

Synthese von Festkörpern

WiSe 2023/2024

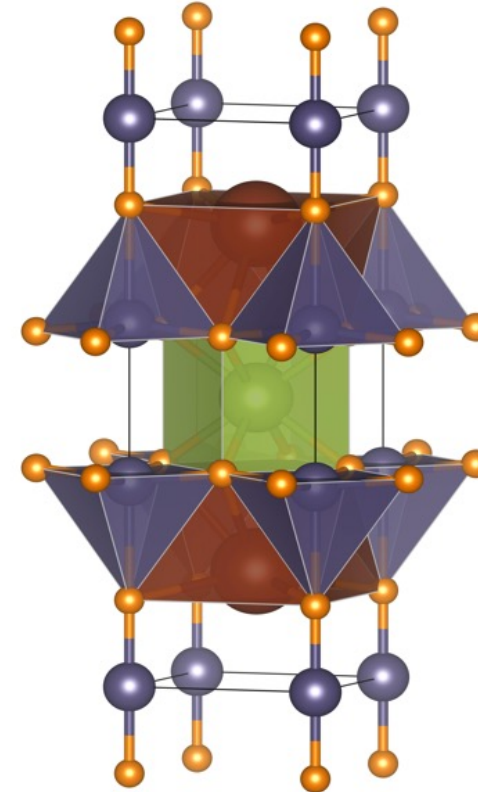
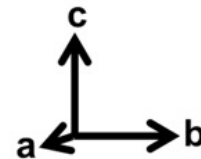
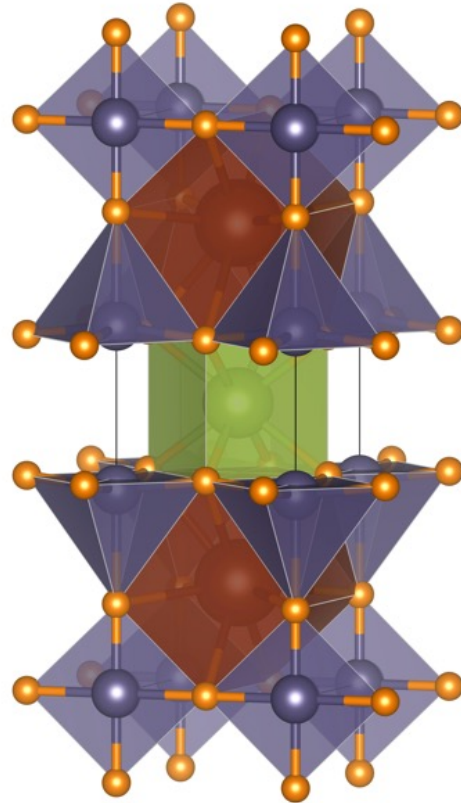


Warum ist gezielte Synthese wichtig?



Planar und
pyramidal
koordiniertes Cu

Supraleiter

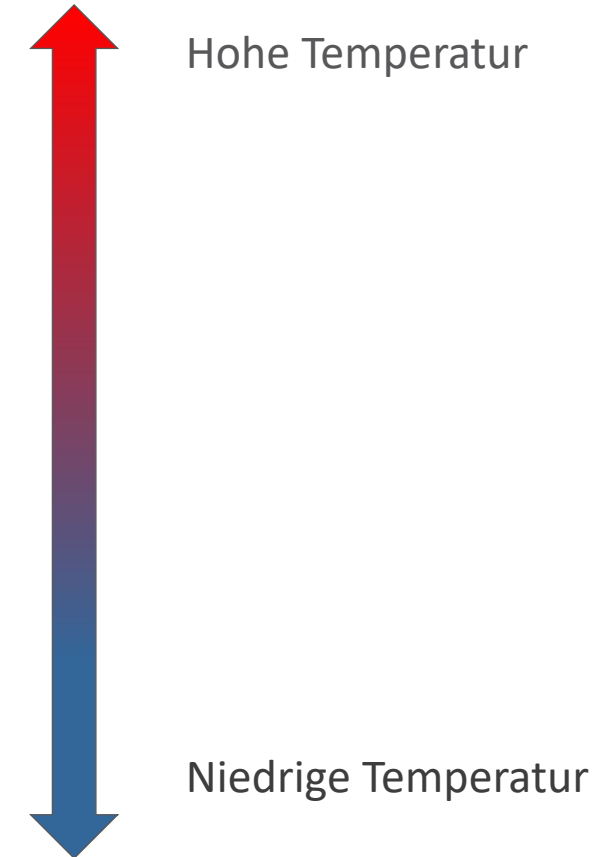


Linear und pyramidal
koordiniertes Cu

Antiferromagnet

**Kleine Unterschiede in der Synthese führen zu großen Unterschieden
in Struktur und Eigenschaften**

- Klassische Festkörpersynthese
- Chemischer Transport
- Mikrowellensynthese
- Metathese Reaktionen
- Sol-Gel und Hydrothermale Reaktionen
- Templatierung
- Schmelzsynthesen
- Weiche Chemie (Ionenaustausch, Interkalation, topochemische Reaktionen)



Organische Synthesen produzieren Gemische von Substanzen!

Aufreinigung folgt anschließend und ist oft möglich.

- Mechanische Separation (L. Pasteur)
- Rekristallisation
- Chromatographie
- Destillation
- ...

100% Ausbeute ist oft nicht notwendig.

Festkörpersynthesen sollten aber vollkommen rein sein!

- Oft instabil in Atmosphäre.
- Kleine Kristallite sind schwer mit der Hand zu trennen.
- Oftentimes unlöslich oder zersetzen sich in Lösung
- Hohe Schmelzpunkte oder können nicht sublimieren (Keine Chromatographie).
- Oft nicht-stöchiometrisch (Fe_{1-x}O , Na_xWO_3). Nicht Stöchiometrie gibt die Eigenschaften!
- Oftmals in Form “fester Lösungen”
- Polymorphe Materialien, metastabile Materialien.

$\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ = Rubin
 $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ PZT,
Piezoelectric

Ziel muss Phasenreinheit sein um Eigenschaften charakterisieren zu können

Phasenrein:

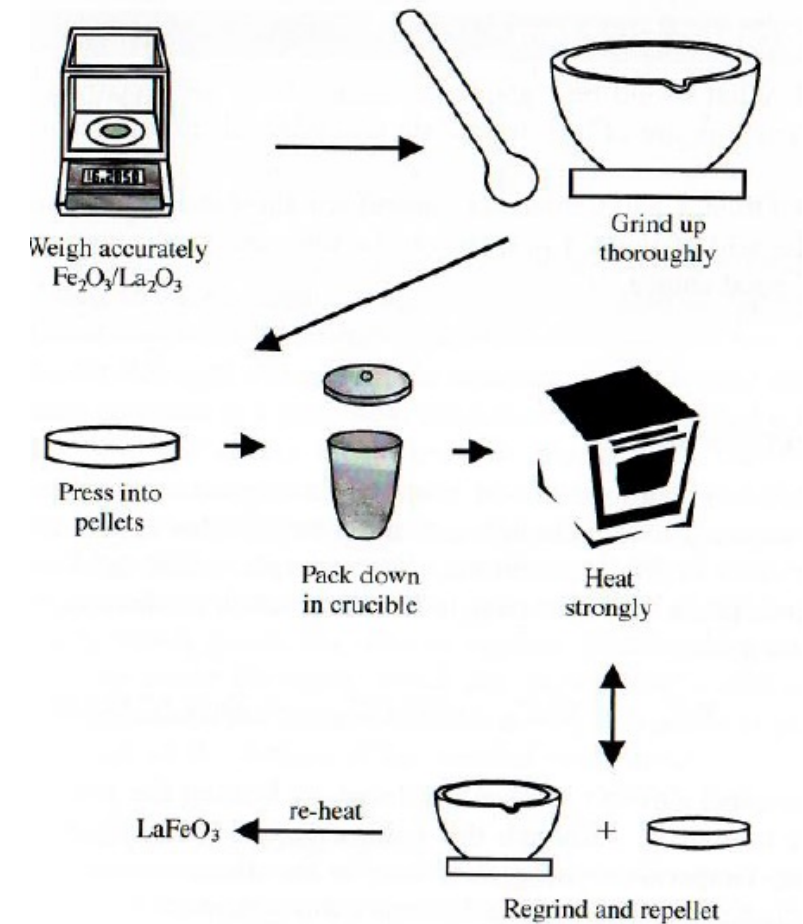
- Eine chemische Verbindung
- Eine kristalline Phase
- Keine Sekundärphasen

**Dies geht nur mit ausgesuchter Synthesroute,
welche von den Startmaterialien
(Precursoren) sowie dem gewünschten
Produkt abhängen.**

- Klassische Ansatz sind Hochtemperatursynthese
- $\text{PbO} + \text{TiO}_2$ ($\sim 900^\circ\text{C}$) \rightarrow PbTiO_3
- Mörsern/Mischen der Reaktanden, Pressen und Erhitzen

Shake 'n' bake oder beat 'n' heat.

Warum ist dies überhaupt notwendig?



Wiley: Reactions and Characterizations of Solids, Sandra Dann

Alle Festkörperreaktionen sind diffusionskontrolliert / diffusionslimitiert

Fick'sches Gesetz:

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

Fluss der diffundierenden Spezies ($\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

Konzentrationsgradient

Diffusionskoeffizient (cm^2/s)

Diffusionszeit τ_D :

$$\tau_D = l_D^2 / D$$

Diffusionlänge

Hohe Diffusionskoeffizienten ($> 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) notwendig um Reaktionen schnell (hohe Reaktionsrate) ablaufen zu lassen.

Beispiel: Bildung des MgAl_2O_4 Spinells

- $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$
- Reaktionen finden an den Kontaktflächen von MgO and Al_2O_3 statt.
- Nukleation startet und Produktphase wächst
 - Wachstum benötigt Diffusion von Mg^{2+} und Al^{3+} durch die Produktphase
 - Sehr langsam
 - Diffusionskontrolliert führt zu Wachstum mit $\text{Zeit}^{1/2}$

3 Möglichkeiten für schnelle Reaktionsraten:
Temperatur, größere Kontaktflächen oder
topotaktische/epitaktische Reaktionen

Das richtige Reaktionsmedium ist wichtig!

Reaktivität, Härte, Kosten, Duktilität sind wichtig

- Keramische Materialien (Tiegel und Schiffchen)
 - Al_2O_3 , nutzbar bis 1950°C \$30 (20 mL)
 - $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, nutzbar bis 2000°C \$100 (10 mL)
 - Benötigt Mutterpulver (insbesondere bei Al_2O_3)
- Edelmetalle (Tiegel, Schiffchen und Ampullen)
 - Pt, nutzbar bis 1770°C \$500 (10 mL)
 - Au, nutzbar bis 1063°C \$350 (10 mL)
 - Vorsicht, keine Reaktionen die mit dem Gefäß reagieren.
- Geschlossene Ampullen
 - SiO_2 -Quarz, Ag, Ta, Nb Ampullen

Einteilung des Chemikers nach der Zusammensetzung und den daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften:

Quarzglas (SiO_2) und **Quarzgut** (trüb durch feinste Bläschen) Einsatz für hohe Temperaturen (bis 1200 °C) und rasche Temperaturwechsel

Borosilikatgläser (Geräteglas 20, Rasotherm, Duran 50, Pyrex) enthalten als Glasbildner außer SiO_2 (75-80 %) noch B_2O_3 (7-16 %).

Alumosilikatgläser enthalten neben SiO_2 noch größere Mengen Al_2O_3 (20-22 %); hohe Gebrauchstemperatur (z. B. Supremaxglas)

Alkali-Erdalkalisilikatgläser mit kleinen Zusätzen an Al_2O_3 (3-4 %) sind als „Thüringer Gläser“ bekannt (weiche Gläser, z. B. AR-, GW- und Thüringer Apparateglas)

Bleisilikatgläser enthalten bis zu 50 Gew.-% PbO

Die Atmosphäre ist wichtig

- Oxide (Oxidierende Bedingungen) – Luft, O_2 , niedrige Temperatur
- Oxide (Reduzierende Bedingungen) – H_2/Ar , CO/CO_2 , hohe Temperatur
- Nitride – NH_3 oder inerte Atmosphäre (N_2 , Ar, etc)
- Sulfide – H_2S oder Ampullen mit S-Prekursoren
- Geschlossene Ampullen, Reaktionen im Vakuum, **SiO_2 Ampullen müssen trocken sein!** Oftmals C-Coating oder Glaskohlenstofftiegel notwendig.

Wahl des Reaktionsgefäßes muss unbedingt von Temperatur, Produktphase, Prekursor und der Reaktionsatmosphäre abhängen!

Welche Precursoren sollten genutzt werden?

Precursoren bestimmen das Reaktionsprofil, die Reaktionsrate und die Phasenreinheit

- Oxide = stöchiometrisch: $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$, aber oft sind Precursoren feucht (e.g. La_2O_3)
- Nitrate und Carbonate: Zersetzung während der Reaktion induziert Defekte und steigert die Reaktionsrate. **Keine geschlossenen Gefäße!**



- Metallhalide ist machbar, aber oft schlechte Idee. Halide bauen sich in Oxide ein.
- Metalle: Direkte Synthese sinnvoll
- Manchmal müssen Vorreaktionen stattfinden, wenn es starke Unterschiede im Schmelzpunkt gibt:



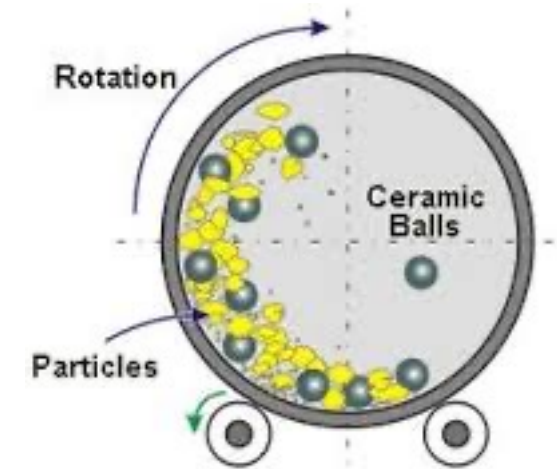
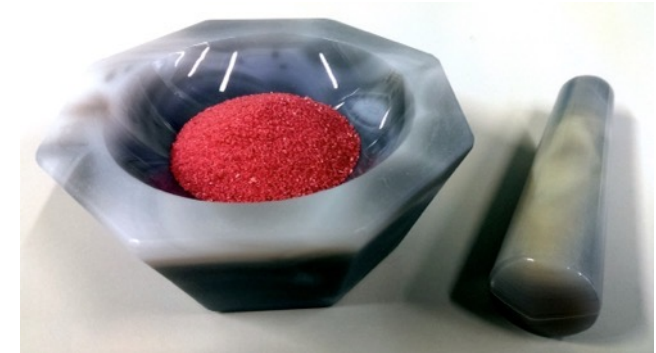
- Manchmal müssen Prekursoren hergestellt werden (Oxalate für Co-Fällung)

Mögliche Verunreinigungen - Reinheitsgrade

- grundsätzlich >99.9 % nach Herstellerangabe
- gereinigte (Destillation, Sublimation, Elektrolyse) Metalle verwenden
- Wasserstoff: oft in schweren Erdalkalimetallen (SE-Metalle)
- oxydische Oberflächenverunreinigung (z. B. Elektrolyt-Mn)
- CO₂-Eintrag: Aufnahme bei Hydroxiden
- transparente Oberflächenoxidation (z. B. Al, Mg,)
- **unangenehme Konsequenzen**
- EuO ($T_C = 70\text{ K}$) oder Yb₂O₃ ($T_N \sim 3\text{ K}$) als Verunreinigungen
- Ca₂Sb ist Ca₄Sb₂O; Ba₂₁Ge₂O₅ ist Ba₂₁Ge₂O₅H₂₄
- Umsublimieren von Arsen ($\rightarrow \text{As}_2\text{O}_3$)

Homogenisieren ist notwendig für Durchmischung!

- Möser und Pistill (Aceton manchmal sinnvoll)
- Kugelmahlen
- Sol-gel/hydrothermale Synthese
- Methode der Co-Fällung
- Schmelzsynthesen



Stöchiometrie in YBCO Materialien entscheidend

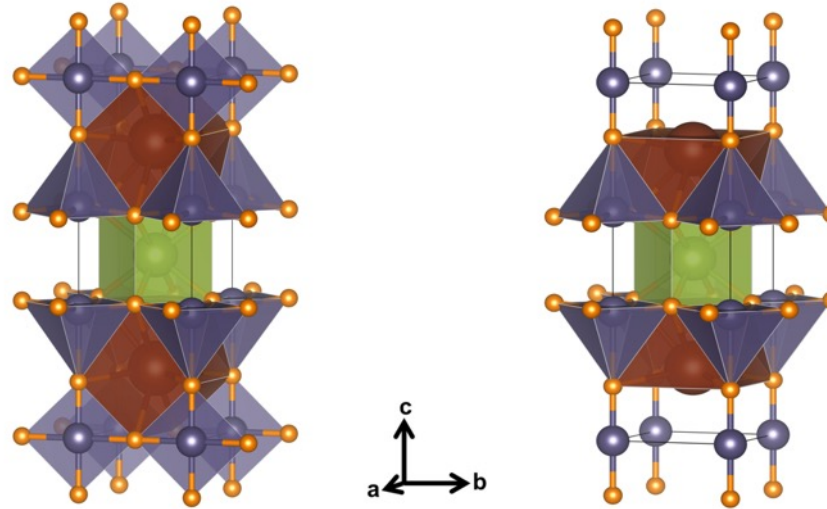


Oxidationsstufen:



Planar (+3) und pyramidal (+2)
koordiniertes Cu

Supraleiter



Oxidationsstufen:



Linear (+1) und pyramidal (+2)
koordiniertes Cu

Antiferromagnet

Kleine Änderungen der Synthesebedingungen beeinflussen die Stöchiometrie, Struktur und Eigenschaften.

Stöchiometrie in YBCO Materialien entscheidend

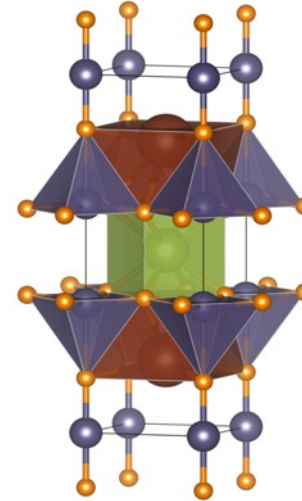
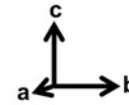
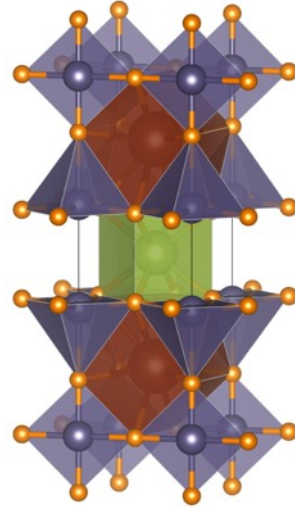


Oxidationsstufen:



Planar (+3) und pyramidal (+2)
koordiniertes Cu

Supraleiter



Oxidationsstufen:



Linear (+1) und pyramidal (+2)
koordiniertes Cu

Antiferromagnet

**Stöchiometrie kann
nicht stimmen!**

Kleine Änderungen der Synthesebedingungen beeinflussen die Stöchiometrie, Struktur und Eigenschaften.

Stöchiometrie in YBCO Materialien entscheidend



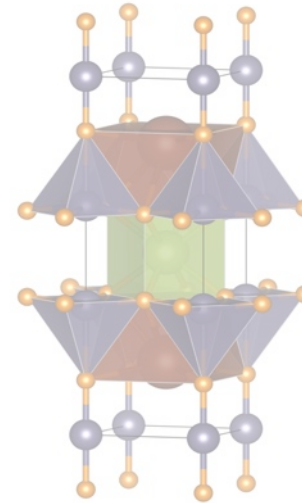
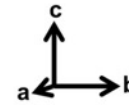
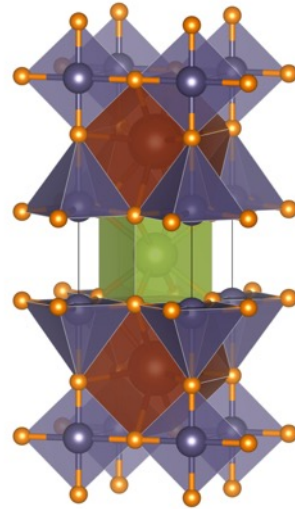
Oxidationsstufen:



Planar (+3) und pyramidal (+2)
koordiniertes Cu

Supraleiter

Supraleitend bei $0 \leq x \leq 0.65$,
Optimum bei $x \sim 0.07$

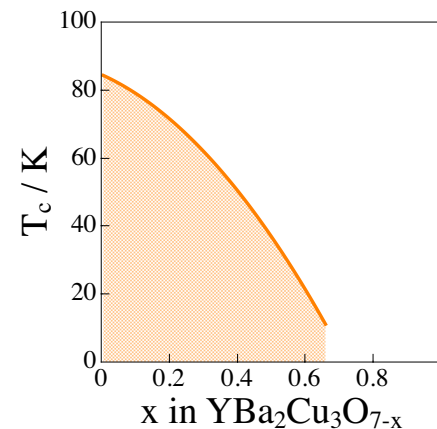


Oxidationsstufen:

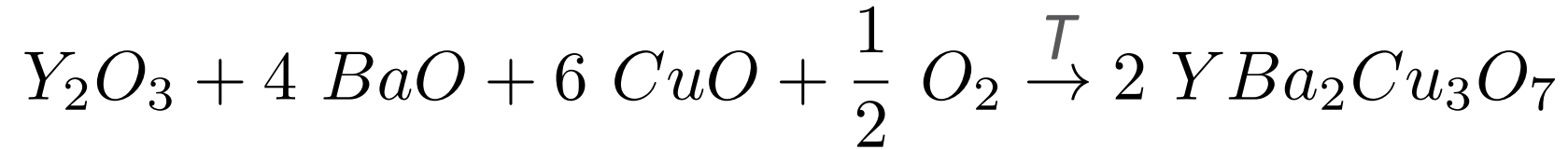


Linear (+1) und pyramidal (+2)
koordiniertes Cu

Antiferromagnet



Kleine Änderungen der Synthesebedingungen beeinflussen die Stöchiometrie, Struktur und Eigenschaften.



Die Wahl der Precursoren entscheidet über den Ablauf der Synthese und Reinheitsgrad:

- Y_2O_3 : unproblematisch. Unreaktiv bei niedrigen T und nicht hygroskopisch.
- BaO: problematisch. Reagiert zu $BaCO_3$ mit CO_2 aus Atmosphäre.

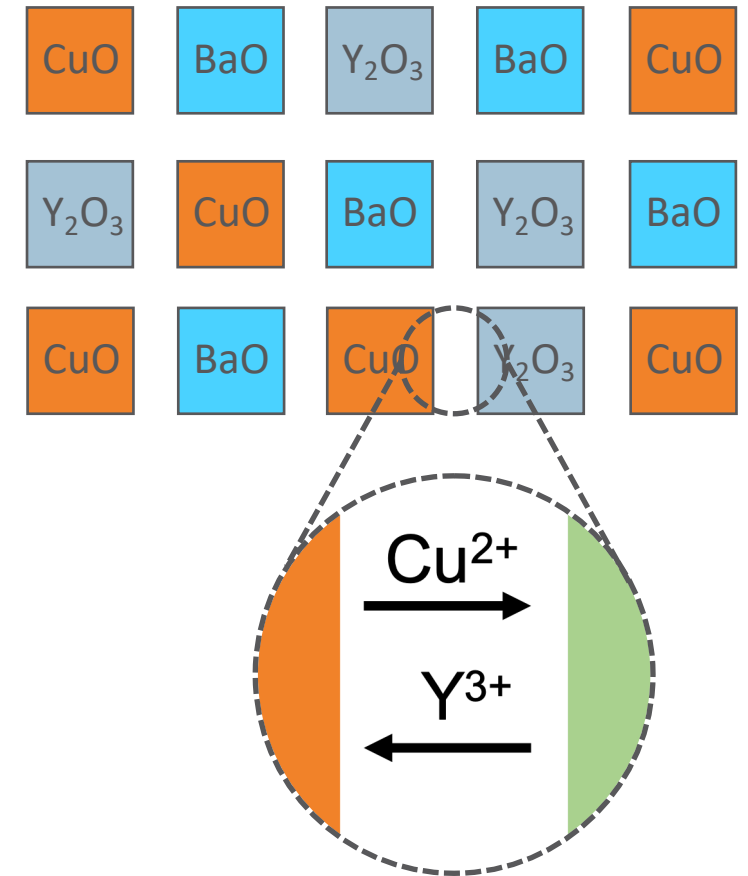
Lösung: $Ba(NO_3)_2$. Nitrate zersetzen sich leichter unter Bildung von BaO und schnellerer Reaktion.

- CuO: unproblematisch, solange Kontakt mit Reaktionsmedium vermieden wird.
- O_2 durch Atmosphäre oder $p(O_2)$

YBa₂Cu₃O_{7-x}: Vermischung und Kontaktfläche

Mörsern notwendig um diffusionslimitierte Reaktionen zu beschleunigen

- Precursor Partikel vermischen.

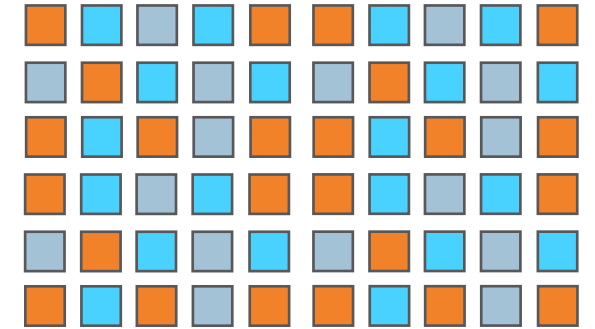


Diffusionskontrollierte
Reaktion über Grenzfläche

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: Vermischung und Kontaktfläche

Mörsern notwendig um diffusionslimitierte Reaktionen zu beschleunigen

- Precursor Partikel vermischen.



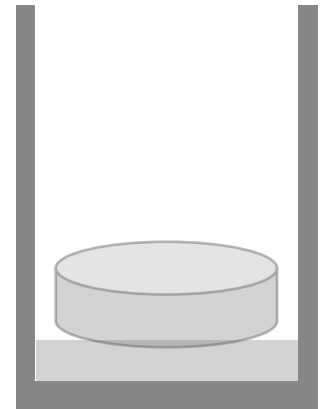
- Partikel zu zerkleinern führt zu größerer Grenzfläche,

Würfel Kantenlänge = 1 cm; Anzahl der Kristallite = 1, Oberfläche 6 cm²

Würfel Kantenlänge = 100 Å; Anzahl der Kristallite = 10¹⁸, Oberfläche 6 x 10⁶ cm²

Mörsern notwendig um diffusionslimitierte Reaktionen zu beschleunigen

- Precursor Partikel vermischen.
- Partikel zu zerkleinern führt zu größerer Grenzfläche,
Würfel Kantenlänge = 1 cm; Anzahl der Kristallite = 1, Oberfläche 6 cm^2
Würfel Kantenlänge = 100 Å ; Anzahl der Kristallite = 10^{18} , Oberfläche $6 \times 10^6 \text{ cm}^2$
- Pelletierung um Kontakt sicherzustellen. Mutterpulver um ungewünschte Reaktionen zu verhindern.

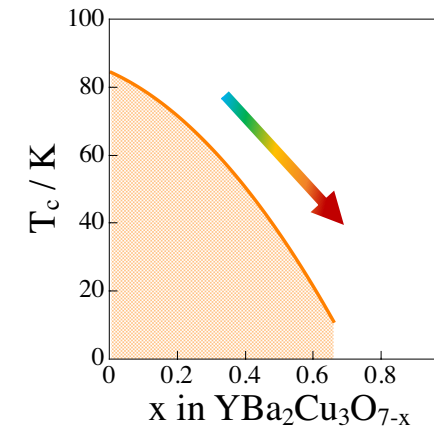
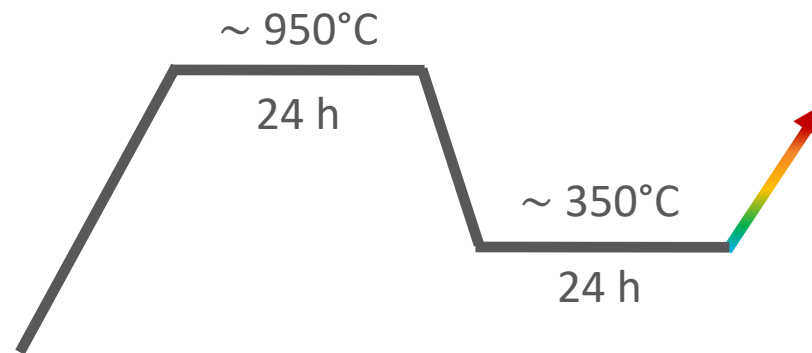


Hohe Reaktionstemperaturen erleichtern die Diffusion und beschleunigen die Reaktion $D = D_O \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$

- Aber welche Temperatur ist am Besten für die Reaktion? **Regel von Tammann 2/3 vom Schmelzpunkt**

$$T_m(\text{BaO}) = 1923\text{ °C} ; T_m(\text{CuO}) = 1326\text{ °C} ; T_m(\text{Y}_2\text{O}_3) = 2425\text{ °C}$$

- Hohe Temperatur ist aber reduzierend durch O_2 – Verlust und somit Verlust von Stöchiometrie.
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei niedriger Temperatur, Einstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ durch Temperaturprofil



1) Mögliche Auswahl an Reaktanzen

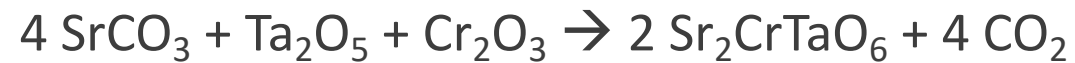
- Sr Metall – schwer zu handhaben, reaktiv und oxidiert schnell
- SrO – zieht CO_2 & Wasser, mp = 2430°C
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – mp = 570°C (benötigt Vorreaktion), hygroskopisch (Gewichtsveränderung)
- SrCO_3 – zersetzt sich zu SrO bei 1370°C

- Ta Metall – mp = 2996°C , sehr hartes Material, Mörsern nicht möglich
- Ta_2O_5 – mp = 1800°C

- Cr Metall – schwer zu handhaben, reaktiv und oxidiert schnell
- Cr_2O_3 – mp = 2435°C
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – mp = 60°C , Zusammensetzung ist ungenau

2) Stöchiometrische Reaktion und Gefäß?

- 5 g von $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ (FW = 504.2 g/mol, 0.01 mol)
- Reaktion:



- Wir benötigen:

SrCO_3	2.9526 g	(0.02 mol)
Ta_2O_5	2.2095 g	(0.005 mol)
Ta_2O_5	0.7600 g	(0.005 mol)

- Gefäß: Al_2O_3 Tiegel
- Mutterpulver!

3) Reaktionstemperatur

Tammann's Regel:



Vollständige Umsetzung bei 1150°C möglich, aber praktisch wird sich noch Cr_2O_3 finden lassen.

1. Entweder Reaktion bei $1500 - 1600^\circ\text{C}$ oder

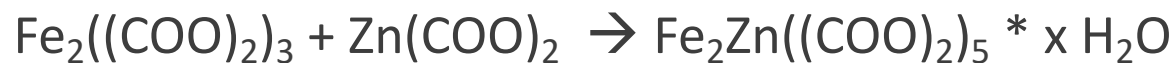
2. Mehrfache Heizschritte

Einige binäre Oxide sind zu stabil um zu reagieren!

Co-Fällung hilft bei der Vermischung und erzeugt besser verarbeitbare Precursoren.

Beispiel: Bildung von ZnFe_2O_4

- Mische Zn und Fe zusammen in Wasser in 2:1 Verhältnis. Zugabe von Oxalsäure (oder schon als Oxalate).
- Wasser verdampfen führt zur Fällung von gemischten Zn/Fe Oxalaten (hydratisierte Spezies).



- Anschließend Kalzinierung bei 1000°C



Viele Halbleiter/intermetallische Phasen können direkt aus den Elementen erhalten werden



Verbindungen mit volatilen Elementen müssen ggf im Überschuss zugegeben werden, d.h. 10wt% LiOH für Li Verbindungen, Sb, ...

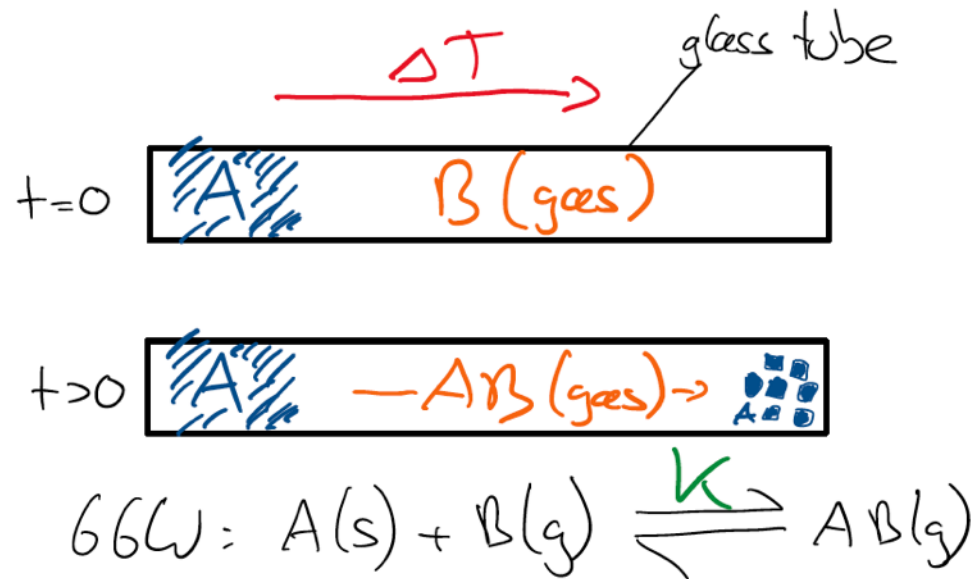
Limitierung der Hochtemperatursynthese

- Hohe Temperaturen sind teuer (vor allem industriell)
- Kann dennoch zu unvollständigen Reaktionen führen
- Kann inhomogene Produkte liefern
- Verlust von Reaktanden
- Keine kinetische Kontrolle möglich
- Keine Kontrolle des Gefüges / der Mikrostruktur
- Es kann schwierig sein volatile Elemente einzubauen (i.e. Ag⁺).
- Tieftemperatur oder metastabile Phasen nicht erreichbar
- Hohe (Kation) Oxidationszustände sind oft instabil bei hohen Temperaturen da Thermodynamik zur **Reduction** führt:



Gasevolution von O₂ entropisch begünstigt, größerer Einfluss bei höheren Temperaturen.

Methode zur Synthese oder Aufreinigung von Materialien entlang eines Temperaturgradienten in der Gasphase

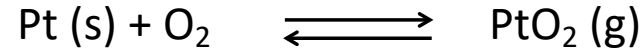


Endotherme Reaktionen: Bildung bei hohen T
und Zersetzung bei niedrigen T
=

Aufgereinigtes Produkt A auf der kalten Seite

- Transportierendes Gas B reagiert mit Feststoff A, welches sich anschließend in der kälteren oder heißeren Region der Ampulle zersetzt.
- Reaktion im chemischen Transport ist nicht diffusionslimitiert
- Gleichgewichtskonstante K muss klein sein; wenn zu groß dann ist AB zu stabil. Wenn $K = 0$, keine Reaktion
- Ideal sind $\Delta T \sim 50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$

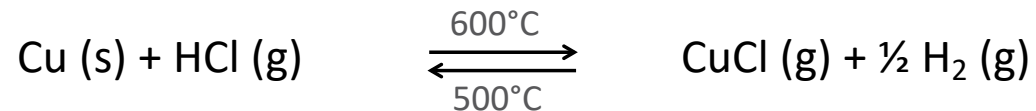
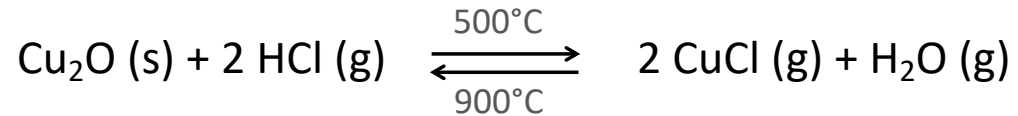
- Endotherme Reaktion Pt Aufreinigung (Bildung von PtO_2 @ 1200°C , diffundiert zu niedriger T und scheidet Pt ab):



- Van Arkel Methode* (Exotherme Reaktion zwischen M und I_2 , M scheidet bei hoher T ab):



- Separation von Cu von Cu_2O mit HCl als Transportagenz:



CuCl bildet sich exotherm aus Cu_2O und endotherm aus Cu, dadurch scheidet sich Cu_2O bei hohen T und Cu bei niedrigen T ab!



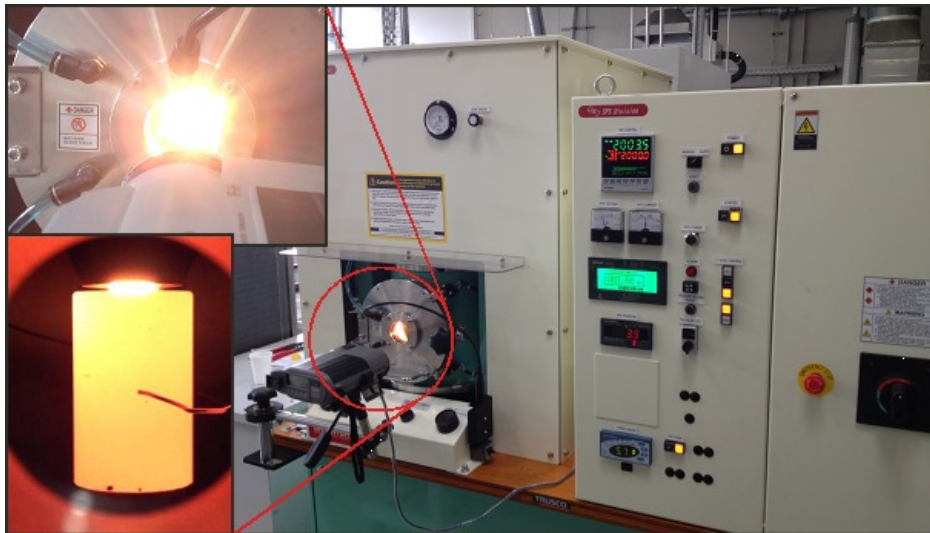
Mikrowellen interagieren mit der Materie

- Joule Wärme wenn freie Ladungsträger vorhanden
- Dielektrisches Heizen sollten dipole vorhanden sein

(1) Dipole reagieren langsam mit dem oszillierenden elektromagnetischem Feld

(2) Material konvertiert Energie zu Wärme (Strahlenabsorption)

(3) Extrem schnelles Erhitzen

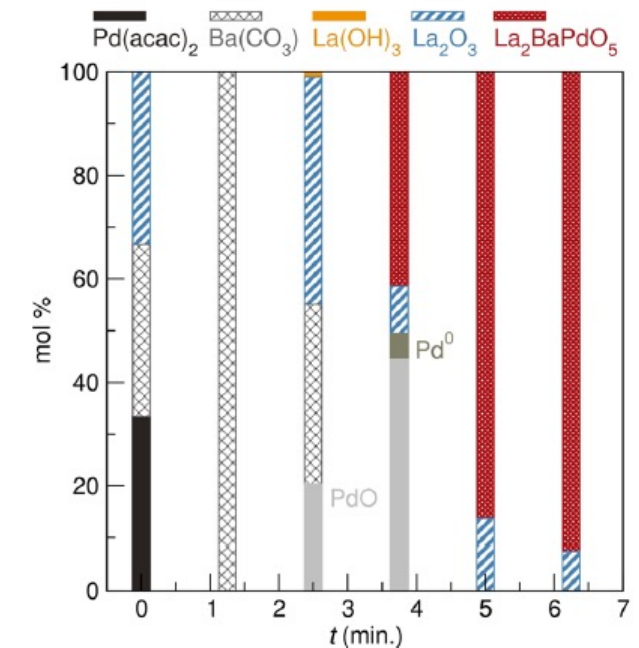
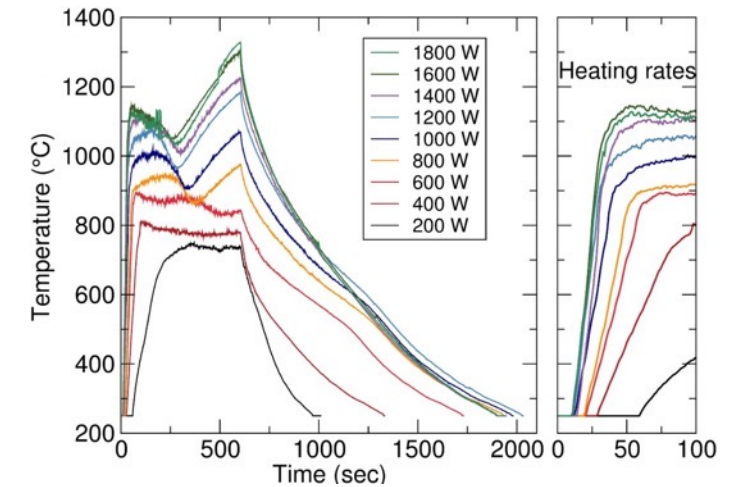


Entweder das Material koppelt an die Mikrowellenstrahlung, oder es werden Suszeptormaterialien wie C oder SiC genutzt.

Kann für unterschiedliche Materialklassen verwendet werden

- Intermetallische Verbindungen, z.B. halb-Heusler TiNiSn
- Oxide, z.B. CoFe_2O_4
- Carbide, z.B. SiC
- Nitride, z.B. AlN, GaN
- Chalkogenide, z.B. Bi_2Te_3
- Phosphate
- Schnelle Heizraten
- Zeit- und Energieeffizient
- Metastabile Materialien möglich
- Problem: Präzise Temperaturkontrolle

Mikrowellensynthese



Eine Metathese Reaktion beinhaltet den Austausch von Anionen, jedoch kann auch ein Redoxprozess involviert sein



Wichtig: Ausgangsmaterialien um stark exotherme Reaktionen hervorzurufen

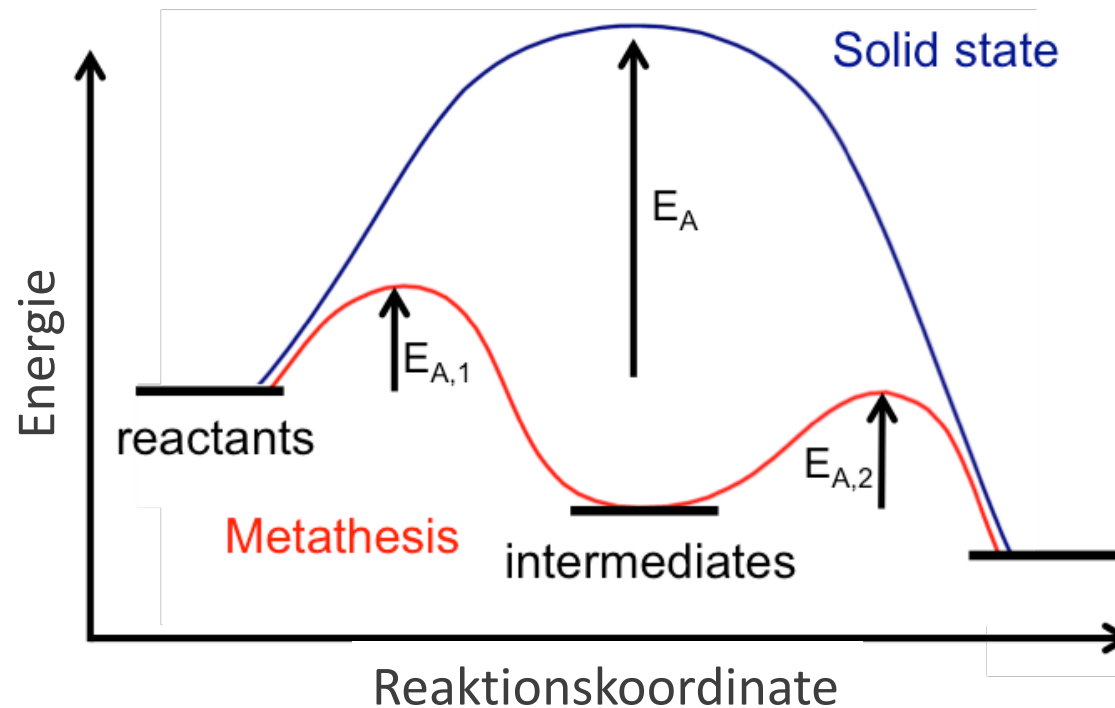
- $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{NaCl} \quad \Delta H < 0$
- $\text{MoCl}_5 + 5/2 \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{MoS}_2 + 5\text{NaCl} + 1/2 \text{S} \quad \Delta H = -213 \text{ kcal/mol}$

Normalerweise muss nur gezündet werden, danach selbstpropagierende Reaktion.

Nebenphasen können gewaschen werden.

Metathese Reaktionen laufen über unterschiedliche Intermediate und mit niedrigen Aktivierungsbarrieren ab:

- Niedrige Temperaturen oftmals ausreichend (Kühlung!!)
- metastabile Polymorphe können erhalten werden
- Andere Reaktionspfade als klassische Hochtemperatursynthese



Weitere Beispiele, Perovskite:



Solvothermale Synthesen erfolgen als homogene oder heterogene Reaktionen in Gegenwart einer Flüssigkeit oberhalb von Raumtemperatur und Drücken über 1 bar (geschlossene Gefäße).

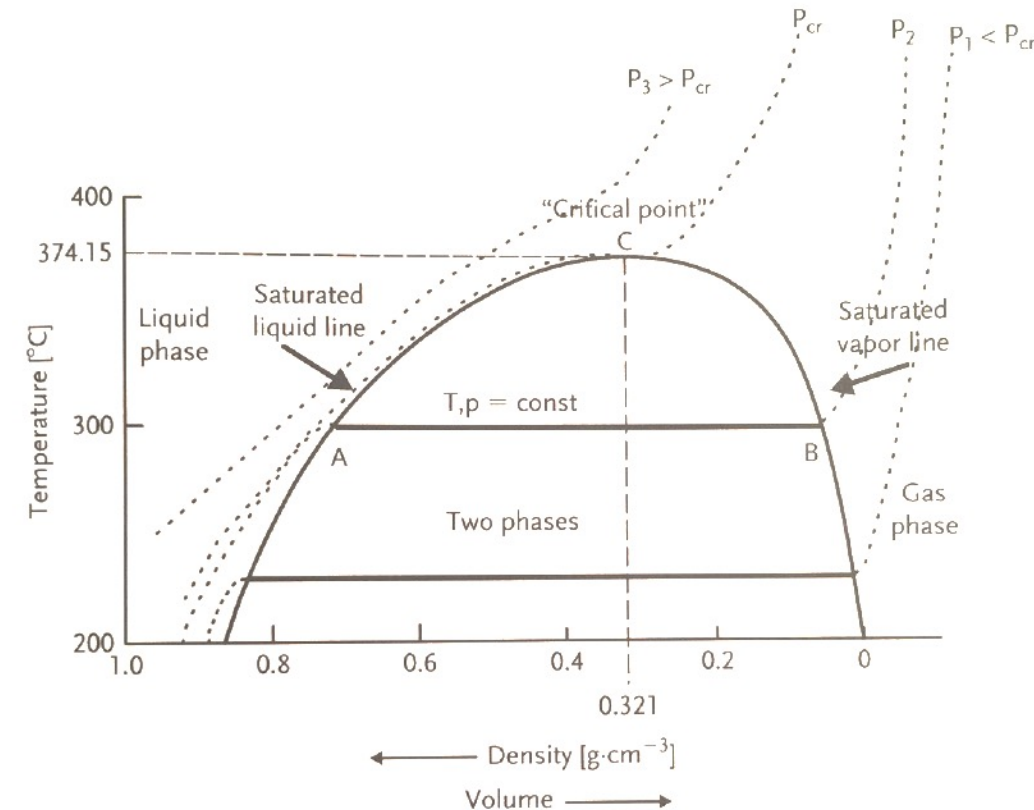
Lösemittel: Wasser (hydrothermal), Ammoniak (ammonothermal), Alkohole (alcothermal)

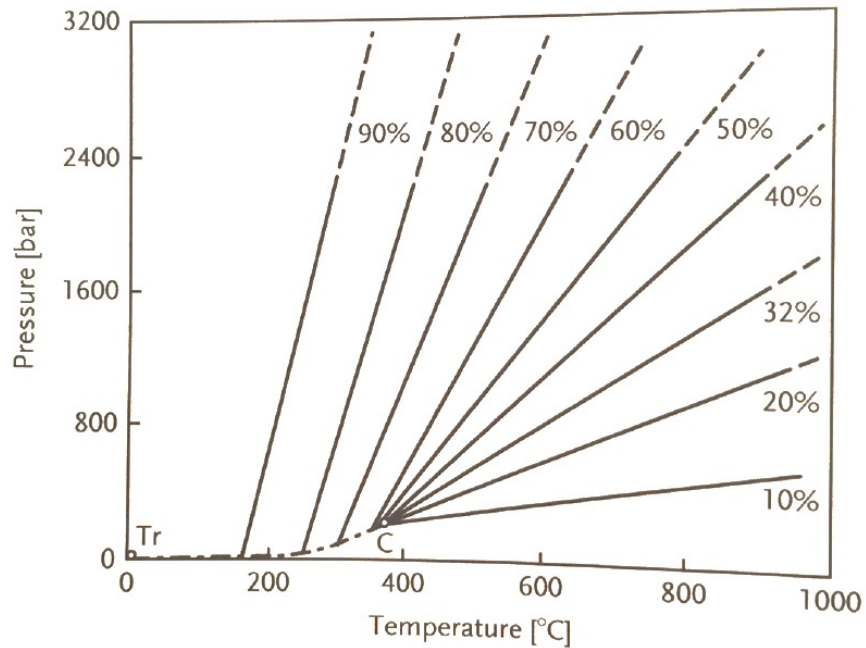
Wird genutzt um Oxide, Molybdate, Silikate und Zeolite zu synthetisieren.

Solvothermal erzeugt Produkte die nicht über klassische Syntheserouten dargestellt werden können.



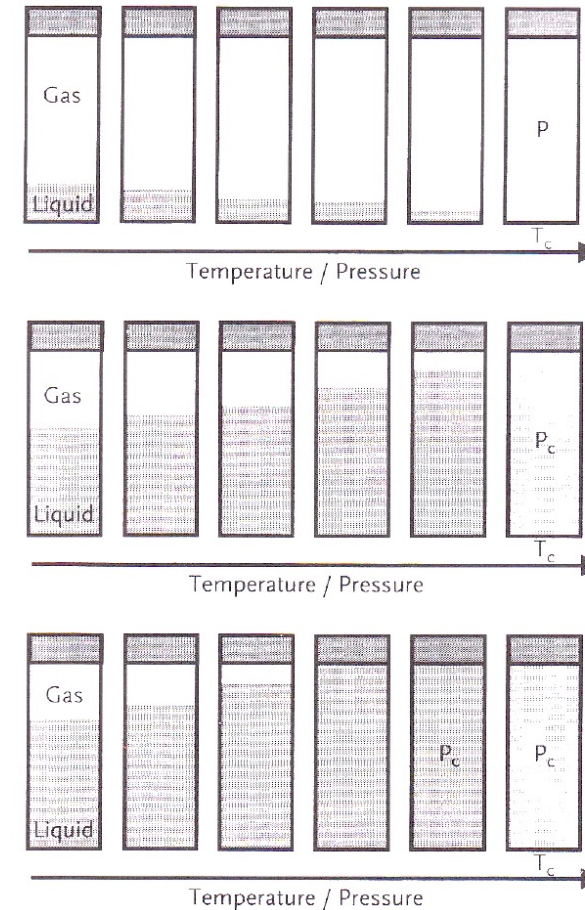
- Solvothermale Reaktionen sind isothermal (Gleichgewichtsreaktionen)
- Substanzen welche unter Standardbedingungen unlöslich sind können in Lösung gebracht werden
- Hydrothermal: Wasser ist das Lösemittel und das Druckmedium im Zweiphasenregime.
- Bei hohen T: Ionenprodukt von H_2O steigt, Viskosität sinkt. Dies führt zu besserer Diffusion
- Oft Mineralisatoren notwendig. Na_2CO_3 oder Polymere
- pH Kontrolle notwendig!



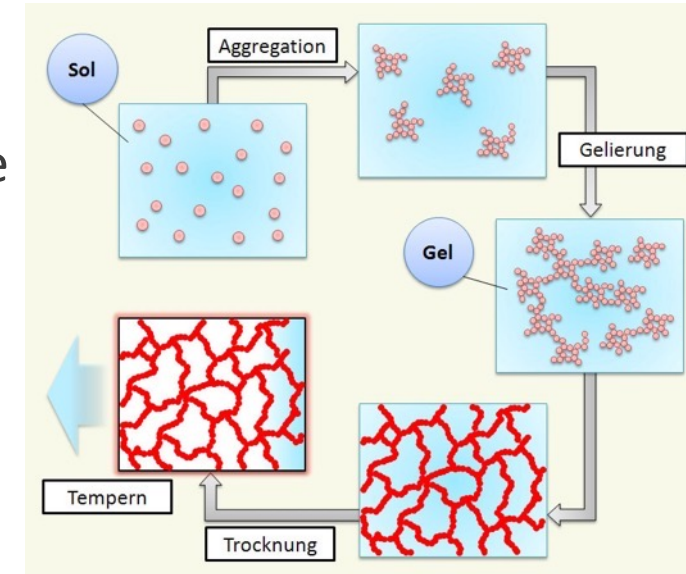


Füllgrad entscheidet über Druck, Reaktion und Überkritikalität

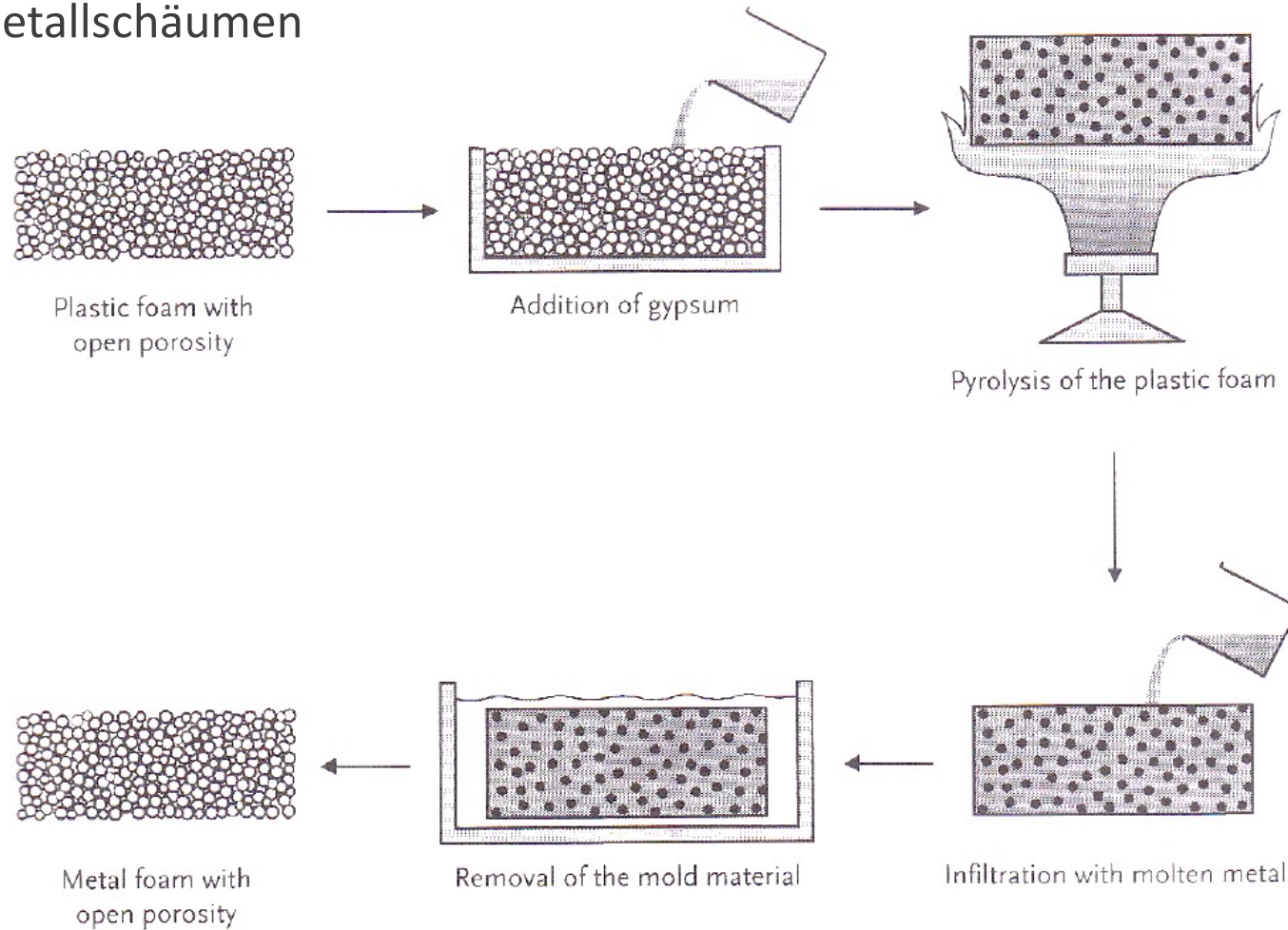
Normal sind Füllgrade von 30 %.



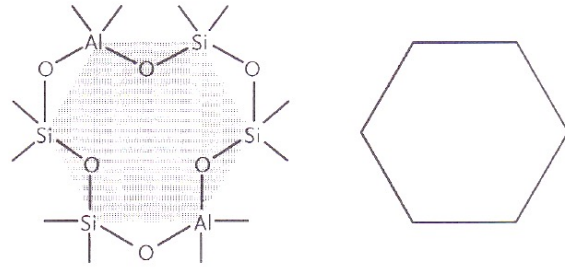
- Sol-gel Synthesen erlauben Produktbildung bei Gelierung, anstatt von Fällung und Kristallisation. Während Kristallisation Keimbildung und Wachstum beinhaltet (Diffusion) führt Gelierung zu Trapping der Ionen.
- Kinetisch bevorzugte Produkte können erhalten werden, z.B. hexagonale „Perovskite“
- Sol: Stabile Suspension von kolloidalen Partikeln und Polymeren in Lösung
- Gel: Poröses, dreidimensionales Netzwerk von Flüssigkeit umschlossen. Gelierung beinhaltet oft die Bildung kovalenter Bindungen.
- Synthese beinhaltet Hydrolyse und Kondensation. pH Kontrolle essentiell
- Precursoren: Alkoxide guter Start um Hydroxid-Fällung zu vermeiden



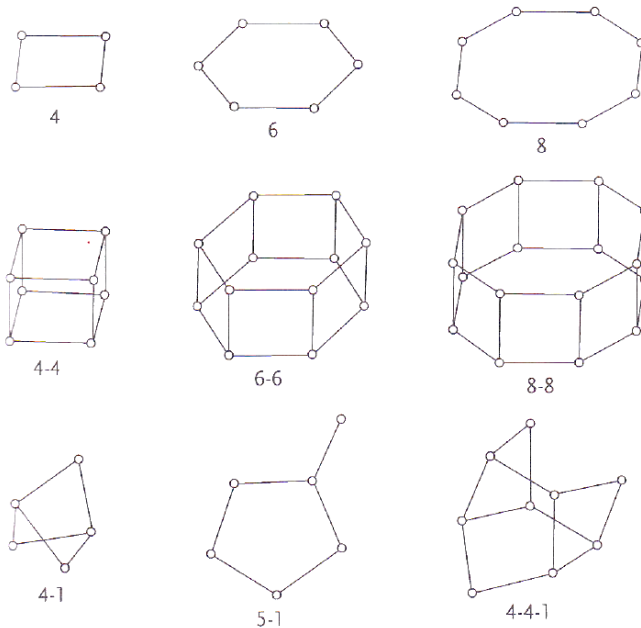
Casting von Metallschäumen



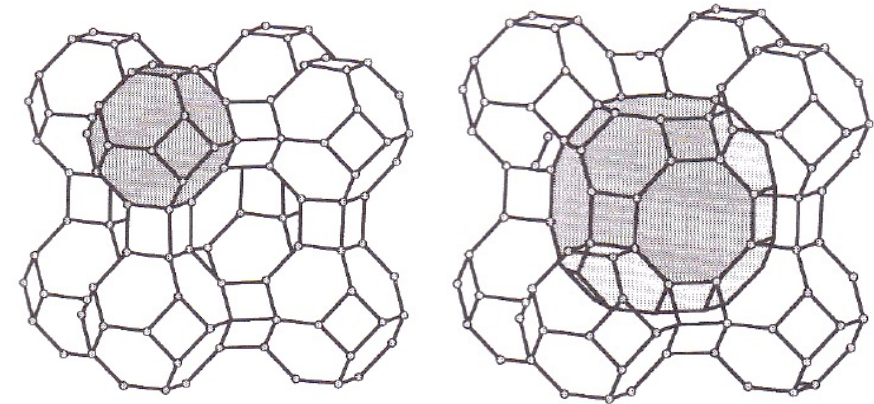
Zeolites



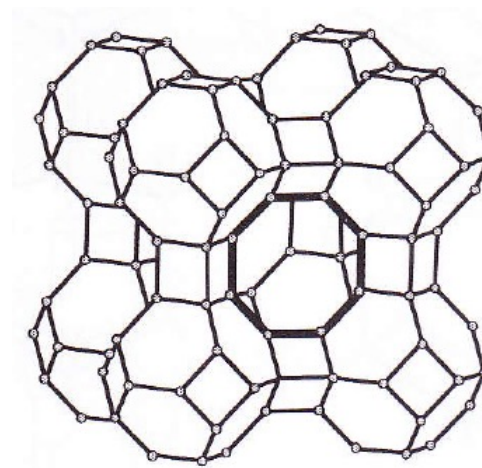
Sechsring Struktur von SiO_4 und AlO_4 Tetraeder



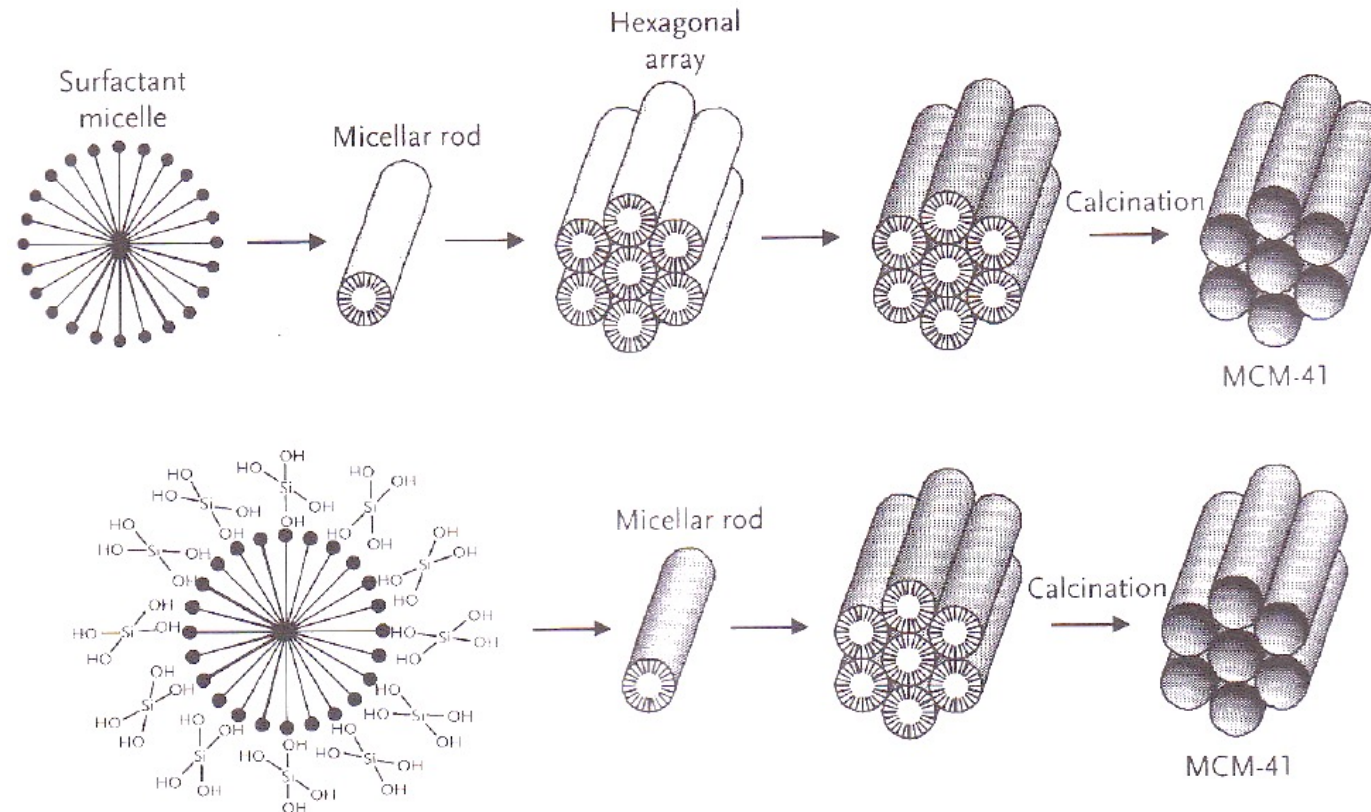
Mögliche Baueinheiten



Zeolite – A mit Sodalith Käfigen und Hohlräumen



Mithilfe von Surfactants kann templatiert werden und Morphologie kontrolliert werden



Festkörpersynthesen nutzen oft hohe Temperaturen was zu thermodynamischen Produkten führt

Synthese bei niedrigen Temperaturen produziert oft metastabile (kinetische) Produkte, dies wird oft als “weiche Chemie – soft chemistry” bezeichnet.

- Schmelzflusssynthese
- Interkalation, Ionenaustausch, Exfolierung und topochemische Kondensationsreaktionen

provide direct access to complex heterostructures.

Another rational-design approach is that of *chimie douce*, or soft chemistry, which involves the low-temperature modification of existing solid structures to form new solids that retain many of the structural features of the precursor phase.^{2,14} Using the principles of soft chemistry, it is possible to synthesize a variety of metastable solids having structures that do not form using more conventional solid-state reactions. Using this approach, solid-state chemists can choose a precursor

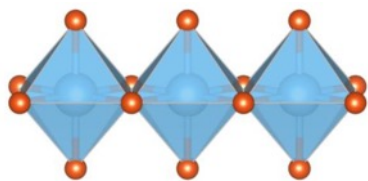
Synthese von $\text{TiO}_2(\text{B})$

- $2 \text{KNO}_3 + 4 \text{TiO}_2 (@900^\circ\text{C}) \rightarrow \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$
- $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 + \text{HNO}_3 (\text{aq}) (@\text{RT}) \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 * \text{H}_2\text{O}$

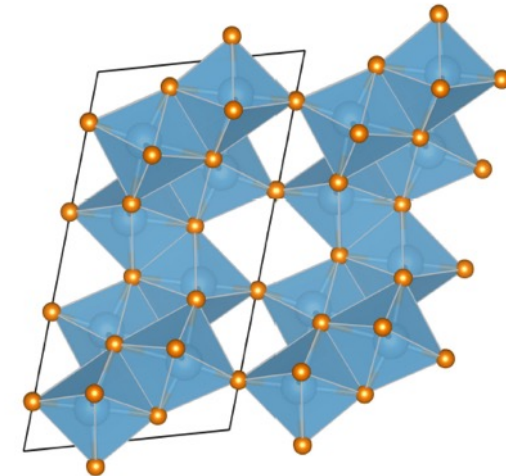
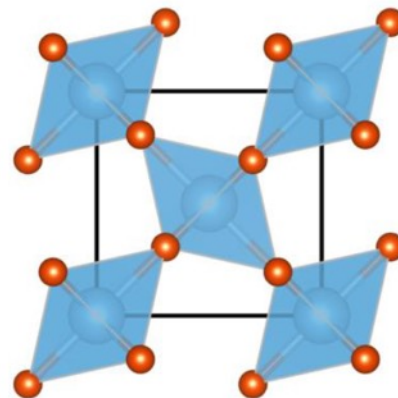
Ionenaustausch

- $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 * \text{H}_2\text{O} (@500^\circ\text{C}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{B}) + \text{H}_2\text{O}$

Topotaktische Dehydrierung



Rutil: Ecken- und Kantenverknüpft

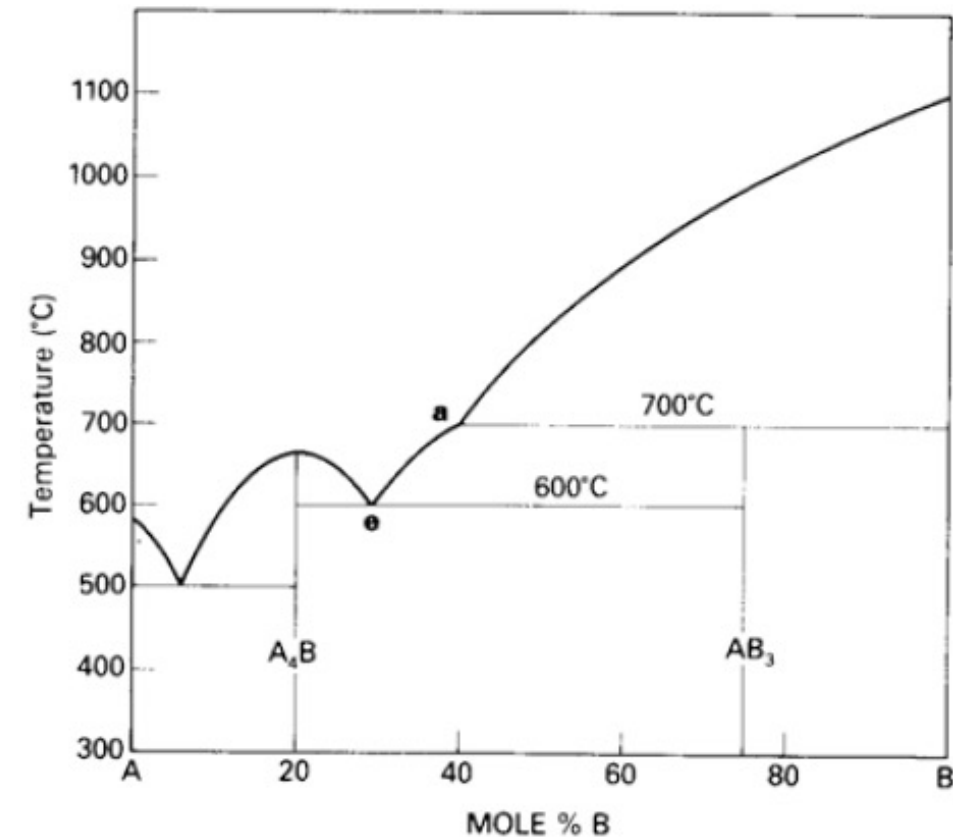


$\text{TiO}_2(\text{B})$:
Kantenverknüpfung
mit Tunneln

Phasendiagramme in Hochtemperatursynthesen wichtig, können aber Probleme liefert:

- Kristallzucht bei inkongruenten Schmelzen eher schwierig
- A_4B kann aus der stöchiometrischen Schmelze gezogen werden, AB_3 nicht

Falls direkte Schmelz – Quench Ansätze nicht möglich sind, sind Schmelzflusssynthesen ideal



In der Schmelzflusssynthese sind die geschmolzenen Salze die Lösemittel.

Oxide wie Bi_2O_3 und PbO besitzen niedrige Schmelzpunkte und eignen sich als Lösemittel. Eutektische Gemische auch hilfreich.

Beispiel: PbTiO_3 kann in PbO/PbF_2 Schmelzen kristallisiert werden.

Wichtig: Schmelze aussuchen welche sich für das gewünschte Produkt eignet.

Oft sind Alkali. und Erdalkalihydroxide geeignet.

Synthesen in der Schmelze

PbF_2 - PbO

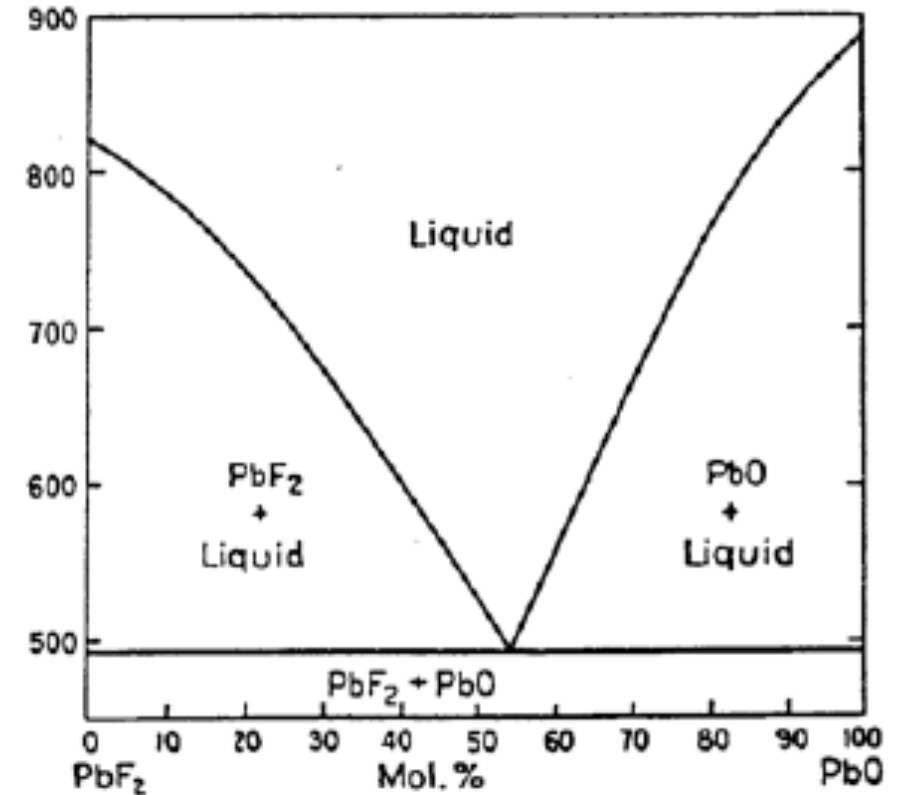


FIG. 1674.—System PbF_2 - PbO .

C. Sandonnini, *Atti reale accad. sci., Torino*, 22 [I] 959 (1914).

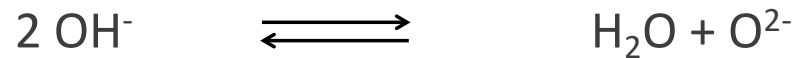
Synthesen in der Schmelze – Generelle Aspekte

- Gelöste Reaktanden führt zu besserer Vermischung und Reaktion
- Viele anorganische Materialien sind unlöslich in Wasser oder organischen Lösemitteln, Salzschnmelzen können jedoch Löslichkeit erzwingen in Materialien mit ionisch – kovalenten Bindungen.
- Langsames Abkühlen liefert oft Kristalle
- Wenn das Lösemittle wasserlöslich ist, kann es einfach separiert werden.
- Synthese muss bei Temperaturen stattfinden in denen das Flussmittel flüssig ist.
- Es kann Probleme mit der Reinheit geben, wenn sich das Flussmittel einlagert. Daher oft Nutzung von Flussmitteln die schon die gewünschten Ionen erhalten, oder bei denen die Ionen zu groß sind um eingebaut werden zu können.

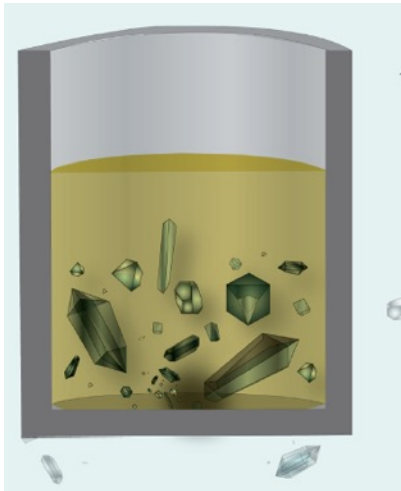
Beispiel SrAlTaO_6 in SrCl_2 Schmelze oder PbZrO_3 synthesis in B_2O_3 flux.

Eutektischer Punkt führt zu Schmelze unter 200°C.

Lux Flood Konzept zur Säure-Base in Schmelzen

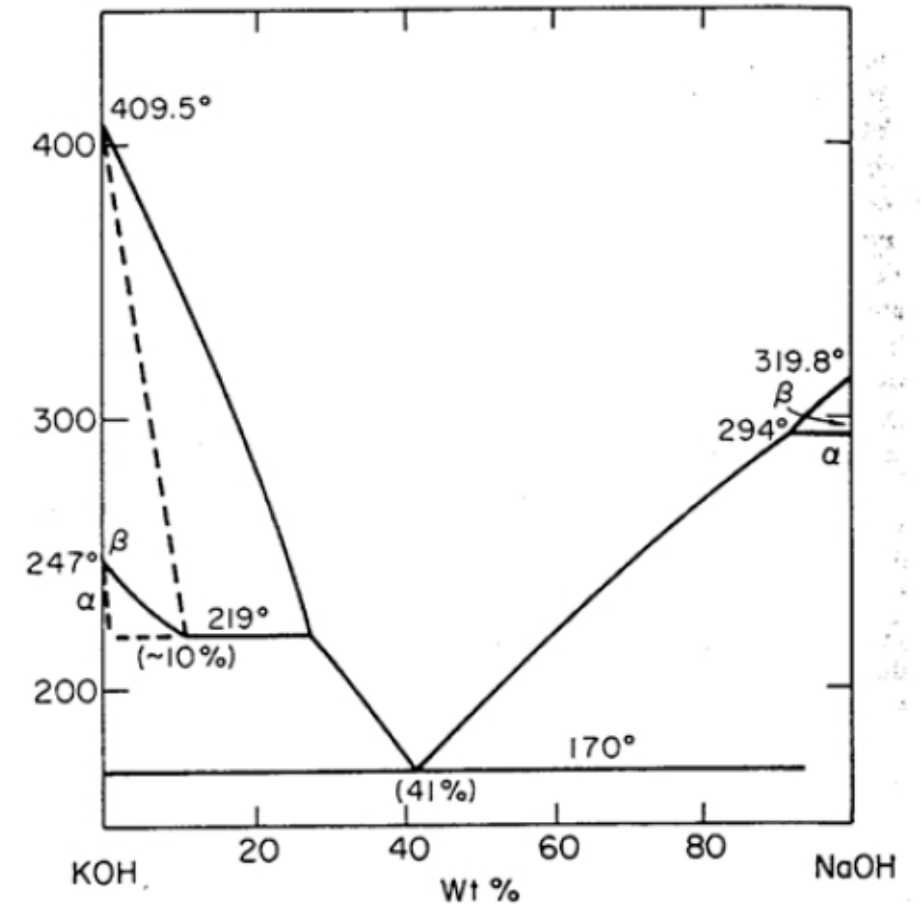


OH^- ist die neutrale Spezies, H_2O die Säure und O^{2-} die Base.

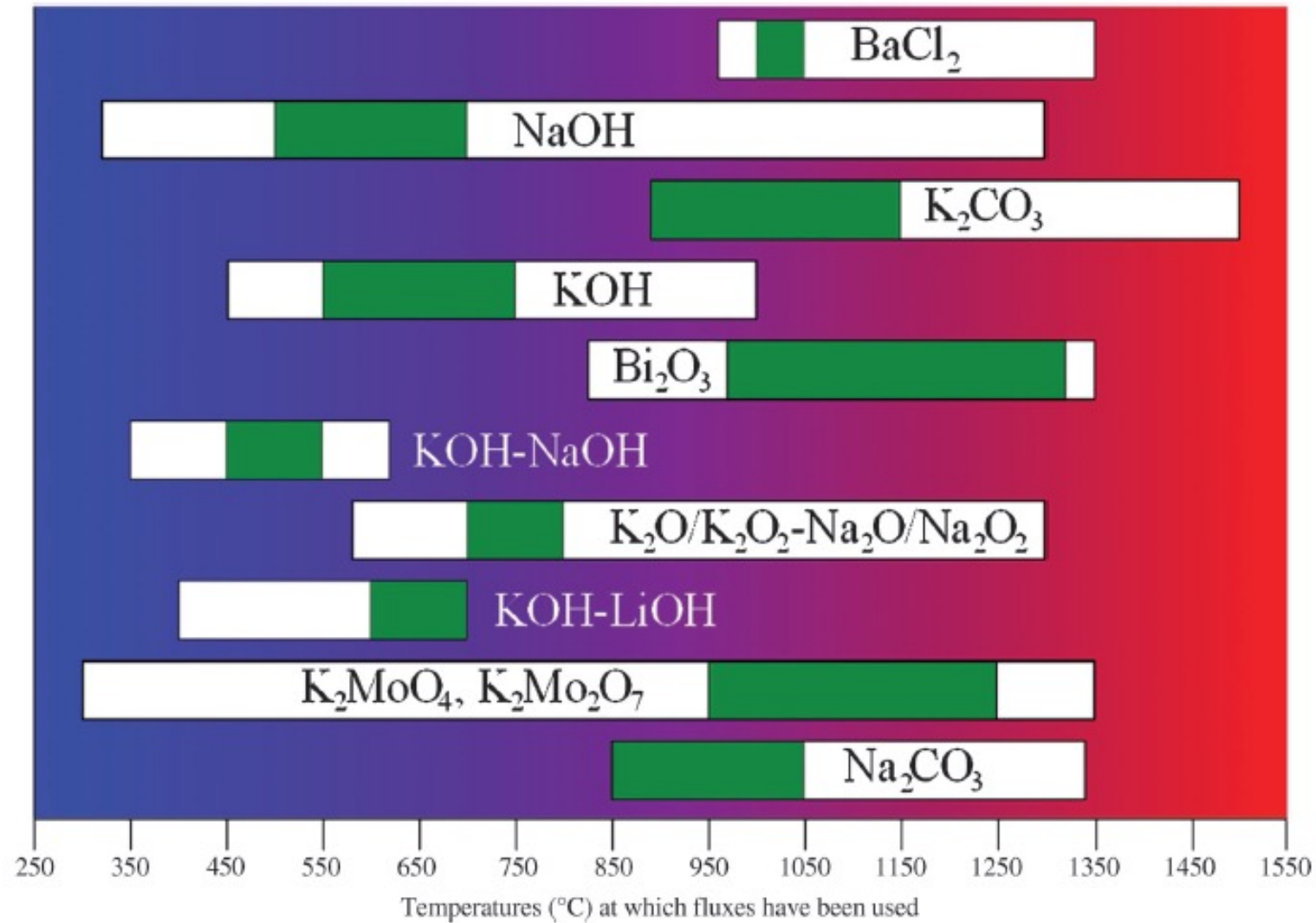


Schmelze in Ag Tiegel. Geschlossen + Wasser entspricht saurer Umgebung, offen basischer Umgebung

NaOH / KOH Pseudobinäres Phasendiagramm



Typische “Lösemittel” und deren T-Bereich



Oftmals können auch geschmolzene Metalle als Lösemittel verwendet werden, solange das Metall keine festen Verbindungen mit den Reaktanden eingeht.

- $\text{Mn} + 2\text{Si (Cu liquid @1200}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{MnSi}_2$

Cu als Lösemittel verhindert Verlust an Mn bei hohen T.

- $\text{Yb}_{14}\text{AlSb}_{11}$ aus Sn Schmelzen. Sogar Dotierung mit Mn möglich.

Sn kann mit HCl gewaschen werden (falls Produkt gegen HCl stabil), ansonsten Heißzentrifuge

Große Einkristalle sind technologisch wichtig und benötigen hohe Reinheit.

- Si für Halbleiterindustrie
- LiNbO_3 aus Schmelzen für die Telekommunikation
- YAG ($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) Laserapplikationen

Große Einkristalle mit niedriger Defektkonzentration notwendig.

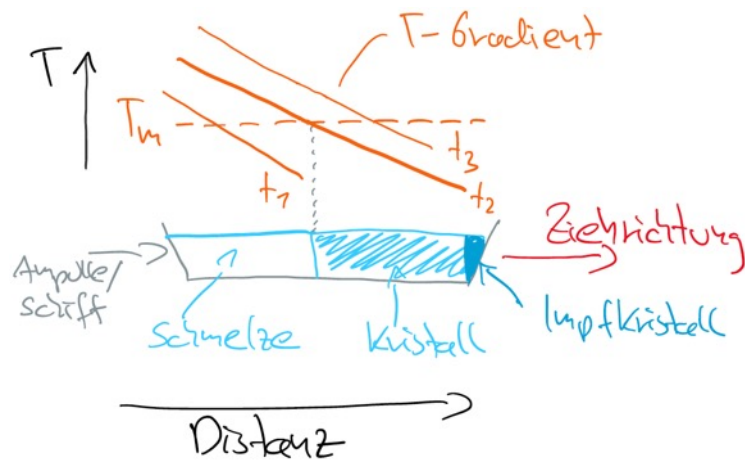


Fig. 1. Polymaterial, single crystal and wafers of silicon⁷⁾. (By permission of Wacker Chemitronic)

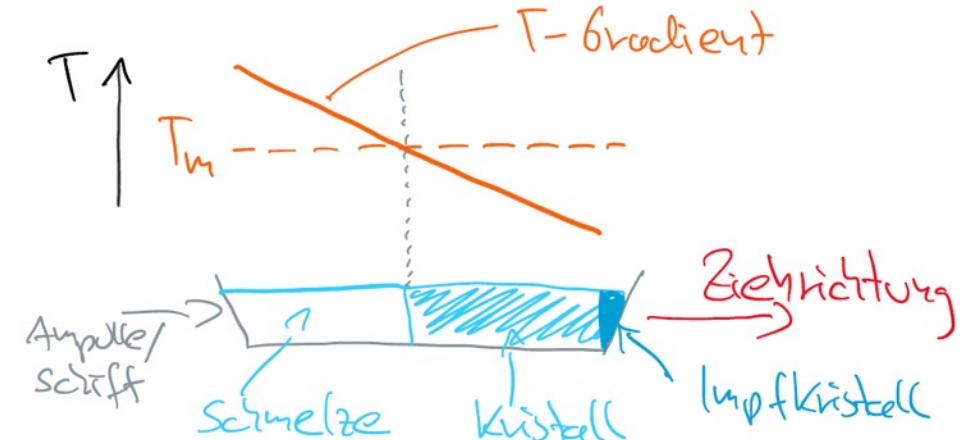


Kristallzucht aus Schmelzen - Methoden

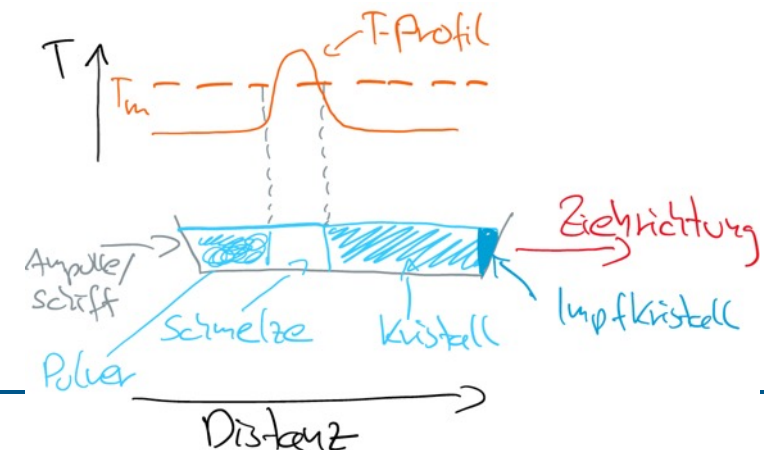
- **Stockbarger Methode:** Bewegung des Kristalls entlang eines Temperaturgradienten. Schmelze kristallisiert entlang des Impfkristalles. Wenn Kristall rotiert (**Czochralski Methode**)



- **Zonenschmelzen:** Geschmolzene Zone bewegt sich durch den Kristall. Wird genutzt um Materialien aufzureinigen da Unreinheiten sich in der Schmelze anreichern



- **Bridgman Methode:** Temperaturgradient ändert sich mit der Zeit, Kristallisation in der Ampulle direkt.



- Reaktionen in weicher Chemie erhalten Bindungen der Precursoren. Die Struktur der Edukte und Produkte müssen sich in den Motiven ähneln.
- Typische Techniken sind Ionenaustausch, Dehydratation, Exfolierung (selektive Extraktion) und Oxidations-/Reduktions-Techniken
- Finden in T-Bereichen statt, bei denen Bindungsbruch und strukturelle Umwandlungen nicht stattfinden können
- Erlaubt Synthese kinetisch stabilisierter Produkte die metastabile oder Tieftemperaturphasen darstellen

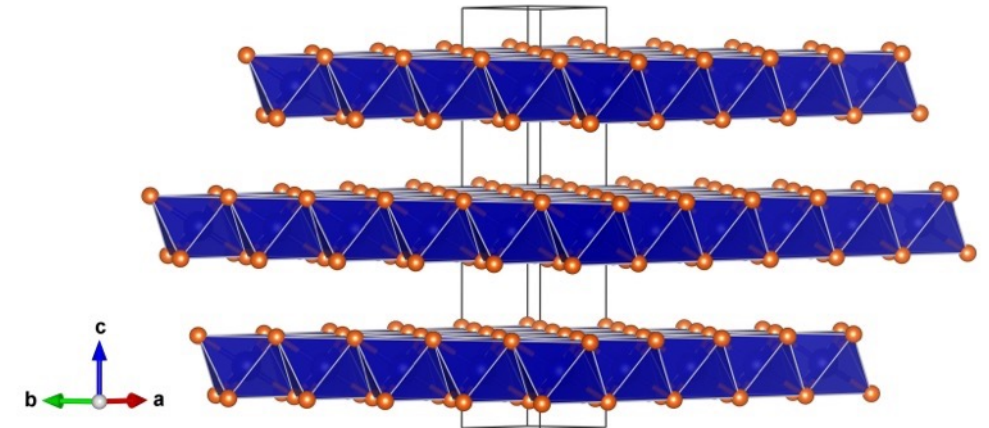
Chem. Mater. **2002**, *14*, 1455–1471

Reviews

Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions

Raymond E. Schaak and Thomas E. Mallouk*

- Beinhaltet die Insertion von Ionen in eine existierende Struktur. Führt zur Reduktion (Kationen Insertion) oder Oxidation (Anionen Insertion) im Wirtsgitter
- Typisch in Schichtmaterialien = Starke kovalente Bindungen in der Schicht, schwache Bindungen zwischen den Schichten: Graphit, Schichtsilikate oder Dichalkogenide
- Kann elektrochemisch oder mit Reagenzien (z.B. n-butyl Li) durchgeführt werden
- Beispiele: $\text{TiS}_2 + n\text{Bu-Li} \rightarrow \text{LiTiS}_2$
 $\text{ZrNCl} + \text{Naph-Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{ZrNCl}$
 $\text{C} + \text{K} \rightarrow \text{C}_8\text{K}$

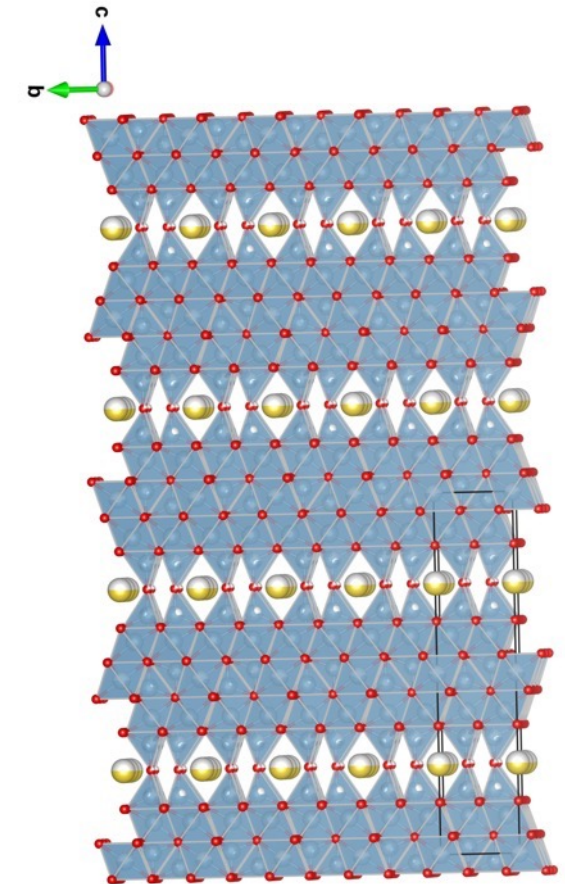


- Austausch von Ladungen, typischerweise ionisch gebundenen Kationen. Oft in moderaten Synthesebedingungen.
- Zeolite oder α – Zr – phosphate können in Wasser austauschen, beta-Alumina und $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ in geschmolzenen Salzen
- Am einfachsten bei monovalenten Kationen und meistens zum kleineren Kation hin.
- **Austausch ist entropisch getrieben!**
- Beispiele:

$$\text{LiNbWO}_6 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HNbWO}_6 + \text{Li}^+$$

$$\text{KSbO}_3 + \text{Na}^+ \rightarrow \text{NaSbO}_3 + \text{K}^+$$

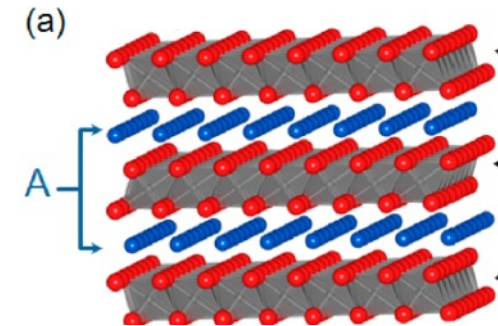
$$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17} + \text{AgNO}_3 (@300^\circ\text{C}) \rightarrow \text{AgAl}_{11}\text{O}_{17} + \text{NaNO}_3$$



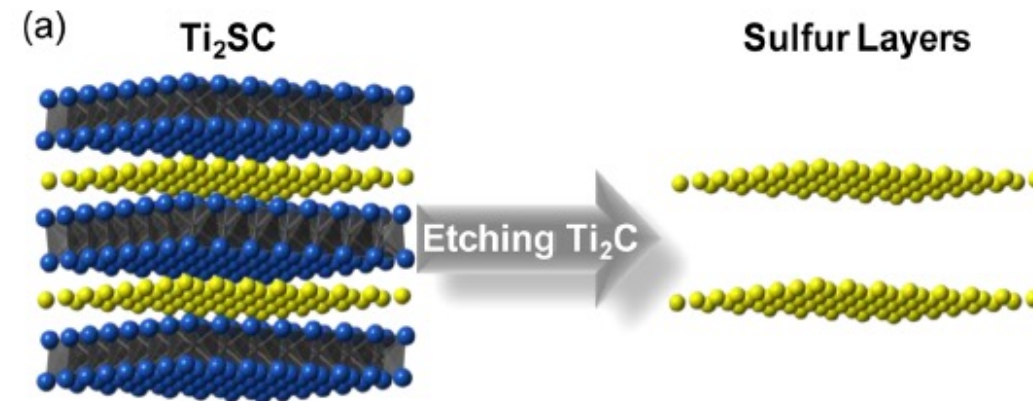
beta-Alumina

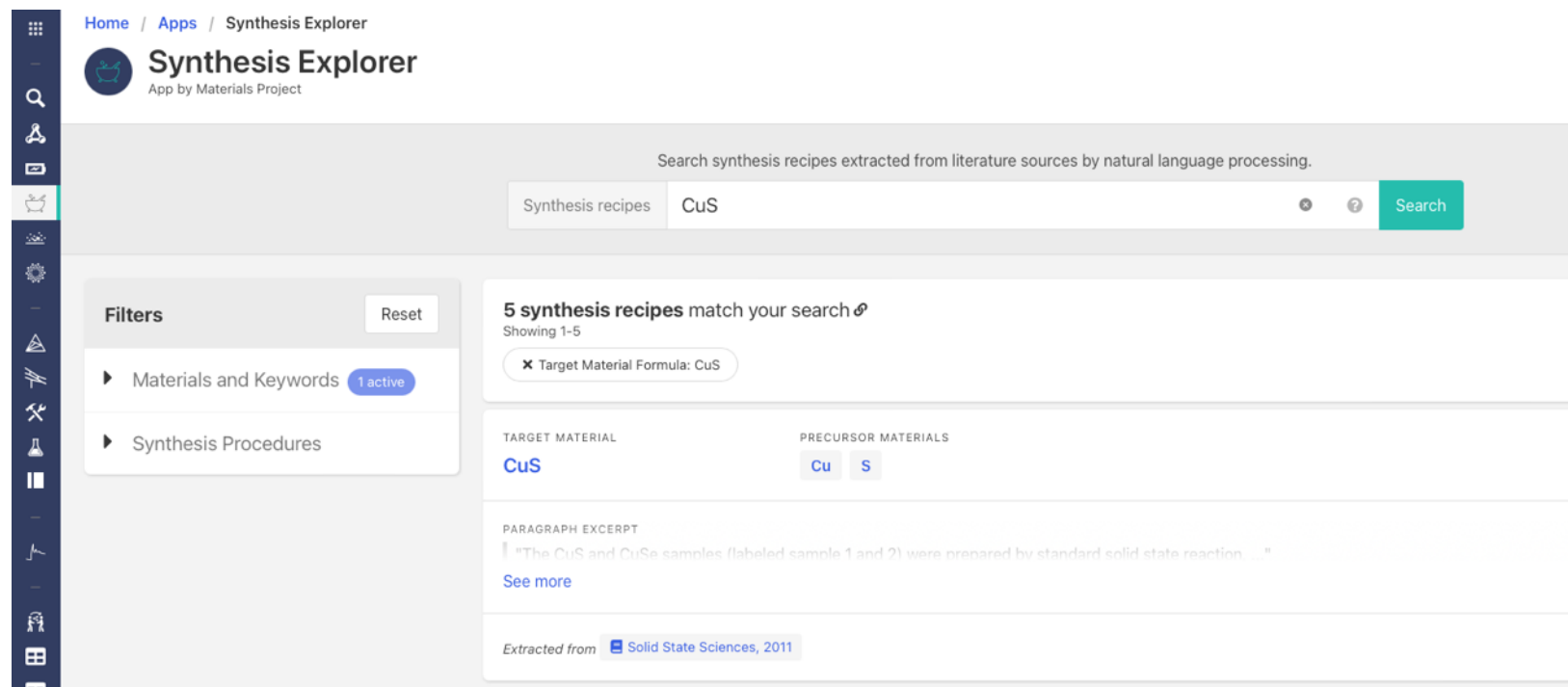
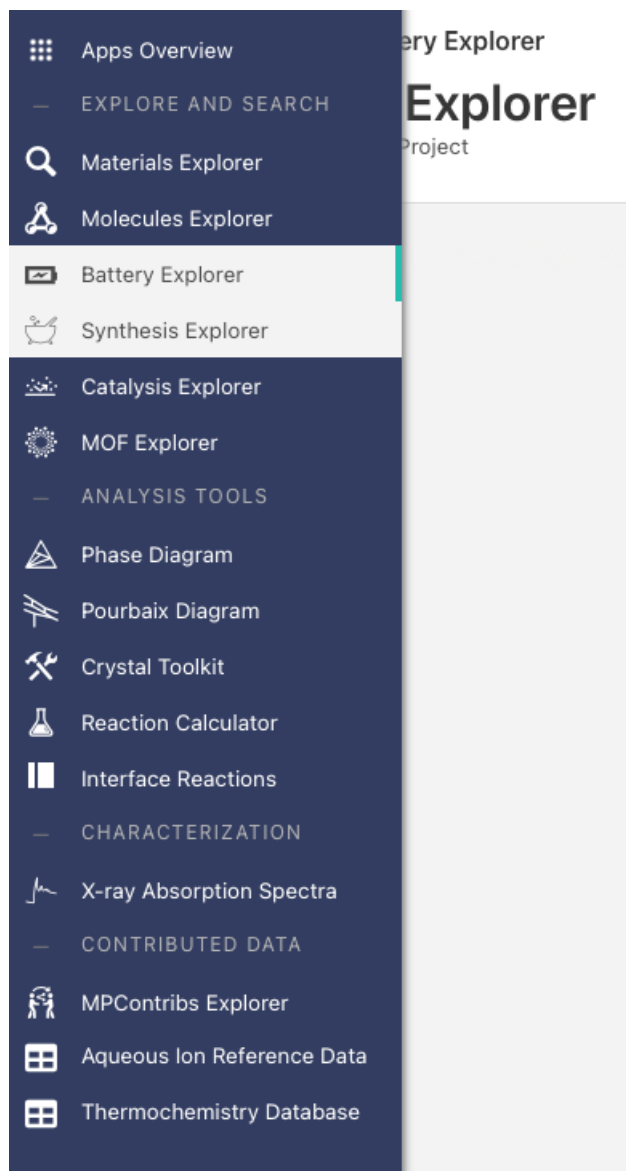
M_2AX Strukturen (MAX Phasen) können geätzt werden (Säure) um Schichtstrukturen zu bilden:

- Etching Ti_2AlC mit HF bildet MXene:



- Etching von Metallecarbidschicht





Mittlerweile kann man sich das ganze ausspucken lassen....