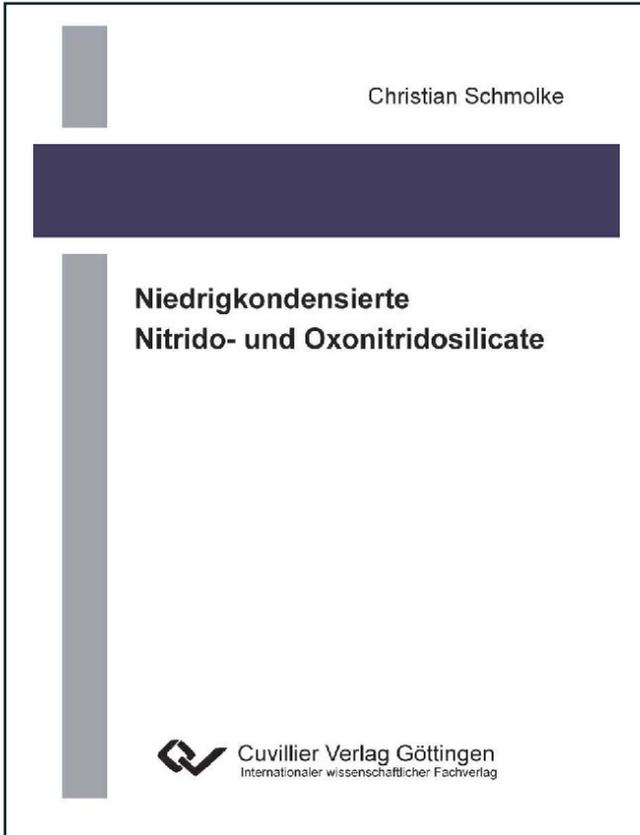




Christian Schmolke (Autor)

Niedrigkondensierte Nitrido- und Oxonitridosilicate



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/526>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Die Verbindungsklasse der Silicate zählt zu den wichtigsten Materialien auf der Erde. So besteht die Erdkruste zu über 90 % aus Silicaten und Alumosilicaten wie beispielsweise Enstatit,^[1,2] Quarz, Feldspat und Olivin $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$.^[3-7]

Doch auch für die technische Entwicklung der Menschheit waren Silicatverbindungen seit jeher unabdingbar. Der Einfluss von Silicaten begann schon in der Steinzeit vor etwa 1.5 Millionen Jahren. Die ersten menschlich gefertigten Werkzeuge waren Faustkeile, die unter anderem aus Quarzit (SiO_2) oder Feuerstein (SiO_2) hergestellt wurden. Diese konnten so bearbeitet werden, dass scharfkantige Abbruchkanten entstanden. In der Folgezeit wurden aus Gesteinen immer ausgefeiltere Werkzeuge hergestellt, wie z. B. Steinbeile und -äxte. Später kamen auch komplexere Gegenstände hinzu, die aus mehreren zusammengesetzten Teilen angefertigt wurden. Darunter befanden sich beispielsweise Steinsägen oder Kunstgegenstände, wie Skulpturen und Flöten.^[8-10] Ab etwa 18,000 v. Chr. begann die Menschheit damit gebrannte Tonkeramiken herzustellen, die aus verschiedenen Feinkornsilicaten mit einer Korngröße $< 2\mu\text{m}$ bestanden. Zunächst wurden Behälter für die Aufbewahrung der gesammelten und erlegten Nahrungsmittelvorräte sowie Figuren und andere Kunstgegenstände hergestellt. Daraus entwickelte sich mit der Zeit eine Möglichkeit zur gezielten Vorratshaltung und damit die Sesshaftwerdung der damaligen Kulturen. Tonkeramiken dienten auch als Baumaterial in Form von Ziegeln.^[11] Später, zu Beginn des frühen Mittelalters, wurde in China neben Tonkeramiken auch Porzellan aus Kaolinit $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) hergestellt. In Europa wurde erst zu Beginn des 18. Jahrhunderts Porzellan hergestellt.^[12,13]

Etwa um 18,000 v. Chr., jedoch in wesentlich größerem Umfang ab 2,000 v. Chr. wurden Werkzeuge und Schmuck nicht mehr nur aus Keramik und Porzellan sondern auch aus Glas gefertigt.^[14] Die Glasherstellung zu jener Zeit ist besonders hervorzuheben, da die Menschen die optischen Eigenschaften der hergestellten Gläser damals schon gezielt beeinflussen konnten. Durch Beimischungen unterschiedlicher metallhaltiger Substanzen konnten so unterschiedlich gefärbte Gläser produziert werden (Co^{+II} – blau, Cr^{+III} und Cu^{+II} – grün, Fe^{+II} – blaugrün, Cu^{+I} – rot, Fe^{+III} und Mn^{+IV} – braun).^[15-18] Diese wurden neben der Verwendung als Werkzeug und Schmuck auch für Gefäße und Geschirr, später auch als Baumaterial (Fensterglas) verwendet.^[19] Aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der bis zu dieser Zeit entdeckten Materialien wurde die Erforschung weiterer neuer Produkte und Werkstoffe vorangetrieben. Die Entdeckung von Zement durch die Römer um 100 v. Chr. und die Weiterentwicklung bis hin zum heute gebräuchlichen Beton mit Portlandzement als Bindemittel $(\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ war ein Meilenstein für das Bauhandwerk und somit für die Städteentwicklung der letzten beiden Jahrtausende.^[20-22]

Doch auch bis in die heutige Zeit sind Neuentwicklungen von Werkstoffen auf Silicatbasis ein wichtiger Bestandteil der Materialforschung und -entwicklung. So wurden in den letzten Jahrzehnten unter anderem Glasfasern entwickelt, die zum Beispiel als Dämmmaterial, zur Datenübertragung oder in Form von Verbundwerkstoffen für Konstruktionen aller Art (z.B. Rotorblätter für Windkraftanlagen) verwendet werden können.^[23-25] Aus Basalt (Gemenge aus $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \dots$)) könnten ebenfalls Fasern hergestellt werden, die in ähnlichen Bereichen zur Anwendung kommen.^[26] Weiterhin wurden Glaskeramiken entwickelt, die ein Bindeglied zwischen Gläsern und Tonkeramiken darstellen.^[27-29] Diese besitzen aufgrund ihres sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit und werden für Kochfelder, Laborgeräte sowie im medizinischen Bereich verwendet.^[30]

Weitere Silicatwerkstoffe, die in der Technik eingesetzt werden, sind beispielsweise Talkum ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), das als Schmiermittel und in der Kosmetikindustrie verwendet wird.^[31] Weite Verbreitung finden die sogenannten Wassergläser, die aus Quarzsand mit Metallcarbonaten hergestellt werden können.^[32,33] Diese werden als Füllstoffe in der Papierindustrie, Dichtungsmaterialien im Baugewerbe, aber auch in Form von Silicagel als Trocknungsmittel verwendet.^[34] Aus Wassergläsern können zusätzlich auch Zeolithe hergestellt werden, die unter anderem in Waschmitteln (z.B. Zeolith A) als Ionenaustauscher (z.B. ZSM-11), als Molekularsieb (z.B. ZSM-5) und Trocknungsmittel (z.B. Faujastit = Zeolith Y) zum Einsatz kommen. Weiterhin finden Zeolithe beim Cracken von Kohlenwasserstoffen (Erdölraffinerie; z.B. ITQ-21) sowie bei selbstkühlenden Bierfässern (z.B. Zeolith Na-4-A) Anwendung.^[35-40] Andere bekannte Silicate wie Chrysotil ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ein Vertreter der Gruppe der Asbeste, dienen auf Grund der besonders guten Feuerfestigkeit als Dämmmaterial.^[41] Asbest wurde jedoch im Jahre 2005 EU-weit aufgrund von gesundheitsschädigenden Nebenwirkungen verboten. Für Anwendungen im Feuerfestbereich werden daher heutzutage häufig andere Hochleistungskeramiken verwendet, wie beispielsweise die Metallcarbide oder -nitride.^[42-44] Die bedeutendsten Vertreter der Metallcarbide sind u. a. Wolframcarbid (WC), Titancarbid (TiC) und Tantalcarbid (TaC), die alle durch ihre außerordentliche Härte, die fast so hoch wie die von Diamant ist, hervorstechen. Verwendet werden diese Carbide als Beschichtungen für thermisch und mechanisch extrem hoch beanspruchte Anwendungen, wie z. B. bei Schneidwerkzeugen oder in Triebwerken.^[45,46] Die Nitridkeramiken weisen ähnliche Eigenschaften auf und besitzen somit ähnliche Anwendungsgebiete. So wird TiN beispielsweise als Beschichtungen für Verschleißschutz und in medizinischen Anwendungen, GaN und InGaN als Halbleiter bzw. als Leuchtdiode oder BN als Schmiermittel (h-BN) oder als Schleifmittel (c-BN) verwendet.^[47-49]

Hervorzuheben sind aber auch die Siliciumverbindungen SiC und Si₃N₄. Diese beiden Vertreter sind diejenigen mit der größten Verbreitung innerhalb ihrer Verbindungsklassen. SiC wird z. B. als Wärmetauscher, als Schleifmittel, zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit, zur Panzerung, aber auch als Diodenmaterial und Halbleiterelement verwendet. Als Komposit wird SiC in Verbindung mit Carbonfasern auch als Hitzeschutzkacheln für Raumfahrzeuge und als Bremsscheibenmaterial verwendet. Si₃N₄ wird neben denselben Anwendungen wie SiC ebenfalls in Kugel- und Gleitlagern, für Schweißdüsen, als Material für Schmelztiegel und auch als Isolationsmaterial bei der Chipherstellung verwendet.^[50-55]

Es zeigt sich also, dass silicatische Verbindungen seit jeher von großer Bedeutung waren und auch heute noch sind. Doch so unterschiedlich die Anwendungen und die verwendeten Substanzen auch sind, haben sie alle eine Gemeinsamkeit. So weisen alle silicatischen Verbindungen (Silicate, Alumosilicate, Carbido-, Nitridosilicate) verwandte Grundbaustein auf und zwar sind nahezu alle aus SiX₄-Tetraedern, selten auch aus SiX₆-Oktaedern (X = O²⁻, N³⁻, C⁴⁻, ...) aufgebaut. In der Tetraedermite befindet sich dabei ein Si⁴⁺-Kation, welches von vier Anionen umgeben ist. Da diese SiX₄-Tetraeder entweder isoliert oder auch über die Tetraederecken bzw. -kanten verknüpft vorliegen können, ergibt sich somit, in Abhängigkeit der Verknüpfungen, eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen. Die Materialeigenschaften der Verbindungen sind einerseits von den im Silicatgerüst eingelagerten Kationen abhängig, die zum Ladungsausgleich benötigt werden, und andererseits vom Grad der Verknüpfung der Tetraeder, dem sogenannten Kondensationsgrad. Folglich werden die Silicate anhand des Kondensationsgrades des Silicatgerüsts in verschiedene Klassen, wie Insel-, Ketten-, Band-, Schicht- oder Gerüst-Silicate eingeteilt, die alle in der Natur vorkommen.^[56,57]

Natürlich vorkommende Silicate sind überwiegend aus O²⁻-Anionen aufgebaut. Diese können in manchen Fällen partiell durch OH⁻, F⁻ (z.B.: Pyrophyllit Al₂Si₄O₁₀(OH)₂,^[58] Muskovit KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂,^[59,60] Humit (Mg,Fe²⁺)₇(SiO₄)₃(F,OH)₂,^[61] Baratovit KCa₇(Ti,Zr)₂Li₃Si₁₂O₃₆F₂)^[62,63] und seltener durch Anionen wie S²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ (z.B.: Lazurit (Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(S,SO₄,Cl)₁₋₂) substituiert sein.^[64] In natürlichen silicatischen Materialien konnte eine Substitution von O²⁻ gegen N³⁻ oder C⁴⁻ lediglich in der Umgebung von Meteoriteneinschlägen nachgewiesen werden. Dabei wurden u. a. die Mineralien Osbornit (TiN)^[65] Moissanit (SiC)^[66,67] und Sinoit (Si₂N₂O)^[68] entdeckt. Weitere Carbido- oder Nitridosilicate konnten in der Natur jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Folglich wurde in den letzten Jahren aufgrund der interessanten Materialeigenschaften der Verbindungen SiC und Si₃N₄ und der Carbide und Nitride im Allgemeinen versucht, neue Verbindungen mit SiC- oder SiN-Gerüst zu synthetisieren. Auf dem Gebiet der Carbidosilicate wurde dabei lediglich ein einziger Vertreter mit der Summenformel M₂[Si₄N₆C] (M = Ho, Tb) entdeckt.^[69]

In der Gruppe der Nitridosilicate hingegen konnten zahlreiche neue Verbindungen synthetisiert werden, die teilweise interessante und technisch nutzbare Materialeigenschaften besitzen. Die ersten Nitridosilicate wurden in den 1960er Jahren ausgehend von Si_3N_4 und M_3N_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Be}, \text{Mn}$) dargestellt. Dabei konnten die im Wurtzit-Typ kristallisierenden Nitridosilicate MSiN_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Be}, \text{Mn}$) synthetisiert werden.^[70-76] Danach war es jedoch schwierig weitere Nitridosilicate zu synthetisieren, was vermutlich an der Synthesestrategie und der geringen Reaktivität von Si_3N_4 lag,^[51] mit dem die bis dahin üblicherweise synthetisierten Nitridosilicate hergestellt wurden. Daher wurde auf die Verwendung von reaktiveren Edukten zurückgegriffen, was dazu führte, dass neue Verbindungen häufig unter Verwendung von Hochtemperatursynthesen in Hochfrequenzöfen hergestellt wurden.^[77] Dabei konnte beispielsweise die neue kristallographisch nicht aufgeklärte Verbindung $(\text{Li}_8[\text{SiN}_4])$,^[78,79] die der Summenformel nach einem Inselsilicat entspricht, synthetisiert werden. Außerdem wurden Di- ($\text{M}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$),^[80,81] $\text{Li}_4\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{N}_6$),^[82,83] Ketten- ($\text{La}_{16}[\text{Si}_8\text{N}_{22}][\text{SiON}_3]_2$,^[84] $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$),^[85] $\text{Li}_5\text{Ln}_5\text{Si}_4\text{N}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$),^[86] $\text{LiCa}_3\text{Si}_2\text{N}_5$,^[82] Eu_2SiN_3),^[87] Schicht- ($\text{M}[\text{SiN}_2]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$),^[88] $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_6]\text{O}$),^[89] sowie Gerüststrukturen ($\text{MYb}[\text{Si}_4\text{N}_7]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$,^[90-93] $\text{M}[\text{Si}_7\text{N}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$))^[94,95] und vor kurzem sogar Zeolithe ($\text{Ba}_6\text{Si}_6\text{N}_{10}\text{O}_2(\text{CN}_2)$,^[96] $\text{Li}_2\text{Sr}_4\text{Si}_4\text{N}_8\text{O}$)^[82] aus Nitrido- und Oxonitridosilicaten dargestellt. Einige dieser Verbindungen besitzen vierfach verbrückende N-Atome oder auch kantenverknüpfte SiN_4 -Tetraeder. In Oxosilicaten hingegen konnten noch nie vierfach verbrückende O-Atome nachgewiesen werden. Kantenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder wurden nur für faseriges SiO_2 postuliert,^[97] jedoch konnten diese Ergebnisse niemals reproduziert werden und können somit nicht als gesichert angesehen werden. Bei den Nitrido- und Oxonitridosilicaten sind aus anwendungstechnischer Sicht die Verbindungen $\text{M}[\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$)^[98-101] sowie $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$)^[92,102-] besonders hervorzuheben, da diese mittlerweile, wie einige andere Nitrido- und Oxonitridosilicate auch, als Phosphore in energiesparenden Leuchtdioden zum Einsatz kommen.^[104-109]

Auf Grund der Vielzahl der in den letzten Jahren neu synthetisierten Verbindungen innerhalb der Nitrido- und Oxonitridosilicate, von denen hier nur einige aufgezählt sind, erscheint es notwendig weitere neue Verbindungen dieser Klasse zu synthetisieren und zu charakterisieren. Vor allem im Hinblick auf die überaus interessanten Materialeigenschaften und die damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten vergrößert sich das Interesse an dieser Verbindungsklasse noch mehr. Durch die hohe chemische und thermische Stabilität werden diese Verbindungen aktuell als LED-Phosphore verwendet und leisten so einen Beitrag zur Einsparung von Energie bei Leuchtmitteln. Besonders vielversprechend für die Synthese neuer (Oxo-)Nitridosilicate ist dabei deren größere strukturelle Vielfalt gegenüber den Oxosilicaten. Durch Vierfachverbrückung der N-Atome sowie Kantenverknüpfung der

SiN₄-Tetraeder ist die Wahrscheinlichkeit hoch, weitere interessante Strukturen erforschen zu können. Dabei ist es in erster Linie notwendig, das allgemeine Verständnis der Strukturen von Nitrido- und Oxonitridosilicaten zu verbessern sowie neue Materialien für bekannte oder neue Anwendungen zu erforschen, was der Zielsetzung entspricht, die dieser Arbeit zugrunde liegt.