese carbodiimides*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(29): p. 5122-5124.
61. Mitoraj, D. and H. Kisch, *On the Mechanism of Urea-Induced Titania Modification*. Chemistry-a European Journal. **16**(1): p. 261-269.
62. Qian, S. and F. Zheng-Wen, *Mn_3N_2 as a novel negative electrode material for rechargeable lithium batteries*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7).
63. Liu, M. and J.M. Cowley, *Encapsulation of manganese carbides within carbon nanotubes and nanoparticles*. Carbon, 1995. **33**(6): p. 749-756.
64. Neuba, A., et al., *Syntheses and structures of the first polynuclear manganese guanidine complexes and of the first manganese complexes containing mono-*

- protonated bis-guanidine ligands*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2008. **634**(4): p. 771-777.
65. Neuba, A., et al., *A Systematic Study on the Coordination Properties of the Guanidine Ligand Bis(tetramethylguanidino)propane with the Metals Manganese, Cobalt, Nickel, Zinc, Cadmium, Mercury, and Silver*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2010. **636**(15): p. 2641-2649.
66. Karen, P., et al., *On the phase-relations and structural and magnetic-properties of stable manganese carbides $Mn_{23}C_6$, Mn_5C_2 and Mn_7C_3* . Acta Chemica Scandinavica, 1991. **45**(6): p. 549-557.
67. Yuan, J., et al., *Double hydrophilic diblock copolymers containing a poly(ionic liquid) segment: Controlled synthesis, solution property, and application as carbon precursor*. European Polymer Journal, 2011. **47**(4): p. 772-781.
68. Yu, X.Q., et al., *Nanocrystalline MnO thin film anode for lithium ion batteries with low overpotential*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(4): p. 791-794.
69. Schoenfeldt, N.J., et al., *Manganese Triazacyclononane Oxidation Catalysts Grafted under Reaction Conditions on Solid Cocatalytic Supports*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(46): p. 18684-18695.
70. Liu, W., Y. Xu, and R. Yang, *Synthesis and electrochemical properties of Li_2MnSiO_4/C nanoparticles via polyol process*. Rare Metals, 2010. **29**(5): p. 511-514.
71. Eick, B.M. and J.P. Youngblood, *Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(5): p. 1159-1171.
72. Gao, Q., C. Giordano, and M. Antonietti, *Controlled Synthesis of Tantalum Oxynitride and Nitride Nanoparticles*. Small, 2011. **7**(23): p. 3334-3340.
73. Lopez, R. and R. Gomez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **61**(1): p. 1-7.

74. Shinri, S., *Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region*. Chemical Physics Letters, 1986. **123**(1–2): p. 126-128.
75. Tachikawa, T., et al., *Visible light-induced degradation of ethylene glycol on nitrogen-doped TiO₂ powders*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(26): p. 13158-13165.
76. Farfan-Arribas, E. and R.J. Madix, *Role of defects in the adsorption of aliphatic alcohols on the TiO₂(110) surface*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(41): p. 10680-10692.
77. Jurgens, B., et al., *Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(34): p. 10288-10300.
78. Nishimoto, S.I., et al., *Photocatalytic conversion of primary amines to secondary amines and cyclization of polymethylene-.alpha.,.omega.-diamines by an aqueous suspension of titanium(IV) oxide/platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**(24): p. 7180-7182.
79. Peng, J., et al., *Multifunctional Manganese Carbonate Microspheres with Superparamagnetic and Fluorescent Properties: Synthesis and Biological Application*. Chemistry-a European Journal, 2011. **17**(39): p. 10916-10923.
80. Tong, W. and C. Gao, *Selective removal of particle cores to fabricate manganese carbonate hollow spheres and composite microcapsules*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **295**(1-3): p. 233-238.
81. Jose Aragon, M., et al., *A new form of manganese carbonate for the negative electrode of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2863-2866.
82. Aragon, M.J., C. Perez-Vicente, and J.L. Tirado, *Submicronic particles of manganese carbonate prepared in reverse micelles: A new electrode material*

- for lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(7): p. 1744-1748.
83. Hu, Y.-S., et al., *Superior Storage Performance of a Si@SiO_x/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(9): p. 1645-1649.
84. Nakano, H., et al., *Hydrothermal Synthesis of Carbon-Coated LiFePO₄ and Its Application to Lithium Polymer Battery*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(12): p. A909-A914.
85. Popovic, J., et al., *LiFePO₄ Mesocrystals for Lithium-Ion Batteries*. Small, 2011. **7**(8): p. 1127-1135.
86. Milke, B., et al., *Synthesis of Li_yMnSiO_x, and LiMnPO₄ nanostructures*. Nanoscale, 2009. **1**(1): p. 110-113.