

# **Darstellung oxidischer Partikel im Nano- und Mikrometerbereich aus der Gasphase**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Claudia Wendt  
geboren am 13.09.1978 in Dresden

Januar 2006

Referent	Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent	Prof. Dr. W. Umland
Tag der Promotion	24.01.2006

## Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese von Zinkoxid-, Titan(IV)-oxid- und Zinn(IV)-oxid-Partikeln im Nano- und Mikrometerbereich aus der Gasphase. Für die Bildung dieser Verbindungen wurden feste und flüssige Precursor zunächst verdampft und dann in einem zweiten Verfahrensschritt mit Sauerstoff umgesetzt. Der Einfluss des für die Synthese gewählten Stoffsystems und der Reaktionsbedingungen auf die Eigenschaften der gebildeten Metalloxide wurde untersucht. Die Analytik erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie.

Ein Abschnitt dieser Arbeit behandelt die Umsetzung halogenhaltiger ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ), organischer Precursor ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) sowie Precursor, die sowohl organische Reste als auch Halogenanteile besitzen ( $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ) mit Sauerstoff zu den entsprechenden Metalloxiden. Aus der Reaktion von organischen Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff werden annähernd sphärische Oxidpartikel erhalten. Die Anwesenheit von Chlor oder Chlorverbindungen begünstigen offenbar die Bildung von kristallinen Partikeln. Weiterhin konnte in den Systemen Zink und Sauerstoff, Diethylzink und Sauerstoff und Titan-tetrachlorid und Sauerstoff gezeigt werden, dass Synthesebedingungen wie Reaktionstemperatur, Verweilzeit, Volumenanteil der eingesetzten Gase Argon und Sauerstoff sowie der Precursordampfdruck einen Einfluss auf die gebildete Modifikation, die Morphologie der Primärpartikel wie auch auf die Partikelgröße haben. Einen weiteren Bereich der Arbeit bildet die Untersuchung der Darstellung von Fluor- (FTO) oder Antimondotiertem Zinn(IV)-oxid (ATO) aus Zinntetrachlorid und Blei(II)-fluorid/Antimon in einem CVD-Prozess. Es konnte gezeigt werden, dass über die Variation der Reaktionstemperatur der Anteil an Dotierungsreagenz im  $\text{SnO}_2$  gesteuert werden kann. Der letzte Abschnitt behandelt die Ergebnisse der Synthese von Metalloxiden aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion ausgewählter Precursor mit Sauerstoff. Es konnten jedoch keine grundlegend anderen Partikeleigenschaften beobachtet werden.

**Schlagerworte** CVD-Verfahren, Partikelsynthese, Nanopartikel, Dotierung

## Abstract

The present work deals with the synthesis of zinc oxide, titanium(IV) oxide and tin(IV) oxide particles at the nano- and microscale out of the vapour phase. These oxide particles were synthesized by evaporating solid and liquid precursors and subsequent thermal reaction with oxygen. The influence of the precursor and the reaction conditions on the properties of the metallic oxides were examined. The particles were characterised by X-Ray Powder Diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.

One section of this thesis deals with the reaction of halogenic and organic precursors as well as precursors with both organic and Halogen components with oxygen to the corresponding metallic oxides. In the reaction of organic precursors like  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , as well as  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  with oxygen spherical oxide particles were synthesized. The formation of crystalline particles is preferred in presence of chlorine or chloric compounds like  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{SnCl}_4$ . Furthermore in the systems of zinc/oxygen, diethylzinc/oxygen and titanium(IV) chloride/oxygen it could be shown that reaction conditions like reaction temperature, retention time, volume share of the gases argon and oxygen, as well as the vapour pressure of the precursor have an influence on the formed modification, the morphology of the primary particles and the particle size. Another topic of this work is the synthesis of fluorine (FTO) or antimony doped tin(IV) oxide (ATO) from the reaction of tin(IV) chloride with lead(II) fluoride/antimony in a chemical vapour deposition process. By variation of the reaction temperature the content of doping reagent in  $\text{SnO}_2$  can be controlled. Furthermore the results of the reaction of selected precursors with oxygen to metallic oxides in a non-thermal plasma are discussed. The particle properties are the same as observed with the thermal method.

**Keywords** CVD-process, particle synthesis, metallic oxides, nanoparticle, doping



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2003 bis November 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Weiter möchte ich mich bei Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach für die Unterstützung und Hilfestellung bei Problemen mit dem Elektronenmikroskop sowie für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen bedanken. Bei Dr.-Ing. Edgar Milke bedanke ich mich für die Durchführung massenspektrometrischer Messungen.

Mein Dank gilt vor allem den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre, hervorzuheben ist hier Lena Müller für das Korrekturlesen. Nicht zu vergessen sind der Werkstattmeister Uwe Löhr mit seinen Mitarbeitern und die Glasbläserei Pfeuffer für die schnelle und exzellente Ausführung und Hilfestellung bei der Fertigung der Apparaturen.

Ganz besonders danke ich meinem Freund Reimo Zabel für seine Unterstützung und außerordentliche Geduld während des gesamten Studiums. Mein besonderer Dank gilt ebenso meinen Eltern Sybille und Gerhard Wendt, sowie meinen Geschwistern Kerstin und Sabine für die moralische Unterstützung.

## I n h a l t s v e r z e i c h n i s

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phasenbestand.....</b>	<b>3</b>
2.1	Das System Zink-Sauerstoff	3
2.2	Das System Titan-Sauerstoff	6
2.3	Das System Zinn-Sauerstoff	9
<b>3</b>	<b>Verwendete Apparaturen und Versuchsdurchführung.....</b>	<b>12</b>
3.1	Apparaturen zur Darstellung von Metalloxiden	12
3.2	Apparatur zur Darstellung von Diethylzink in einem in situ-Verfahren mit anschließender Umsetzung zu ZnO	15
3.3	Apparatur zur Darstellung von Fluor- (FTO) und Antimon-dotiertem (ATO) SnO <sub>2</sub>	16
<b>4</b>	<b>Partikelsynthese durch thermische Umsetzung.....</b>	<b>18</b>
4.1	Diethylzink und Sauerstoff	19
	<i>Vertikale Reaktionsführung</i>	19
	<i>Horizontale Reaktionsführung</i>	23
	<i>Kurzzusammenfassung</i>	27
4.2	Zink und Sauerstoff	28
	<i>Einfluss der Reaktionstemperatur</i>	28
	<i>Einfluss der Verweilzeit <math>\tau</math></i>	31
	<i>Einfluss des Sauerstoffanteils</i>	33
	<i>Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas</i>	35
	<i>Einfluss des Precursordampfdrucks</i>	37
	<i>Kurzzusammenfassung</i>	38
4.3	Zinkacetat / Zinkformiat und Sauerstoff	39
	Zinkacetat und Sauerstoff	39
	Zinkformiat und Sauerstoff	40
	<i>Kurzzusammenfassung</i>	41
4.4	Titan(IV)-chlorid und Sauerstoff	42
	<i>Einfluss der Reaktionstemperatur</i>	42
	<i>Einfluss der Verweilzeit <math>\tau</math></i>	45
	<i>Einfluss des Sauerstoffanteils</i>	57

	<i>Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas</i>	60
	<i>Einfluss des Precursordampfdrucks</i>	63
	<i>Einfluss geometrischer Faktoren der Syntheseapparatur</i>	68
	<i>Kurzzusammenfassung</i>	72
4.5	Titanocen-dichlorid und Sauerstoff	73
4.6	Titan-isopropylat und Sauerstoff	75
	<i>Kurzzusammenfassung der Kapitel 4.5 und 4.6</i>	75
4.7	Tetraethylzinn und Sauerstoff	76
	<i>Kurzzusammenfassung</i>	78
4.8	Zinn(II)-chlorid und Sauerstoff	79
4.9	Zinn(IV)-chlorid und Sauerstoff	81
	<i>Kurzzusammenfassung der Kapitel 4.8 und 4.9</i>	83
5	<b>In situ-Darstellung von Diethylzink und Umsetzung zu Zinkoxid.....</b>	<b>84</b>
	<i>Kurzzusammenfassung</i>	85
6	<b>Dotierungsreaktionen von Zinn(IV)-oxid mit Fluor.....</b>	<b>86</b>
	<i>Analytische Befunde</i>	88
7	<b>Dotierungsreaktionen von Zinn(IV)-oxid mit Antimon.....</b>	<b>97</b>
	<i>Analytische Befunde</i>	98
	<i>Kurzzusammenfassung der Kapitel 6 und 7</i>	101
8	<b>Partikelsynthese durch plasmachemische Umsetzung.....</b>	<b>102</b>
	<i>Durchführung und Versuchsaufbau</i>	102
8.1	Titan(IV)-chlorid und Sauerstoff	104
8.2	Tetraethylzinn und Sauerstoff	106
8.3	Zinn(IV)-chlorid und Sauerstoff	107
8.4	Triethylzinnchlorid und Sauerstoff	109
	<i>Kurzzusammenfassung des Kapitel 8</i>	110
9	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>111</b>
10	<b>Anhang.....</b>	<b>114</b>
A	Analytik	114
B	Chemikalienverzeichnis	116
C	Dampfdruckkurven der Precursor	117

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>D</b>	<b>Synthesereihen</b>	<b>118</b>
<b>E</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>F</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>G</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>132</b>
<b>H</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>

### 1 Einleitung und Problemstellung

Metalloxidpartikel im Nano- und Mikrometerbereich wie Zinkoxid-, Titan(IV)-oxid- oder Zinn(IV)-oxidpartikel sind in Forschung und Technik seit langem von Interesse. Die Vielzahl der Anwendungsgebiete erfordert die Entwicklung neuer und die Verbesserung bekannter Synthesemethoden, die es gestatten, derartige Stoffe so zu synthetisieren, dass sie dem geforderten Eigenschaftsprofil genügen. Neben den intrinsischen Eigenschaften dieser Stoffe spielen Teilchengröße, Habitus, Kristallinität und Oberflächeneigenschaften eine wichtige Rolle.

Metalloxid-Partikel können z.B. aus wässrigen Lösungen, gefolgt von einem Entwässerungsschritt oder aus der Gasphase unter Einsatz geeigneter Precursor, entweder thermisch oder nichtthermisch aktiviert, erhalten werden. Eine nichtthermische Aktivierung kann beispielsweise durch Einsatz eines Plasmas erfolgen. Die auf den genannten Synthesewegen erhaltenen Oxidpartikel werden in unterschiedlichsten Bereichen verwendet. Das Anwendungsspektrum von Metalloxiden wie Zinkoxid, Titandioxid und Zinndioxid erstreckt sich vom Weißpigment in Malerfarben [1, 2] bis hin zum UV-Absorber in der Kosmetikindustrie [3 – 7]. Der Umfang der Anwendungsmöglichkeiten scheint nicht erschöpft, da manche der Metalloxide aufgrund ihrer Eigenschaften auch als Alternativen für bestehende Materialien wie Silicium in der Solarzellentechnik diskutiert werden [8 – 11]. Dotierte Metalloxide erweitern das Spektrum, da sie aufgrund ihrer veränderten Eigenschaften weitere Anwendungsfelder erschließen [12].

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung der Synthese von Zinkoxid-, Titandioxid- und Zinndioxid-Partikel im Nano- und Mikrometerbereich durch die Reaktion eines geeigneten Precursors mit Sauerstoff in einem Heißwandreaktor in der Gasphase wie auch die Bildung in einem plasmachemischen Prozess. Von besonderem Interesse ist die Frage, wie die Wahl des Syntheseweges und die des Precursors die Partikelbildung und die Partikelgröße beeinflussen. Um einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Precursors und der Morphologie der gebildeten Oxidpartikel zu finden, wird sowohl die Reaktion von Sauerstoff mit Metallhalogeniden und metallorganischen Precursoren. Auch die Reaktion von Sauerstoff mit Precursoren, die sowohl Halogenatome als auch organische Reste

enthalten, sind Gegenstand dieser Arbeit. Es soll geklärt werden, ob und wenn ja, welche Precursor für die Darstellung sphärischer Oxidpartikel geeignet sind.

Ein weiteres Ziel besteht darin bei der thermischen Umsetzung den Einfluss von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer auf die Morphologie, die Größe der Primärpartikel und die Zusammensetzung der Oxidpartikel zu untersuchen.

Manche geeignet erscheinende Precursor sind so schlecht handhabbar, dass ihr Einsatz, insbesondere in größerem Umfang, problematisch erscheint. Ein Beispiel ist Diethylzink, dessen Reaktion mit Sauerstoff zu Zinkoxid-Nanopartikeln führt [13]. An exemplarischen Beispielen soll versucht werden, solche Precursor in situ zu synthetisieren, um sie anschließend mit Sauerstoff zum Oxid umzusetzen.

Dotierte Metalloxide wie beispielsweise mit Fluorid-Ionen dotiertes Zinndioxid weisen teilweise nützliche physikalischen Eigenschaften auf [10, 14]. Es soll geprüft werden, ob solche Dotierungen aus der Gasphase heraus in einem Verfahrensschritt möglich sind. Dabei soll geklärt werden, ob der Fremdatom/-ionenanteil durch Variation der Synthesebedingungen beeinflusst werden kann.

## 2 Phasenbestand

Es gibt verschiedene Methoden, Metalloxide für die industrielle Anwendung herzustellen. Zinkoxid kann durch Hydroxid-Fällung des Zinks aus Zinksalz-Lösungen mit anschließender Calcination, durch Verbrennen von Zinkdampf im Luftstrom oder durch Verbrennen von dampfförmigen Reinzink mit Sauerstoff im Chemical-Vapor-Deposition-Prozess (CVD-Prozess) erhalten werden [1, 15]. Titandioxid wird üblicherweise im Sulfat- und im Chlorid-Verfahren gewonnen [1]. Die technische Darstellung von Zinndioxid erfolgt durch Verbrennen von Zinn im Luftstrom. Der Vorteil der Verfahren, in denen die Metalloxide aus Gasphasenreaktionen gewonnen werden, besteht in der kontinuierlichen Prozessführung, die sowohl zur Darstellung von hochreinen Pulvern und Feststoffen wie auch zur Abscheidung von homogenen Schichten genutzt wird [16].

Durch die unterschiedlichen Darstellungsmethoden [17 – 19] können eine Vielzahl von Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff zu den entsprechenden Metalloxid-Partikeln umgesetzt werden, deren Eigenschaften wie Morphologie und Größe einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Oxids haben. Partikel im Nanometerbereich können ein verändertes Absorptionsverhalten, eine veränderte elektrische Leitfähigkeit oder erhöhte Transparenz aufweisen [7].

### 2.1 Das System Zink-Sauerstoff

#### *Phasenbestand*

Die wichtigste Zinkverbindung ist das in der Wurtzit-Struktur kristallisierende Zinkoxid. Beim Erhitzen verändert das weiße ZnO oberhalb 425 °C seine Farbe reversibel nach gelb, was auf Gitterdefekte durch die geringfügige Abgabe von Sauerstoff unter Bildung des Oxids  $Zn_{1+x}O$  zurückzuführen ist. Im Defektoxid (n-Halbleiter) wandern die überschüssigen Zinkatome auf Zwischengitterplätze und bedingen durch die Anregung der Zinkelektronen die gelbe Farbe [1]. Bei der im Phasendiagramm des Systems Zink-Sauerstoff (Abb. 2-1) gezeigten Phase  $ZnO_2$  handelt es sich um das Peroxid, das sich bei einer Temperatur von ca. 200 °C zersetzt.

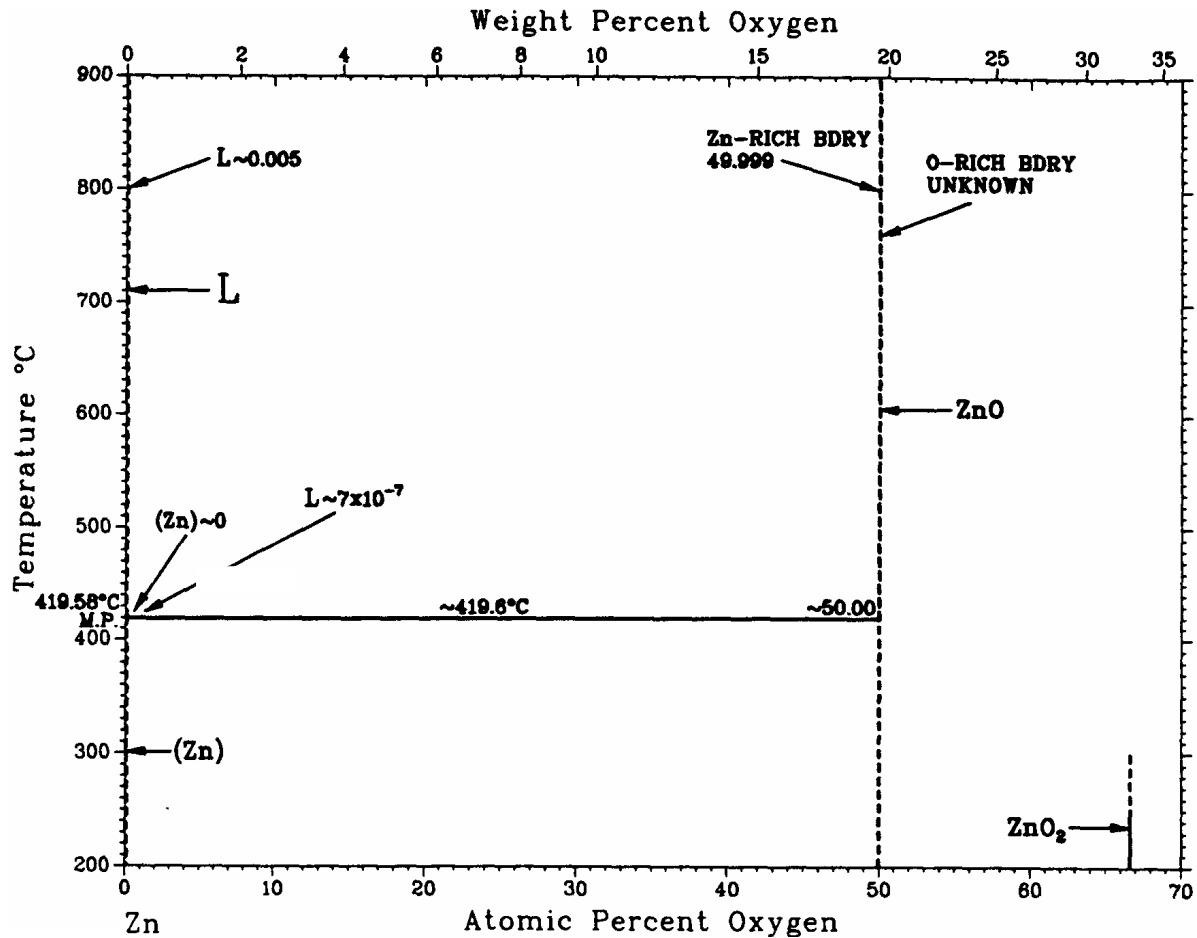


Abb. 2-1. Phasendiagramm des Systems Zink-Sauerstoff [20].

### Eigenschaften

Zinkoxid ist bei Normalbedingungen ein weißer, feinteiliger Feststoff mit einer Dichte von  $5,47 \text{ g/cm}^3$ . Die Schmelztemperatur liegt bei  $1970 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es zeigt amphotere Eigenschaften und ist daher sowohl in Säuren als auch in Laugen löslich.

Zinkoxid ist ein Sauerstoff-Fehlstellen-Halbleiter mit einer Bandlücke von  $3,37 \text{ eV}$  [21, 22]. Durch Erhitzen erfolgt die schon angesprochene Farbänderung nach gelb, die durch den Zinküberschuss bedingt ist. Eine Dotierung mit Zinkatomen von  $0,02 - 0,03 \%$  können Farbveränderungen erzeugt werden, die von Gelb über Grün bis hin zum Rot reichen.

### Herstellung und Verwendung

Die technische Darstellung von Zinkoxid kann beispielsweise durch Hydroxid-Fällung des Zinks aus Zinksalz-Lösungen mit anschließender Calcination oder durch Verbrennen von Zinkdampf im Luftstrom in einem CVD-Prozess erfolgen. Die durch die genannten Synthesemethoden erhaltenen Zinkoxid-Partikel im Nano- und Mikrometerbereich sind in



einer Vielzahl von Produkten enthalten. ZnO wird als Aufheller in Malerfarben und Lacken, als Verstärkerfüllstoff in manchen Klebstoffen, wie auch in der Gummiindustrie als Beschleuniger für den Vulkanisationsprozess eingesetzt. Das Spektrum der Anwendungsgebiete reicht von der Abwasserreinigung bis hin zum UV-Filter in Sonnenschutzmitteln. Die entzündungshemmenden und bakterio-statischen Eigenschaften von Zinkoxid werden in vielen medizinischen und kosmetischen Produkten ausgenutzt [7, 23].

Transparente, leitfähige Zinkoxidschichten finden Anwendung u.a. in Dünnschichtsolarzellen [24]. Die dafür notwendigen ZnO-Schichten werden durch unterschiedliche Sputterverfahren erhalten. Sputtern, auch Kathodenzerstäubung genannt, führt hierbei zur Abscheidung von Zinkoxidschichten.

Unerwünscht sind in aller Regel nadelförmige Kristallite, da diese ähnlich wie Asbest, unerwünschte Wirkungen auf den Organismus ausüben.

## 2.2 Das System Titan-Sauerstoff

### Phasenbestand

Bei Raumtemperatur sind drei Modifikationen des Titandioxids – Rutil, Anatas und Brookit existent, die alle auch in der Natur vorkommen. Jede dieser Modifikationen enthält sechsfach koordiniertes Titan. Im Rutil ist die Hälfte der Oktaederlücken mit Titanatomen besetzt. Die Titanatome bilden ein leicht verzerrtes Oktaeder, die Sauerstoffatome sind trigonal planar koordiniert. Jeder  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder ist über zwei Kanten mit anderen  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern verknüpft. Die Strukturen von Anatas und Brookit beruhen dagegen auf einer kubisch dichtesten Kugelpackung der Sauerstoffatome. Die Titanatome besetzen auch hier die Hälfte der Oktaederlücken. Die Oktaederverknüpfung erfolgt über drei (Brookit), bzw. über vier Kanten (Anatas) mit anderen  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern [1].

Rutil ist die häufigste in der Natur vorkommende Modifikation. Durch Erhitzen gehen die Modifikationen Anatas und Brookit in Rutil über. Im Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff taucht als einzige  $\text{AB}_2$ -Verbindung Rutil auf, da dieser die thermodynamisch stabilste der drei Modifikationen ist.

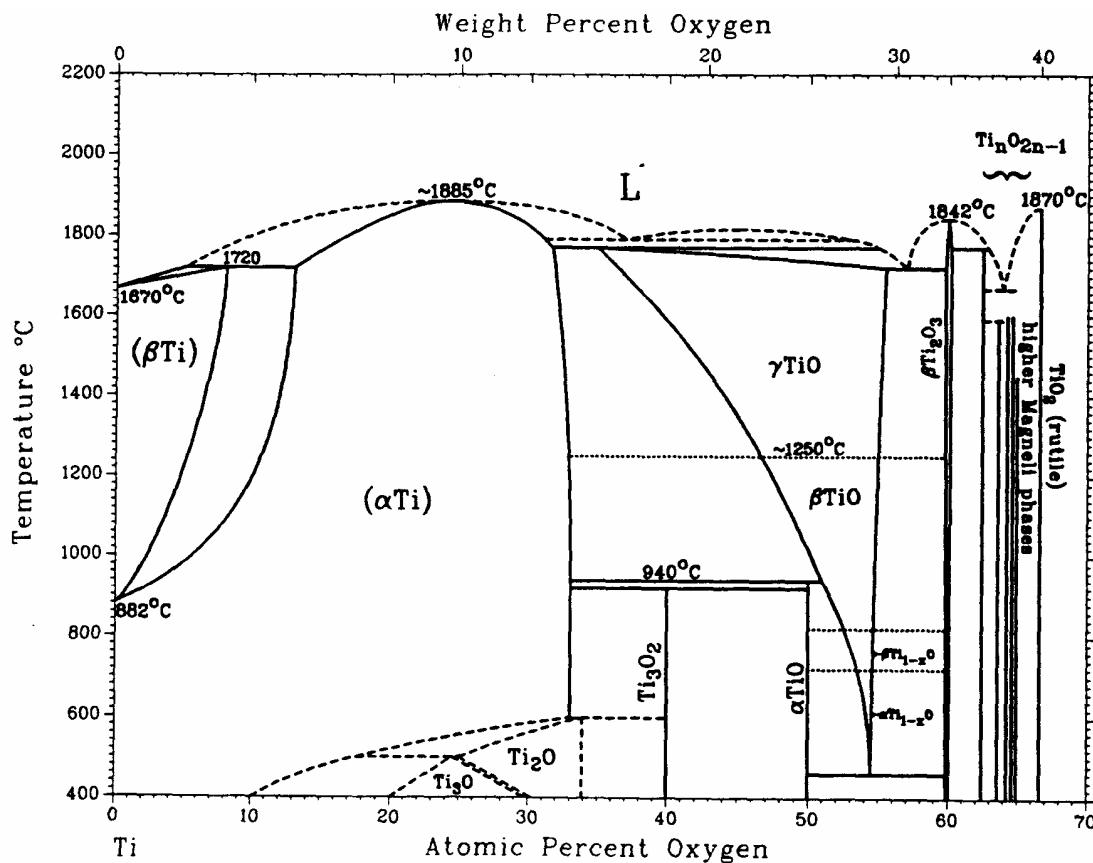


Abb. 2-2. Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff [25].

Rutil kann zu zahlreichen nichtstöchiometrischen Oxidphasen reduziert werden, von denen die wichtigsten kurz aufgeführt werden: die Phasen vom Magnéli-Typ  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 9$ ), die niederen Oxide  $Ti_3O_5$  und  $Ti_2O_3$  sowie die breite nichtstöchiometrische Phase  $TiO_x$  ( $0,70 \leq n \leq 1,30$ ). Die Magnéli-Phasen  $Ti_nO_{2n-1}$  sind aus Blöcken rutilähnlicher Struktur mit einer Stärke von  $nTiO_6$ -Oktaedern aufgebaut. Die Oktaeder sind vermehrt über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Mit Ausnahme der Verbindung  $Ti_4O_7$ , die bei Raumtemperatur metallischen Charakter aufweist, zeigen die übrigen Vertreter dieser Reihe Halbleitereigenschaften. Das niedere Oxid  $Ti_3O_5$  zeigt unterhalb 175 °C Halbleitereigenschaften, oberhalb dieser Temperatur ist es metallisch leitend.  $Ti_2O_3$  besitzt Korund-Struktur und vollzieht oberhalb von 200 °C einen Halbleiter-Metall-Übergang [26].

Das leicht oxidierbare  $TiO$  ist bronzefarben, metallisch leitend und zeigt oberhalb von 900 °C eine NaCl-Defektstruktur, bei der ein hoher Anteil an freien Ti- und O-Positionen (bis zu 15 %) möglich ist (Schottky-Defekt).

### ***Eigenschaften***

Die Schmelztemperatur von Titandioxid liegt bei 1855 °C. Es ist thermisch stabil, beständig, hat eine hohe Brechzahl (2,8) und daher ein großes Färbe- und Deckvermögen. Titandioxid ist chemisch sehr inert. Es ist lichtbeständig, preiswert und daher das bedeutendste Weißpigment.

Von den drei kristallinen Modifikationen des  $TiO_2$  ist Rutil thermisch am stabilsten. Er zeichnet sich durch einen hohen Brechungsindex (2,61 – 2,90), Transparenz für sichtbares Licht und UV-absorbierende Eigenschaften [27] aus. Seine Bandlücke beträgt 3,0 eV [28]. Die Rutilform besitzt einen geringfügig höheren Brechungsindex und eine größere Deckungsfähigkeit als die Anatasform (2,49 – 2,55) [29]. Anatas (Bandlücke 3,2eV) ist metastabil und wandelt sich bei höheren Temperaturen in den stabileren Rutil um. Suyama et. al. [30] zeigten, dass die Umwandlung von Anatas in Rutil auch von der Partikelgröße abhängig ist. Anatas mit einer Korngröße unterhalb 14 nm weist eine höhere Stabilität auf als das bulk-Material Rutil. Die Umwandlung vom Brookit zum Anatas ist thermodynamisch begünstigt.

### ***Herstellung und Verwendung***

Die technische Darstellung von Titan(IV)-oxidpigmenten erfolgt im Sulfat- und im Chlorid-Verfahren. Die aus diesen Verfahren erhaltenen Oxidpartikel gehören wegen ihres großen Färbe- und Deckvermögens, der chemischen Beständigkeit und der Ungiftigkeit zu den wichtigsten Weißpigmenten [1, 26]. Weiterhin finden sie Verwendung bei der Oberflächenvergütung von Papier und als Füllstoff für Gummi und Kunststoffe. Aufgrund der UV-absorbierenden Eigenschaften werden  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Bereich der Kosmetikindustrie als Zusätze in Sonnenschutzmitteln verwendet [5]. Durch ihre elektrochemischen Eigenschaften sind sie weiterhin für den Einsatz in der Solarzellentechnik, in der Photokatalyse und in Gassensoren geeignet [28, 31 – 33].

Für den industriellen Einsatz werden nicht nur  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Nano- und Mikrometerbereich verwendet. Titan(IV)-oxidfilme, die durch Sputtern, über Sol-Gel-Prozesse oder durch Laserverdampfung erhalten werden [31], sind für die Halbleitertechnik interessant. Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante, der Härte und der Transparenz werden diese Filme für Speicherkondensatoren in elektronischen und optischen Bauteilen eingesetzt [34].

## 2.3 Das System Zinn-Sauerstoff

### Phasenbestand

Im System Zinn-Sauerstoff sind drei Oxide:  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  und  $\text{SnO}_2$  bekannt. Das mit Abstand wichtigste ist  $\text{SnO}_2$ . Es kristallisiert in der Rutilstruktur. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten.

Unter Normalbedingungen ist nur das im tetragonalen Rutiltyp kristallisierende  $\text{SnO}_2$ , auch Zinnstein (Cassiterit) genannt, stabil. Weiterhin sind rhombische und hexagonale Kristallgitter bekannt.

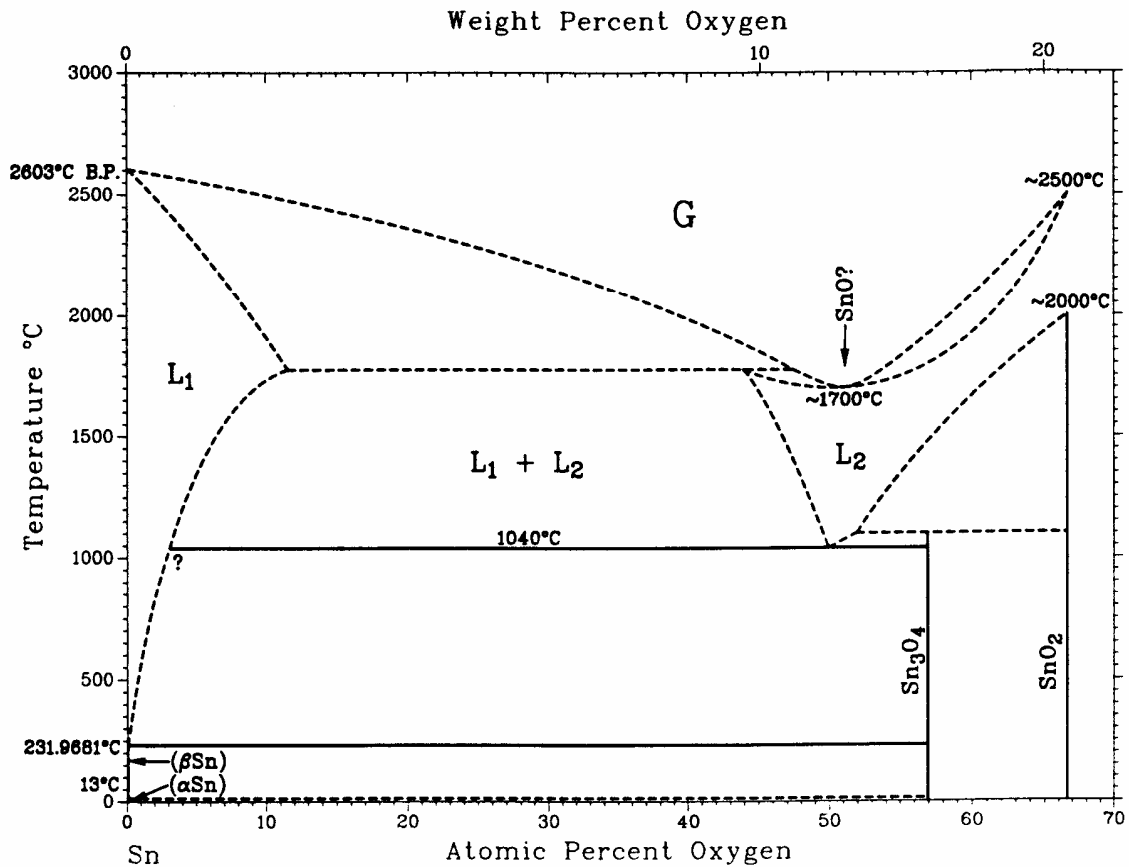


Abb. 2-3. Phasendiagramm des Systems Zinn-Sauerstoff [35].

Das häufigste und stabilste Zinn(II)-oxid kristallisiert in einer tetragonalen Schichtstruktur. Diese besteht aus quadratischen  $\text{SnO}_4$ -Pyramiden, die zu parallelen Schichten angeordnet sind. Das  $\text{Sn}^{\text{II}}$  an der Spitze befindet sich dabei abwechselnd ober- und unterhalb der Schicht aus Sauerstoffatomen. Weiterhin existiert eine metastabile, rote  $\text{SnO}$ -Modifikation, die sich durch Erhitzen, durch Druckeinwirkung oder Behandeln mit starkem Alkali in die stabilere Form umwandeln lässt. Durch Erhitzen an der Luft auf ca. 300 °C können beide Formen unter

Leuchterscheinung zu  $\text{SnO}_2$  oxidiert werden. Bei höherem Erhitzen in Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 430 und  $780^\circ\text{C}$  zersetzt sich  $\text{SnO}$  unter Zinnabscheidung zu  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , einer gemischtvalenten Phase, die als  $\text{Sn}_2^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_4$  formuliert werden kann [26].

### ***Eigenschaften***

Zinn(IV)-oxid stellt ein unter Normalbedingungen unlösliches weißes Pulver dar, das oberhalb von  $1800^\circ\text{C}$  sublimiert und durch Glühen mit Koks oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Zinn reduziert wird. Die Bandlücke des reinen stöchiometrischen Zinndioxids beträgt 3,6 eV bei 300 K [36, 37].

Zinnoxid ist ein n-Halbleiter und zeigt eine niedrige Leitfähigkeit. Dünne Schichten können teilweise eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen, was auf die unfreiwillige Dotierung mit Chlorid-Ionen (aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$ ) oder eine Fehlstellenkonzentration im Gitter zurückzuführen ist.

### ***Herstellung und Verwendung***

Die Darstellung dünner Zinnoxidschichten oder auch Pulver erfolgt im CVD-Prozess. Für die Umsetzung werden sowohl halogenhaltige als auch organische Precursor eingesetzt [37]. Durch Oxidation mit Sauerstoff oder Hydrolyse mit Wasser bilden diese  $\text{SnO}_2$ -Schichten oder sphärische Partikel und Blättchen.

Zinn(IV)-oxidpartikel werden in der Keramikindustrie als Trübungsmittel zur Herstellung weißer Gläser und Glasuren sowie als Grundstoff für Farbpigmente eingesetzt. Zur Abscheidung dünner  $\text{SnO}_2$ -Schichten kommen das Sputterverfahren oder das PLD-Verfahren (pulsed laser deposition) zum Einsatz. Die daraus erhaltenen Schichten sind vergleichsweise sauber, Verunreinigungen durch Tiegelwerkstoffe oder Fremdionen sind dabei nicht zu erwarten. Die daraus erhaltenen  $\text{SnO}_2$ -Schichten weisen eine Vielzahl von interessanten physikalischen Eigenschaften wie Transparenz, Reflexionsvermögen für Licht im IR-Bereich und UV-absorbierende Wirkung auf, durch die sich weitere Anwendungsgebiete erschließen.  $\text{SnO}_2$ -Filme eignen sich als Abdeckschicht auf Glas, speziell zur Fensterwärmeisolierung in Flugzeugfenstern, als IR-Reflektor für Fensterglas und als elektrisch leitende Schicht in Elektroden, elektrolumineszenten Geräten und Lumineszenzlampen [38, 39]. Auch als Sensormaterial für reduzierende Gase wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kommen sie zum Einsatz [40, 41]. Die Funktionsweise als Gassensor beruht auf der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Zinndioxids vom  $\text{O}_2$ -Partialdruck, die sich aus der Wechsel-

wirkung der Gase mit Sauerstoffionen im Oberflächenbereich ergibt. Die Gegenwart reduzierender Gase führt zu einer reversiblen Verringerung der Sauerstoffionen im Festkörper und Freisetzung von Elektronen, welche die Leitfähigkeit erhöhen.

Bei Verwendung geeigneter Precursor kann  $\text{SnO}_2$  dotiert werden. Die Einbringung geeigneter Fremdatome führt zu einer erheblichen Erhöhung der Leitfähigkeit und kann durch Substitution von  $\text{Sn}^{4+}$  durch  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  oder von  $\text{O}^{2-}$  durch  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  erfolgen. Mit Fluor (FTO), Antimon (ATO) oder Indium (ITO) dotierte  $\text{SnO}_2$ -Filme werden u.a. als Elektroden in amorphen Silizium-Solarzellen eingesetzt [16, 42, 43].

### 3 Verwendete Apparaturen und Versuchsdurchführung

Die Zielverbindungen ZnO, TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> sollen durch einen CVD-Prozess aus der Gasphase hergestellt werden. Bei diesem werden geeignete gasförmige Precursor bei erhöhten Temperaturen mit Sauerstoff umgesetzt. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Reaktionsführung und der Reaktorkonstruktion soll untersucht werden.

#### 3.1 Apparaturen zur Darstellung von Metalloxiden

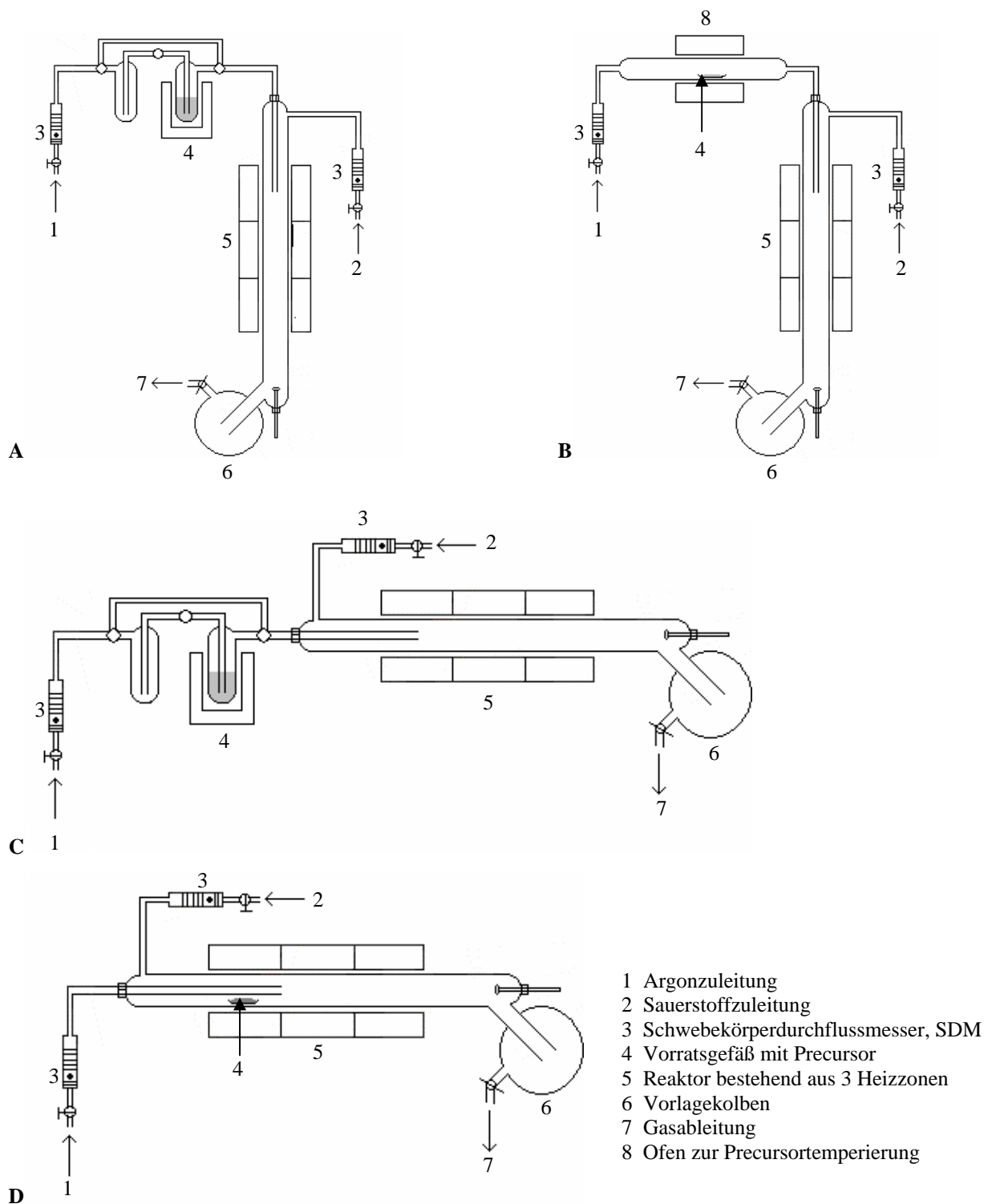
Für die Darstellung von Metalloxiden werden die in Abbildung 3-1 dargestellten Apparaturen verwendet. Sie bestehen aus einem Heißwandreaktor mit drei getrennt regelbaren Heizzonen (Länge insgesamt 48 cm), einem Reaktionsrohr aus Quarzglas oder Korund (Länge 70 cm, Durchmesser ca. 2,4 cm) sowie den Gaszuleitungen für Argon und Sauerstoff. Die Messung der Volumenströme erfolgt über SDM's.

Der Dampfdruck des Precursors  $p_{\text{Precursor}}$  wird mittels eines Ofens eingestellt und dessen Temperatur in den einzelnen Versuchsreihen konstant gehalten. Variable Größen sind die Reaktionstemperatur  $\mathcal{G}_R$  und die Volumenströme von Argon  $\dot{V}(\text{Ar})$  und Sauerstoff  $\dot{V}(\text{O}_2)$ .

Die Apparatur wird an die physikalischen Eigenschaften des Precursors insbesondere dessen Dampfdruck angepasst. Für flüssige Edukte kommen die Apparaturen **A** und **C** zum Einsatz, für Feststoffe als Ausgangsverbindung finden Apparatur **B** und **D** Verwendung (Abb. 3-1).

Der flüssige Precursor befindet sich in einem Vorratsgefäß (4) und kann durch einen kleinen Ofen temperiert werden. Um den Dampfdruck konstant zu halten und ein Auskondensieren zu verhindern, wird die Verbindung vom Vorratsgefäß zur Reaktionszone mittels eines Heizbandes geheizt. Der verdampfte Precursor gelangt mit dem Trägergas Argon in die Reaktionszone. Diese wird auf eine Temperatur von 600 bis 1050°C beheizt. Innerhalb der Reaktionszone findet die Umsetzung des Precursors mit dem zugeführten Sauerstoff statt. Die in den Versuchen erhaltenen Produkte werden in einem Vorlagekolben aufgefangen. Das bei den Reaktionen gebildete Chlorgas wird über eine Gaswäsche zur Entsorgung abgeführt.





**Abb. 3-1.** Apparaturen für die Umsetzung flüssiger (**A**, **C**) und fester (**B**, **D**) Precursor mit Sauerstoff in senkrechter Versuchsführung sowie in waagerechter Versuchsführung.



**Abb. 3-2.** Apparatur für die Umsetzung flüssiger Precursor mit Sauerstoff.

Feste Ausgangssubstanzen werden in einem Tiegel vorgelegt und zur Einstellung eines definierten Dampfdrucks teilweise mittels eines Ofens temperiert. Auch hier fungiert Argon als Trägergas. Die Umsetzung mit Sauerstoff erfolgt wie oben beschrieben (Apparaturen **B** und **D**).

### 3.2 Apparatur zur Darstellung von Diethylzink in einem in situ-Verfahren mit anschließender Umsetzung zu Zinkoxid

Sphärische Zinkoxidpartikel werden aus der Umsetzung von organischen Zinkverbindungen, wie Diethylzink, mit Sauerstoff erhalten (siehe Kapitel 4.1). Da Diethylzink aufgrund seiner chemischen Eigenschaften technisch nicht anwendbar ist, soll ein Verfahren entwickelt werden, in dem der organische Precursor in situ synthetisiert und in einer nachgeschalteten Gasphasenreaktion mit Sauerstoff zum Zinkoxid umgesetzt wird. Die übliche Synthese von Diethylzink erfolgt durch die Umsetzung von Zink mit flüssigem Ethyliodid. Es soll geprüft werden, ob bei der Umsetzung von festem Zink mit gasförmigen Ethyliodid Produkte wie  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  oder  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$  erhalten werden, die anschließend in der Reaktion mit Sauerstoff zum gewünschten Produkt Zinkoxid führen.

Die Apparatur **E** zur Synthese von  $\text{ZnO}$  in einem in situ-Verfahren ist eine Kombination der Apparaturen **C**, **D** und **A** (Abb. 3-5). In einem Vorratsgefäß (4) wird Ethyliodid vorgelegt. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks bei Raumtemperatur wird Ethyliodid mittels einer Kochsalz-Kältemischung auf  $-21\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck ausreichend, um Ethyliodid in erforderlicher Menge mit dem Trägergas Argon in die Reaktionszone zu transportieren. Als Reaktionspartner wird innerhalb der ersten Heizzone in einem Schiffchen vorgelegtes Zink verdampft und durch einen zweiten Argonstrom in die Reaktionszone mitgeführt. Das gebildete Produkt gelangt in die eigentliche Reaktionszone und reagiert mit dem an dieser Stelle zugeführten Sauerstoff. Der Vorlagekolben dient zum Auffangen des Produktes.

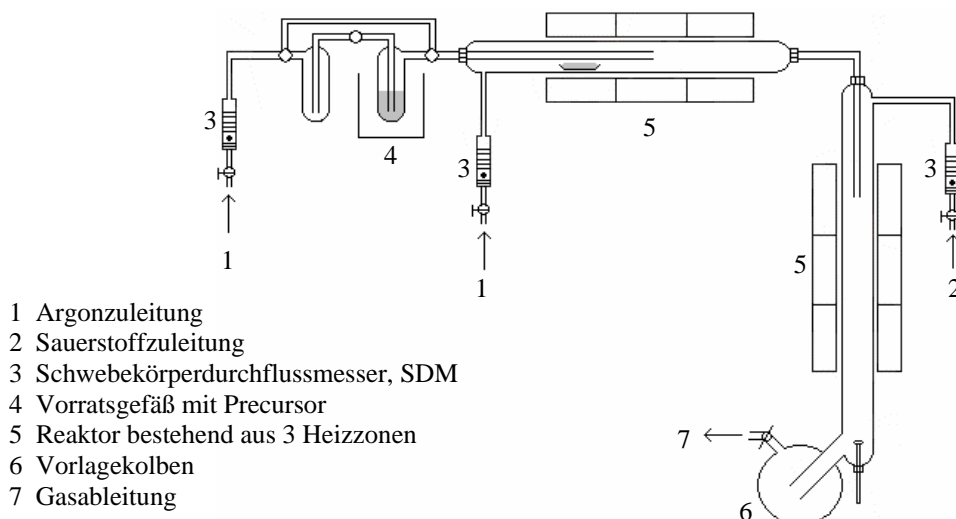


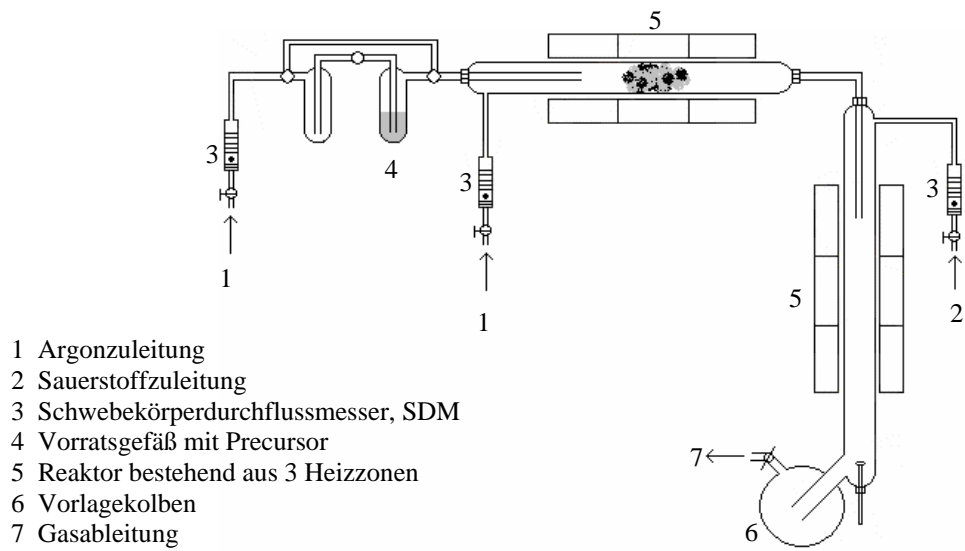
Abb. 3-3. Apparatur **E** zur Darstellung von  $\text{ZnO}$ .

### 3.3 Apparatur zur Darstellung von Fluor- (FTO) und Antimon-dotiertem (ATO) SnO<sub>2</sub>

Die Synthese dotierter Zinn(IV)-oxide kann durch Reaktion gasförmiger Zinn(II)- und Zinn(IV)-chloride mit Sauerstoff und anschließender Dotierung mit Fluorverbindungen wie Ammoniumfluorid [10, 16, 44, 45] erfolgen. Von Interesse ist die Entwicklung eines Verfahrens, in dem dotiertes SnO<sub>2</sub> in einem Schritt erhalten werden kann.

Die Darstellung von dotiertem Zinndioxid aus der Gasphase erfolgt in Apparatur **F** (Abb. 3-4, Abb. 3-5), die eine Kombination der Apparaturen **A** und **C** darstellt. In dem Vorratsgefäß wird SnCl<sub>4</sub> vorgelegt und durch das Trägergas in die Reaktionszone des ersten Reaktors transportiert. Als Fluorierungsreagenz dient Blei(II)-fluorid. Das auf Quarzwatte aufgebraute PbF<sub>2</sub> wird in der mittleren Heizzone des ersten Reaktors vorgelegt. Das zugeleitete SnCl<sub>4</sub> durchströmt die Quarzwatte und reagiert mit dem Fluorierungsreagenz. Es wird erwartet, dass durch die Reaktion des gasförmigen SnCl<sub>4</sub> mit dem vorgelegten festen PbF<sub>2</sub> ein partieller Austausch der Halogenatome (Chlor durch Fluor) erfolgt. Ein gewünschtes Zwischenprodukt dieser Reaktion ist SnCl<sub>3</sub>F. Dieses wird zusammen mit nicht umgesetztem SnCl<sub>4</sub> im Argonstrom in den zweiten Reaktor transportiert und in einer Gasphasenreaktion mit dem dort zugeführten Sauerstoff zum fluordotierten Oxid, SnO<sub>2</sub>:F, umgesetzt. Für die Dotierung mit Antimon wird elementares Antimon verwendet. Antimon hat bei den gewählten Bedingungen einen genügend hohen Dampfdruck, um in ausreichender Menge die Reaktionszone zu erreichen.

Der Reaktor zum Verdampfen des Dotierungsreagenzes wird auf eine Temperatur von 200 bis 400 °C geheizt, der Reaktor zur Reaktion mit Sauerstoff auf eine Temperatur von 600 bis 900 °C. Die Volumenströme werden bei allen Versuchen konstant gehalten.



**Abb. 3-4.** Apparatur **F** zur Darstellung von dotiertem SnO<sub>2</sub>.



**Abb. 3-5.** Apparatur zur Darstellung von dotiertem SnO<sub>2</sub>.

## **4 Darstellung und Charakterisierung von ZnO, TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> durch thermische Umsetzung**

Für die Darstellung von Oxidpartikeln werden die Reaktionen von halogenhaltigen, organischen und „Mischprecursoren“, die Halogen- und organische Anteile enthalten, mit Sauerstoff untersucht.

### ***Zinkoxidsynthese***

Als Precursor für die Zinkoxidsynthese werden Diethylzink [46], Zink, Zinkacetat und Zinkformiat eingesetzt. Bei der Darstellung von Zinkoxid aus Diethylzink wird zunächst in situ durch Reaktion von Ethyliodid und Zink Diethylzink dargestellt, welches nachfolgend mit Sauerstoff umgesetzt wird..

### ***Titan(IV)-oxidsynthese***

Für die Titandioxid-Synthese werden als Precursor Titan(IV)-chlorid, Titanocen-dichlorid [47] und Titan(IV)-isopropylat gewählt.

### ***Zinn(IV)-oxidsynthese***

Für die Darstellung von SnO<sub>2</sub> werden Zinn(II)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid und Tetraethylzinn [48] als Precursor verwendet. Die Reaktion von Zinndampf mit Sauerstoff ist bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich, da der Dampfdruck des Zinns zu gering ist.

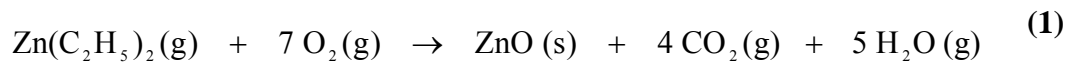
Bei den Reaktionen soll besonderes Augenmerk auf Partikeleigenschaften wie Morphologie und Primärteilchengröße der entstehenden Oxide gelegt werden. Weiterhin soll bei ausgewählten Systemen die Abhängigkeit der Korngröße der erhaltenen Produkte von der Reaktionstemperatur und den Stoffmengenverhältnissen untersucht werden. Die Versuchsreihen mit den dazugehörigen Syntheseparametern sind in Kapitel 8 D zusammengefasst. Die veränderlichen Parameter der einzelnen Versuche sind in den Tabellen grün unterlegt.

Zur Charakterisierung der Metalloxidpartikel werden folgende Analysenmethoden eingesetzt:

- Pulverdiffraktometrie,
- Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM),
- Titrimetrische Bestimmung des Chlorgehaltes.

#### 4.1 Diethylzink und Sauerstoff

Diethylzink eignet sich aufgrund folgender Eigenschaften gut für die Umsetzung mit Sauerstoff: Zum einen liegt es bei Raumtemperatur als Flüssigkeit mit genügend hohem Dampfdruck vor, zum anderen zeigt sich, dass zur Bildung von Zinkoxid eine geringe Aktivierungsenergie erforderlich ist. Die Umsetzung erfolgt schon bei Raumtemperatur nach Gleichung (1).



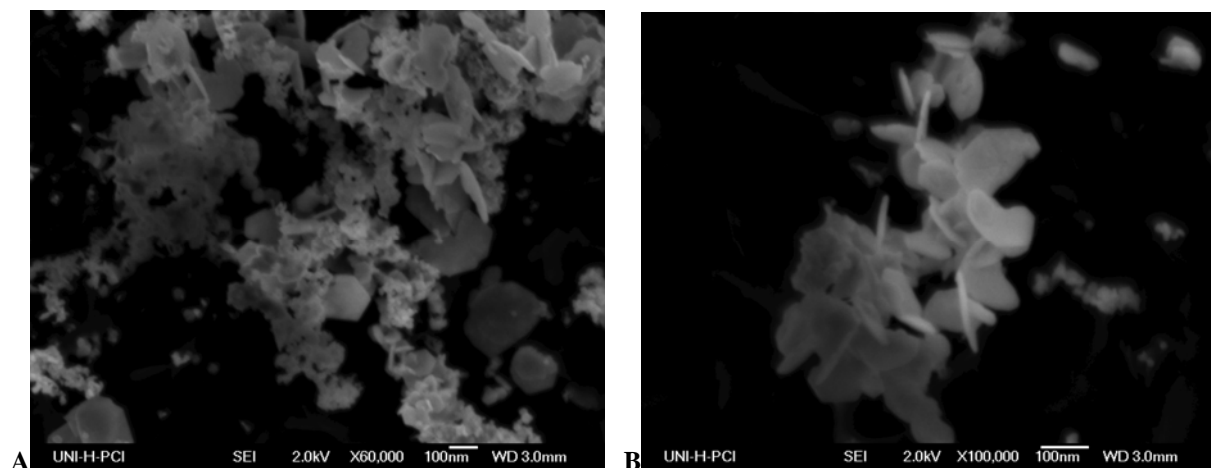
Um den Zusammenhang zwischen den Syntheseparametern und der Korngröße und Korngrößenverteilung festzustellen, wird die Reaktion von Diethylzink mit Sauerstoff sowohl in der vertikalen (3-2 A) als auch in der horizontalen Position (3-2 C) untersucht.

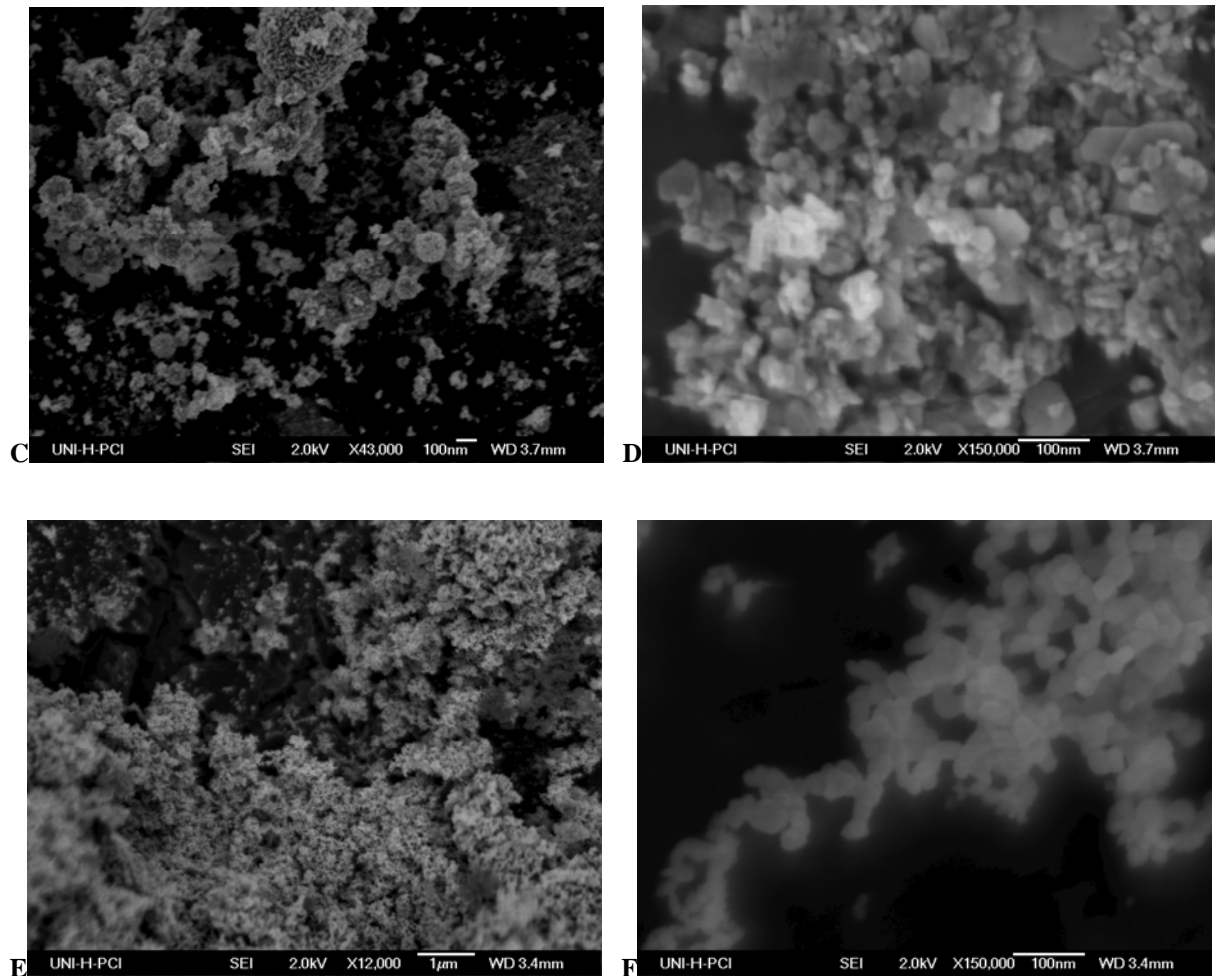
##### *Vertikale Reaktionsführung*

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse aufgeführt, die sich aus der Abhängigkeit der Partikeleigenschaften von der Verweilzeit  $\tau$  und dem Stoffmengenverhältnis der Reaktanden in vertikaler Reaktionsführung ergeben.

Bei der Reaktion bildet sich ein feines, weißes Pulver. Röntgenographischen Untersuchungen des Produktes zeigen, dass Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur gebildet wird [49].

Die REM-Aufnahmen der gebildeten Zinkoxid-Partikel geben einen Eindruck über die Morphologie der Primärteilchen und die Bildung von Agglomeraten (Abb. 4-1).





**Abb. 4-1.** REM-Aufnahmen der Produkte aus den Versuchen V01 (A-B), V02 (C-D) und V03 (E-F).

Wie aus den Aufnahmen zu entnehmen, handelt es sich sowohl um sphärische als auch um blättchenförmige Partikel mit einer glatten Oberfläche. Die ZnO-Partikel bilden Agglomerate, die durch mechanische Belastung zerfallen können, so dass die Blättchen einzeln vorliegen.

Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt über die Auswertung der REM-Aufnahmen der einzelnen Produkte. Stichprobenartig werden die Partikel vermessen und daraus ein Mittelwert für die minimale und maximale Korngröße ermittelt.

In Tabelle 4-1 sind die Reaktionsbedingungen der ZnO-Synthesen und die dazugehörigen Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen zusammengestellt. Es wird die Abhängigkeit der Partikeleigenschaften von der Verweilzeit  $\tau$  und den Volumenanteilen an Sauerstoff und Argon im Reaktionsgas untersucht.

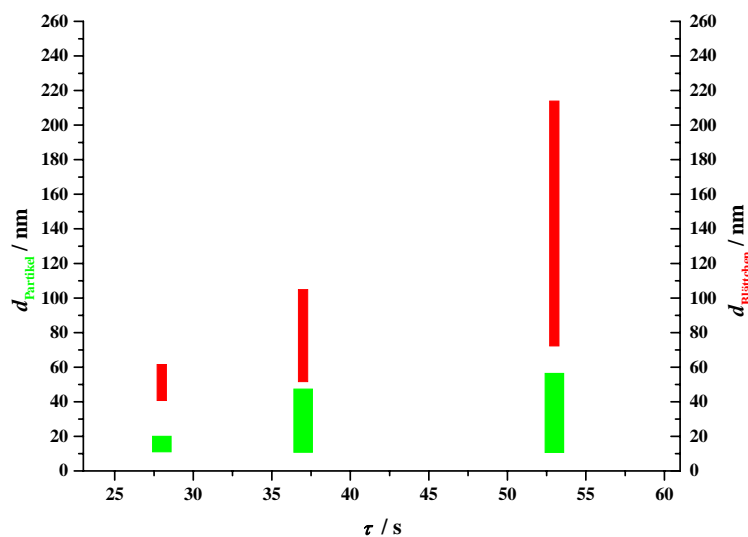


**Tab. 4-1.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$ .

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5W
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	7,2	10,0	12,9	12,9	7,2
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,3	9,3	12,3	6,3	12,3
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293 K)}$	13,5	19,3	25,2	19,2	19,2
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	20	20	20	20	20
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	53	51	50	66	36
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	46	48	49	33	63
$x(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{Vol\%}$	1	1	1	1	1
$\tau / \text{s}^*$	53	37	28	37	37
$d_{\text{min}} / \text{nm (sphärische Partikel)}$	10,4	10,6	10,8	9,3	12,2
$d_{\text{max}} / \text{nm (sphärische Partikel)}$	56,7	47,6	20,3	27,6	26,2
$d_{\text{min}} / \text{nm (Blättchen)}$	72,1	51,5	40,6	41,6	Keine Blättchen zu erkennen
$d_{\text{max}} / \text{nm (Blättchen)}$	214,1	105,0	61,7	58,4	Keine Blättchen zu erkennen

\* bei 298 K

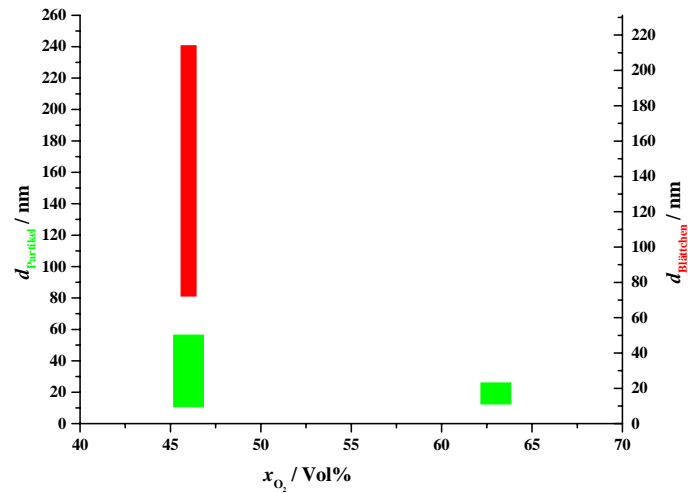
Die Abbildung 4-2 zeigt in graphischer Form die in Tabelle 4-1 angeführten Ergebnisse der Versuche V1 bis V3.



**Abb. 4-2.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ ; sphärische Partikel ■, Blättchen ■.

Es zeigt sich, dass in der Reaktion von  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{O}_2$  über die Variation der Verweilzeit der Teilchendurchmesser sowohl der sphärischen Partikel als auch der Blättchen gesteuert werden kann. Bei Verlängerung der Verweilzeit werden Partikel und Blättchen mit größerem Durchmesser und erheblich vergrößerter Streubreite generiert. Die Verweilzeit  $\tau$  beträgt nur

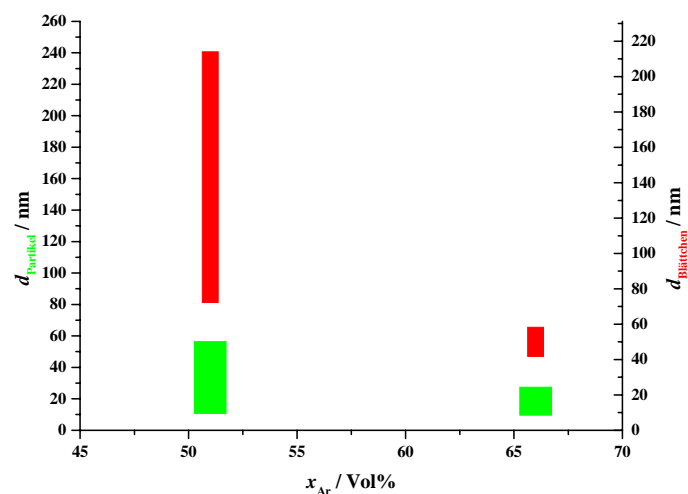
wenige Sekunden, da schon beim Eintritt in den Reaktor der Sauerstoffkontakt zur sofortigen Reaktion führt.



**Abb. 4-3.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Sauerstoffanteil; sphärische Partikel ■, Blättchen ■.

Es zeigt sich, dass die Variation des Sauerstoffanteils Einfluss auf die Teilchengröße hat. Durch Vergrößerung des Volumenanteils an Sauerstoff werden kleinere Partikel generiert. Die Grenze zwischen sphärischen Partikeln und Blättchen verschwimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit.

Die Beeinflussung des Partikeldurchmessers ist auch über die Variation des Argonanteils möglich. Hohe Strömungsgeschwindigkeiten bzw. kleine Verweilzeiten führen zu kleineren Partikeln und einer engeren Verteilung.

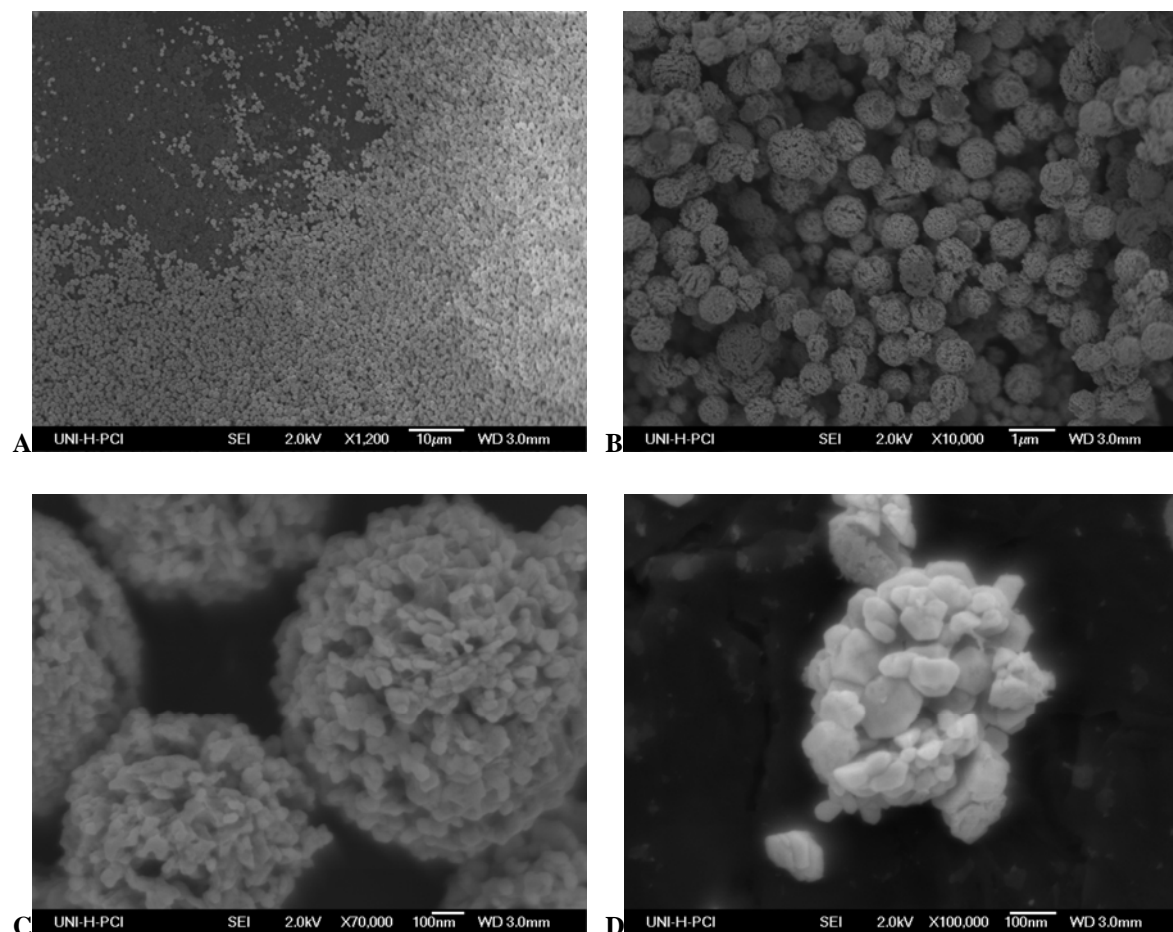


**Abb. 4-4.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Argonanteil; sphärische Partikel ■, Blättchen ■.

### *Horizontale Reaktionsführung*

Wird der Reaktor horizontal ausgerichtet, erhält man ebenfalls Zinkoxidpartikel in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Die veränderte Reaktionsführung macht sich nicht nur in der Partikelgröße und in der Korngrößenverteilung bemerkbar, sondern auch im Agglomerationsverhalten. Es ergibt sich eine breitere Primärpartikelgrößenverteilung gegenüber der vertikalen Reaktorordnung. Die horizontale Anordnung wirkt sich allerdings negativ auf den Darstellungsprozess aus. Zeigten sich in der vertikalen Anordnung während des kontinuierlichen Prozesses nur geringe Ablagerung des Produktes im Strömungsrohr, sedimentiert das Produkt in der horizontalen Reaktionsführung hauptsächlich im Reaktionsrohr, wodurch nur ein geringer Anteil des Produktes im Vorlagekolben anfällt.

REM-Untersuchungen zeigen, dass im waagerechten Aufbau auch sphärisches Zinkoxid erhalten wird. Die Partikel lagern sich zu kugelförmigen Agglomeraten zusammen (Abb. 4-5).



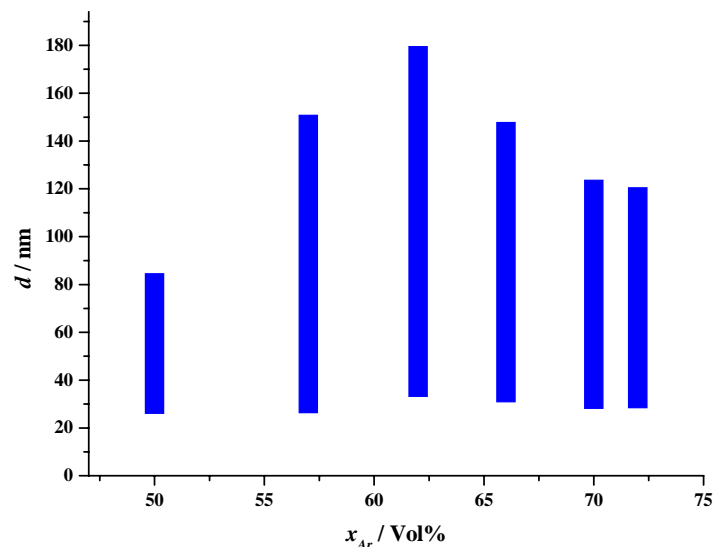
**Abb. 4-5.** REM-Aufnahmen der Produkte aus den Versuchen V17 (A), V16 (B-C) und V01 (D).

In den Tabellen 4-2 bis 4-4 sind die Syntheseparameter der Reaktion von Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Sauerstoff sowie die dazugehörigen Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung aufgelistet. Bei konstant gehaltenem Sauerstoffvolumenstrom wird die Argonströmungsgeschwindigkeit variiert. Durch die Änderung des Argonvolumenstroms wird der Gesamtvolumenstrom ebenfalls verändert.

**Tab. 4-2.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19^\circ\text{C}$ .

Versuch	V5	V1	V6	V7	V8	V9
$\dot{V}(\text{Ar})/\text{L/h}$	3,0	3,9	4,8	5,9	6,9	7,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293 K)}$	6,0	6,9	7,8	8,9	9,9	10,9
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	50	57	62	66	70	72
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	50	43	38	34	30	28
$x(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{Vol}\%$	0,13	0,14	0,16	0,17	0,18	0,18
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	25,9	26,2	33,0	30,7	28,0	28,2
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	84,7	151,0	179,7	148,0	123,8	120,7

Die Partikelgröße variiert in Abhängigkeit der Versuchsparameter und Reaktionsführung. Die Partikel haben einen größeren Teilchendurchmesser als die Produkte aus der vertikalen Versuchsanordnung. Eine Bildung von blättchenförmigen Partikeln ist nur vereinzelt zu beobachten. Es wird daher hauptsächlich Augenmerk auf die Teilchengröße der sphärischen Partikel gelegt. In Abbildung 4-6 sind die Ergebnisse aus Tabelle 4-2 graphisch dargestellt.



**Abb. 4-6.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Argonanteil in der Gasphase.

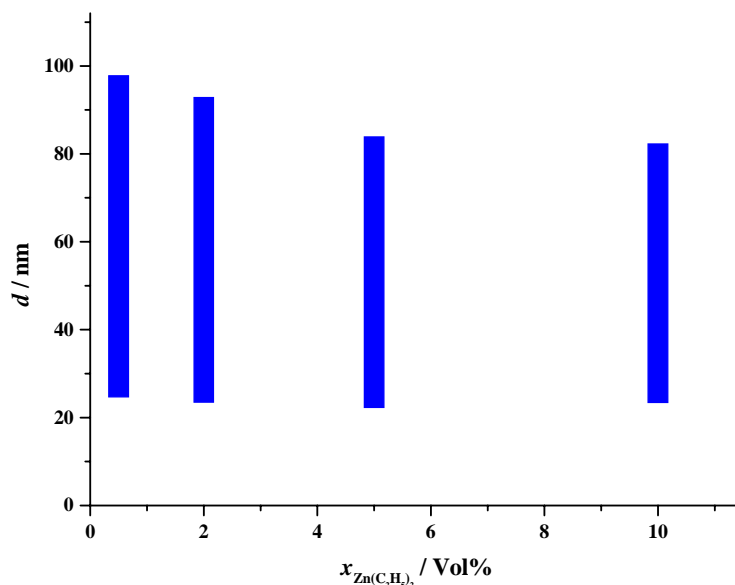
Die Variation des Argonanteils im Reaktionsgas hat einen erheblichen Einfluss auf die minimale und die maximale Partikelgröße. Bei niedrigem Argonanteil weist die Breite der Partikelgrößenverteilung ein Minimum auf. Mit steigendem Argonanteil durchläuft die Korngrößenverteilung ein Maximum.

In Tabelle 4-3 sind die Syntheseparameter und Ergebnisse der Versuche zusammengefasst, die die Abhängigkeit der Teilchengröße vom Precursordampfdrucks erfassen sollen.

**Tab. 4-3.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$ .

Versuch	V1	V0	V14	V15	V16
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293 K)}$	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	3	5	16	47	95
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	57	57	56	54	52
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	43	43	43	43	43
$x(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{Vol}\%$	0,3	0,5	1	3	5
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	26,2	24,6	23,4	22,2	20,4
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	151,0	97,9	93,0	84,0	82,4

Die Abbildung 4-7 zeigt die graphische Auftragung der in Tabelle 4-3 angeführten Partikeldurchmesser gegen den Stoffmengenanteil von Diethylzink in der Gasphase. Es ist erkennbar, dass eine Erhöhung des Stoffmengenanteils an Diethylzink keinen Einfluss auf die Verteilungsbreite der Primärpartikelgröße hat.



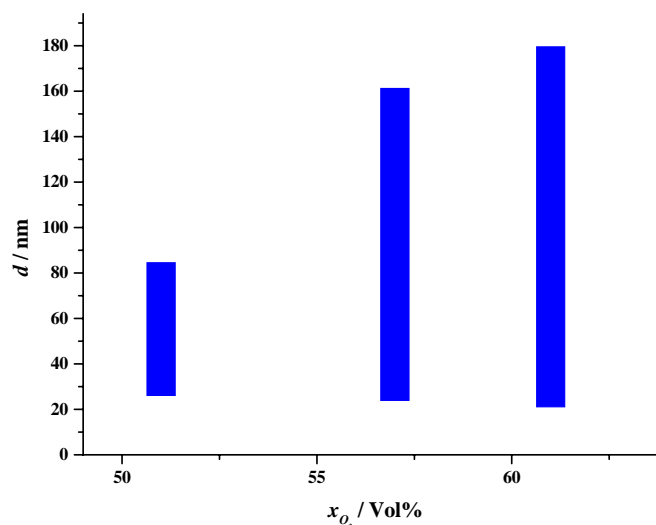
**Abb. 4-7.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Anteil.

Im Folgenden sind die Versuchsparameter und Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung der Abhängigkeit des Sauerstoffanteils von der Partikelgröße aufgeführt (Tab. 4-4). Bei konstantem Argonvolumenstrom wird die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit variiert. Durch die Änderung des Sauerstoffvolumenstroms wird gleichzeitig der Gesamtvolumenstrom verändert.

**Tab. 4-4.** Syntheseparameter und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$ .

Versuch	V5	V10	V11	V12	V13
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,1	3,9	4,7	5,6	6,7
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293 K)}$	6,1	6,9	7,7	8,6	9,7
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	3	3	3	3	3
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	46	40	36	32	29
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	51	57	61	65	69
$x(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{Vol\%}$	0,14	0,12	0,11	0,10	0,09
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	25,9	23,7	20,9	kein Produkt erhalten	
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	84,7	161,4	179,7		

Dabei wird deutlich, dass ein geringer Sauerstoffanteil in der Gasphase zu einer wesentlich engeren Verteilung der Primärpartikelgröße führt (Abb. 4-8). Mit steigendem Sauerstoffanteil wird die Verteilung breiter, die minimale Partikelgröße verringert sich. In den Versuchen mit hohem Sauerstoffanteil können keine Produkte in der Vorlage aufgefangen werden, da die Reaktion des Diethylzinks mit Sauerstoff derartig schnell abläuft, dass sie bereits im Einleitungsrohr stattfindet und sich das gebildete Zinkoxid dort ebenfalls abscheidet.



**Abb. 4-8.** Abhängigkeit der Teilchengröße vom Sauerstoffanteil.

***Kurzzusammenfassung***

Aus der Reaktion von Diethylzink mit Sauerstoff werden sowohl im vertikalen als auch im horizontalen Versuchsaufbau sphärische Zinkoxid-Partikel in der Wurtzit-Struktur erhalten. Über die Variation der Synthesebedingungen wie der Sauerstoffanteil, der Anteil von Argon in der Gasphase oder die Verweilzeit ist die Teilchengröße beeinflussbar. Die Änderung des Precursordampfdrucks und somit der Precursoranteil im Reaktionsgas hat keine Auswirkung auf die Partikelgröße und Verteilung.

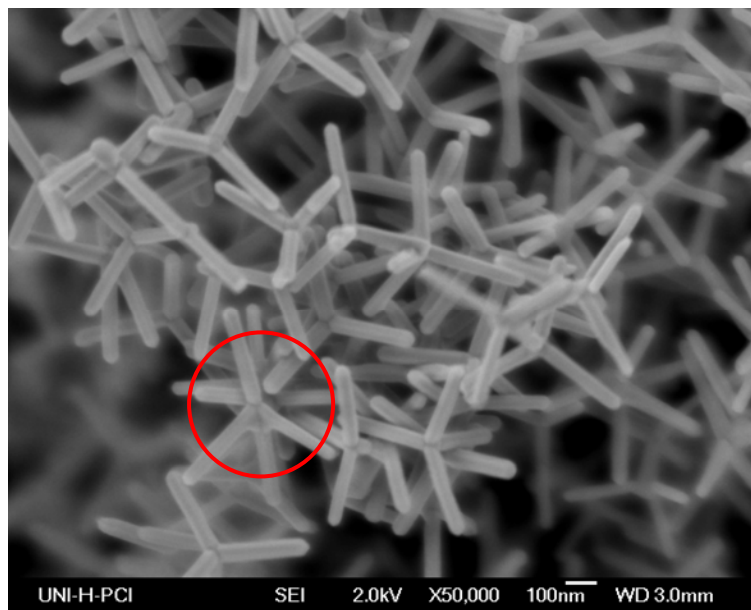
## 4.2 Zink und Sauerstoff

Zinkdampf reagiert mit Sauerstoff unter Bildung von Zinkoxid.



Nachfolgend wird beschrieben, welchen Einfluss die Synthesebedingungen auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Zinkoxid-Partikel haben. Die Versuche wurden in der vertikalen Versuchsanordnung **B** mit einem Reaktionsrohr aus Quarz durchgeführt.

Die so abgeschiedenen Zinkoxid-Partikel zeigen einen nadelförmigen Habitus. Die Nadeln sind sternförmig agglomeriert (Abb. 4-9).



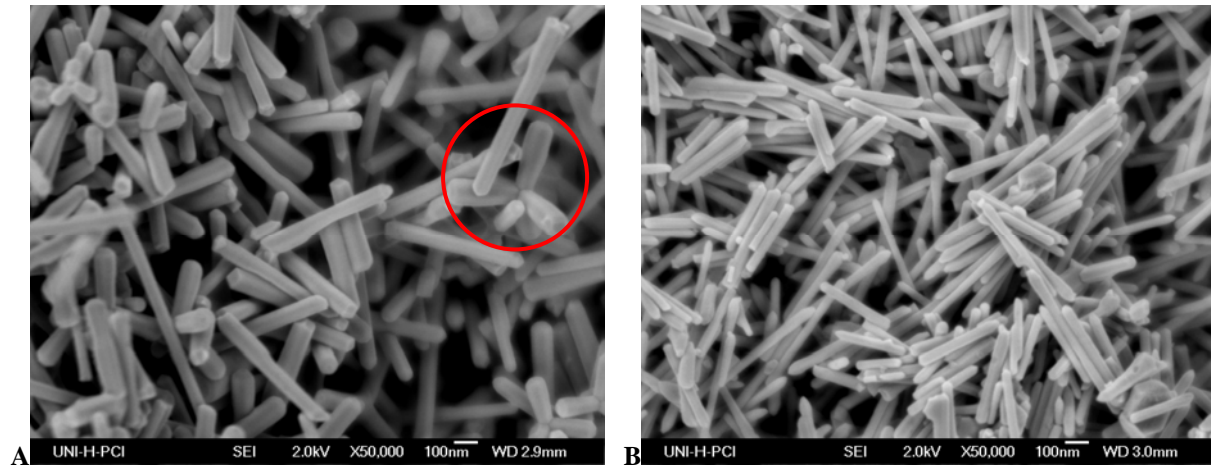
**Abb. 4-9.** Produkt aus Versuch V10. In der Aufnahme ist eine sternförmige Verwachsung rot markiert.

### *Einfluss der Reaktionstemperatur*

In den Systemen Ferrocen und Sauerstoff [50] oder auch Silicium(IV)-chlorid und Sauerstoff [51] konnte festgestellt werden, dass die Reaktionstemperatur  $\mathcal{R}_R$  einen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Um diesen Einfluss im System Zink und Sauerstoff zu untersuchen, wird die Reaktionstemperatur von 725 bis 875 °C variiert.



Im vorliegenden System kann folgende Abhängigkeit festgestellt werden. Mit steigender Reaktionstemperatur werden die ZnO-Nadeln dünner und kürzer (Abb. 4-10).



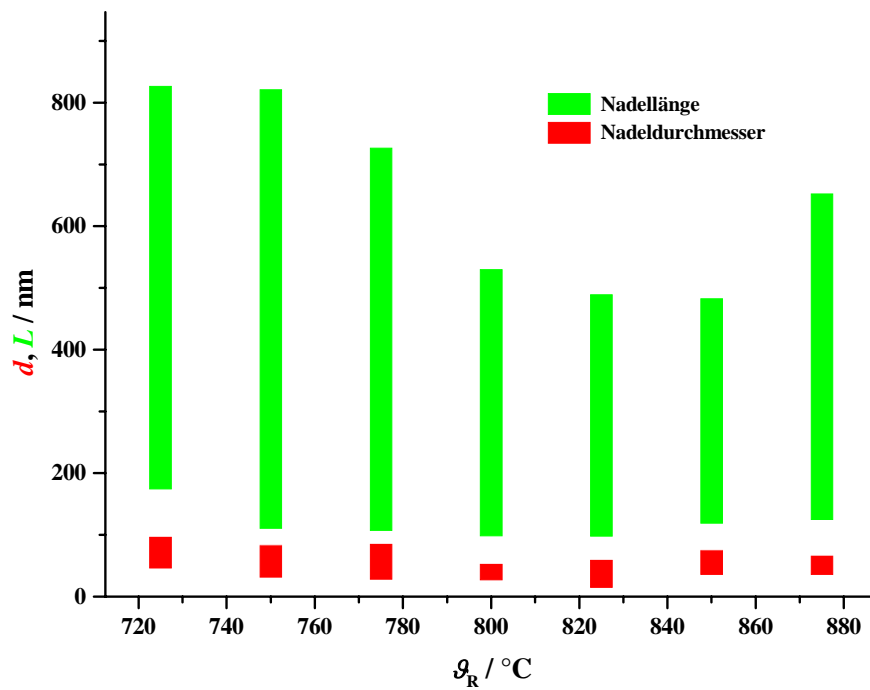
**Abb. 4-10.** Produkte aus den Versuchen **A** V20 und **B** V25.  
In der Aufnahme **A** ist eine sternförmige Verwachsung rot markiert.

In nachfolgender Tabelle 4-5 sind die Syntheseparameter und die Partikelgrößen zusammengestellt.

**Tab. 4-5.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese.

Versuch	V20	V21	V22	V11	V23	V24	V25
$\mathcal{G}_R / ^\circ\text{C}$	725	750	775	800	825	850	875
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163	163	163	163
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	48	48	48	48	48	48	48
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	41	41	41	41	41	41	41
$x(\text{Zn}) / \text{Vol}\%$	11	11	11	11	11	11	11
$d_{\min} / \text{nm}$	46,4	31,5	27,8	26,8	14,6	35,5	35,5
$d_{\max} / \text{nm}$	97,6	84,2	86,2	53,8	60,3	76,0	67,1
$L_{\min} / \text{nm}$	174,1	110,7	107,4	98,5	97,9	118,9	125,0
$L_{\max} / \text{nm}$	827,2	821,4	727,2	530,4	489,4	482,8	652,9

Abbildung 4-11 zeigt die graphische Auftragung der Länge und des Durchmessers der nadel-förmigen Kristalle in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  $\mathcal{G}_R$ .

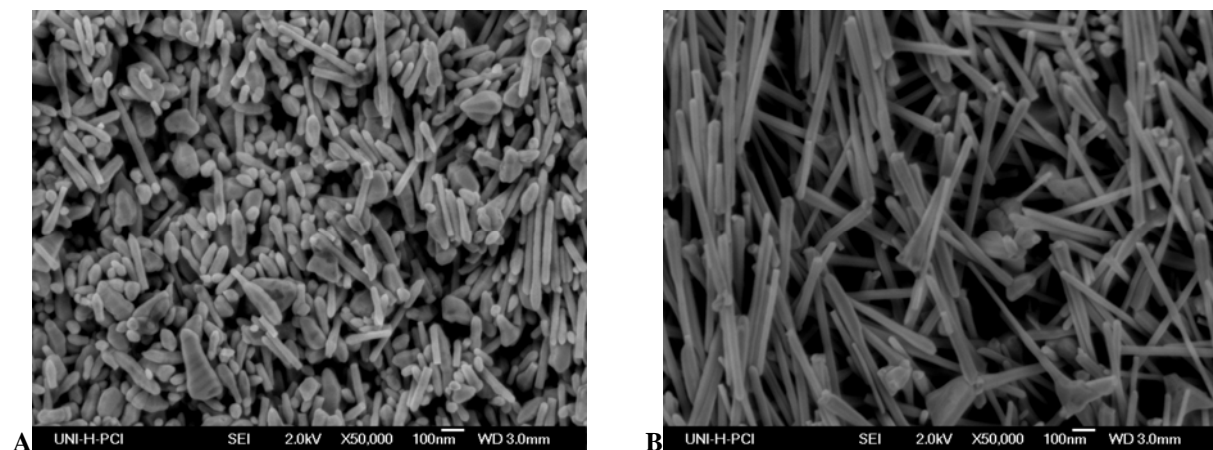


**Abb. 4-11.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  von der Reaktionstemperatur  $T_R$ .

Deutlich ist eine Abhängigkeit von Länge und Durchmesser der Nadeln von der Reaktionstemperatur zu erkennen. Zunehmende Reaktionstemperaturen führen sowohl bezüglich der Kristalllänge als auch des Durchmessers zu kleineren Werten.

### *Einfluss der Verweilzeit $\tau$*

Die REM-Aufnahmen der Produkte aus den Versuchen V1 und V4 der diskutierten Versuchsreihe zeigen, dass längere Verweilzeiten zu längeren Nadeln mit größeren Durchmessern führen (Abb. 4-12). Der Nadelcharakter ist bei niedriger Verweilzeit weniger ausgeprägt; die Kristalle wirken teilweise sphärisch.



**Abb. 4-12.** Produkte aus den Versuchen **A** V1 und **B** V4.

In Tabelle 4-6 sind die Synthesebedingungen und Kristallitgrößen aus der ZnO-Synthese bei variierender Verweilzeit aufgeführt.

**Tab. 4-6.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>Versuch</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4</b>
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	12,1	9,4	6,9	4,8
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	3,9	3,1	2,4
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	16,8	13,3	10,0	7,2
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	58	57	56	54
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	28	29	31	33
$x(\text{Zn}) / \text{Vol}\%$	14	14	13	13
$\tau / \text{s}^*$	12	15	20	28
$\tau / \text{s}^{**}$	43	54	72	100
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	24,3	14,0	13,9	18,0
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	60,8	53,1	51,8	67,4
$L_{\text{min}} / \text{nm}$	67,5	71,9	90,5	102,1
$L_{\text{max}} / \text{nm}$	443,5	512,1	673,9	798,1
* bei 800 K (berechnet über Ideales Gasgesetz)    ** bei 298 K				

Eine Erhöhung der Verweilzeit geht mit einer deutlichen Zunahme der Nadellänge einher. Eine signifikante Änderung innerhalb des minimalen und maximalen Nadeldurchmessers ist nicht zu erkennen.

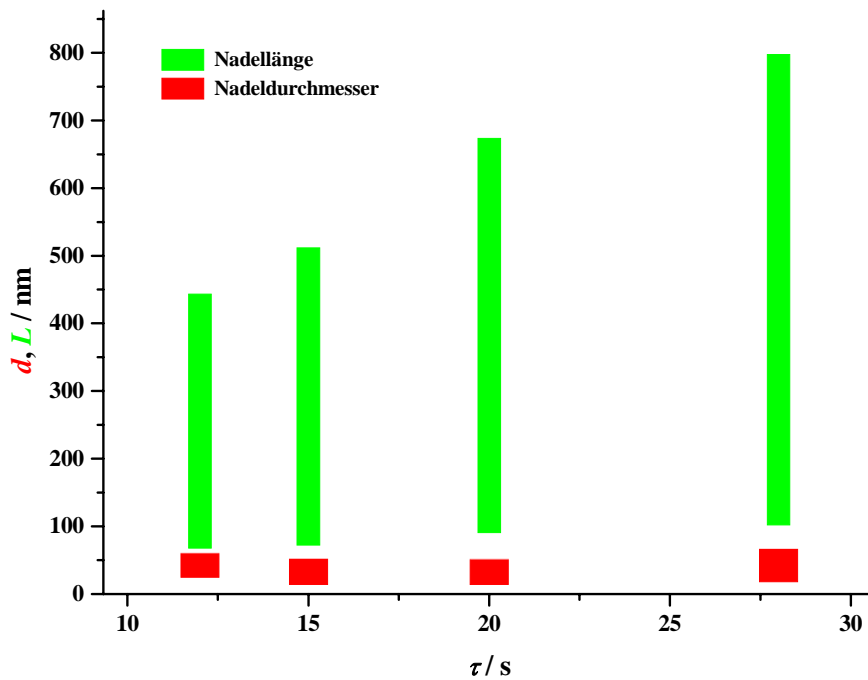
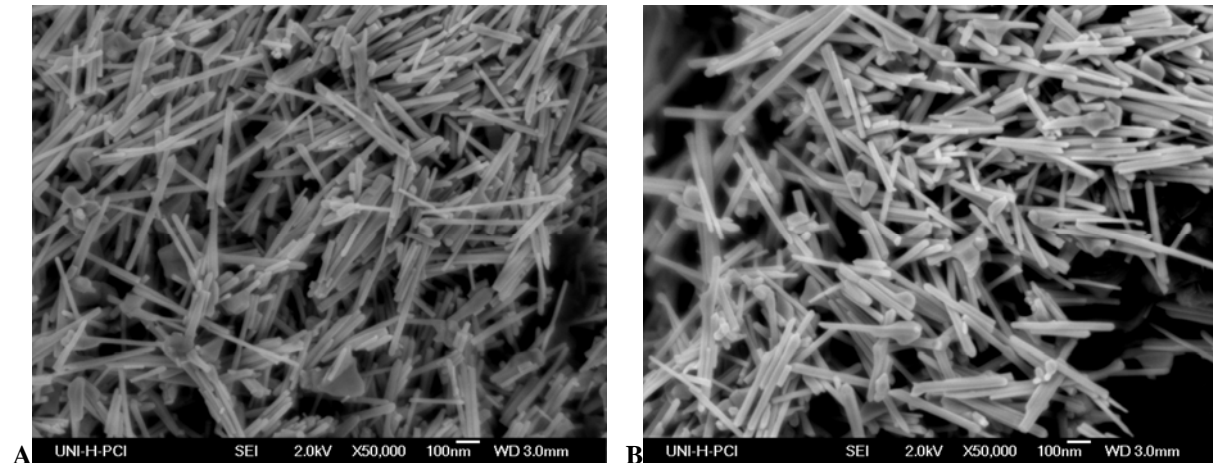


Abb. 4-13. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  von der Verweilzeit  $\tau$ .

### *Einfluss der Sauerstoffanteils*

Bei Variation des Volumenanteils an Sauerstoffs wird ebenfalls ein Einfluss auf die Kristallgröße erwartet. Die erhaltenen Kristalle zeigen zwar den erwarteten nadelförmigen Habitus, wirken aber wesentlich ungeordneter (Abb. 4-14).

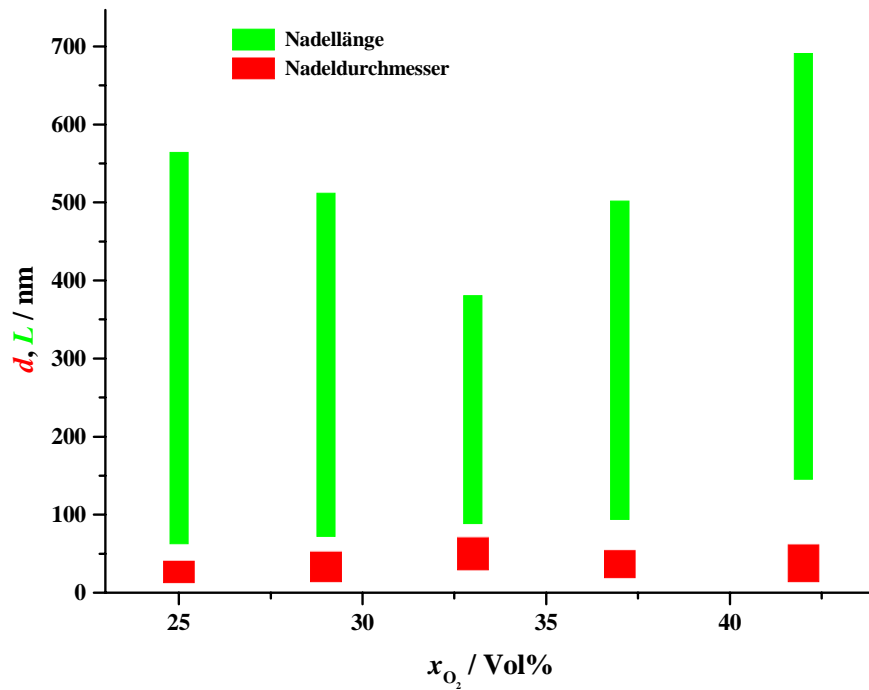


**Abb. 4-14.** Produkte aus den Versuchen **A** V5 und **B** V8.

Eine Erhöhung des Stoffmengenanteils des Sauerstoffs in der Gasphase führt zu Kristallen mit größerem Durchmesser. Die Syntheseparameter und Ergebnisse sind nachfolgend tabelliert (Tab. 4-7).

**Tab. 4-7.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_r = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Versuch	V5	V2	V6	V7	V8
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,1	3,9	4,7	5,6	6,7
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	12,5	13,3	14,1	15,0	16,1
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163	163
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	60	57	54	51	47
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	25	29	33	37	42
$x(\text{Zn}) / \text{Vol}\%$	15	14	13	12	11
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	12,7	14,0	29,2	19,1	13,8
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	41,7	53,1	71,7	55,1	62,2
$L_{\text{min}} / \text{nm}$	62,2	71,9	107,9	93,5	145,0
$L_{\text{max}} / \text{nm}$	564,8	512,1	351,3	502,4	691,4

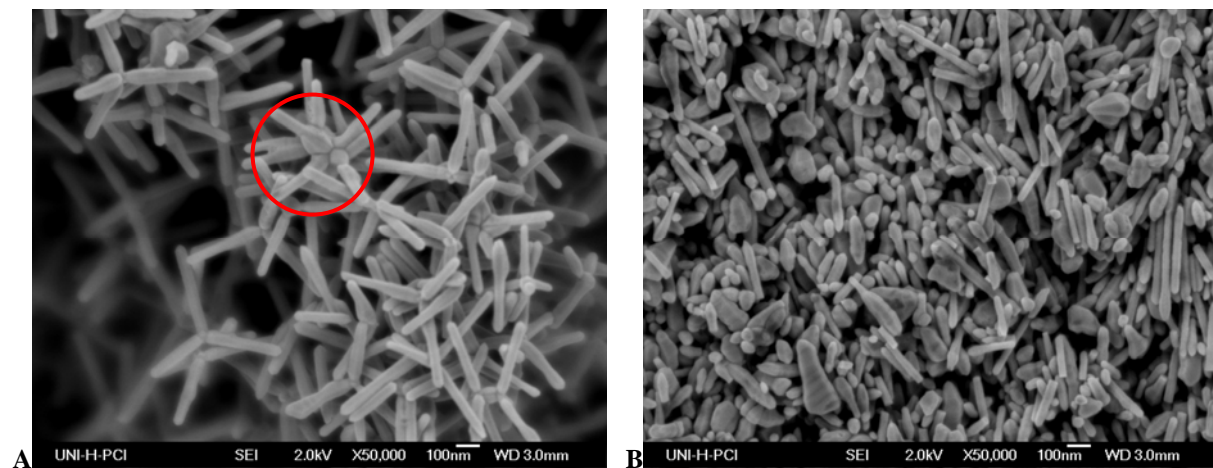


**Abb. 4-15.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  vom Sauerstoffanteil.

Die minimale Kristalllänge nimmt mit zunehmendem Sauerstoffanteil zu. Eine Tendenz zu längeren Nadeln mit steigendem Sauerstoffgehalt ist ersichtlic.

### *Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas*

Der Vergleich der REM-Aufnahmen der Produkte V12 und V1 aus der Syntheseriehe zeigt, dass eine geringer Volumenstrom von Argon in Relation zum Volumenstrom von Sauerstoff zu ausgeprägten Nadeln führt. In Aufnahme **A** (Abb. 4-15) sind deutlich die sternenförmigen Verwachsungen zu erkennen, durch deren Zerbrechen die einzelnen Nadeln erhalten werden. Das Produkt aus V1 liegt sowohl als Nadelform als auch als Partikel mit sphärischen Habitus vor.



**Abb. 4-16.** Produkte aus den Versuchen **A** V12 und **B** V1.

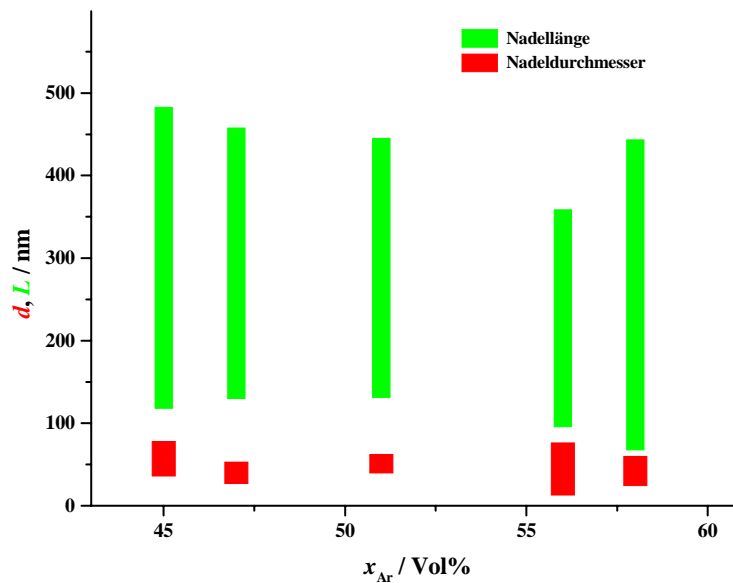
In der Aufnahme **A** ist eine sternförmige Verwachsung rot markiert.

Tabelle 4-8 beinhaltet die Syntheseparameter und Ergebnisse der Versuchsreihe unter Variation des Anteils an Argon im Reaktionsgas.

**Tab. 4-8.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800\text{ °C}$ .

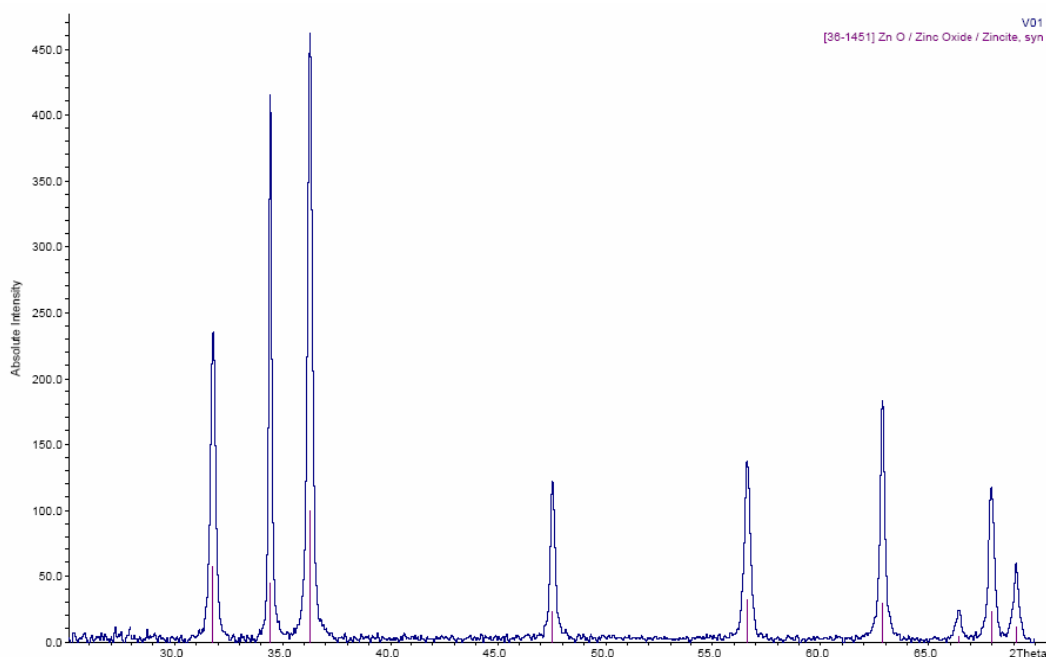
Versuch	V12	V11	V10	V9	V1
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	5,9	6,9	8,1	10,7	12,1
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	10,6	11,6	12,8	15,4	16,8
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163	163
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	45	47	51	56	58
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	44	41	37	31	28
$x(\text{Zn}) / \text{Vol\%}$	11	12	12	13	14
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	35,7	26,8	39,6	13,0	24,3
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	79,0	53,8	63,3	77,1	60,8
$L_{\text{min}} / \text{nm}$	117,9	129,8	131,2	95,5	67,5
$L_{\text{max}} / \text{nm}$	483,0	466,8	445,2	358,9	443,5

Die Auftragung der Abmessung der Kristallite gegen den Stoffmengenanteil an Argon in der Gasphase zeigt einen geringen Einfluss sowohl auf Nadeldurchmesser als auch auf deren Länge. Die in der Tabelle pink gehaltenen Messwerte der Durchmesser weichen von der Tendenz ab, was nicht erklärt werden kann.



**Abb. 4-17.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  vom Argonanteil im Reaktionsgas.

Abbildung 7-18 zeigt das Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Versuch V1. Der Vergleich mit Literaturdaten ergibt, dass es sich um Zinkoxid im Wurtzit-Typ handelt [49].

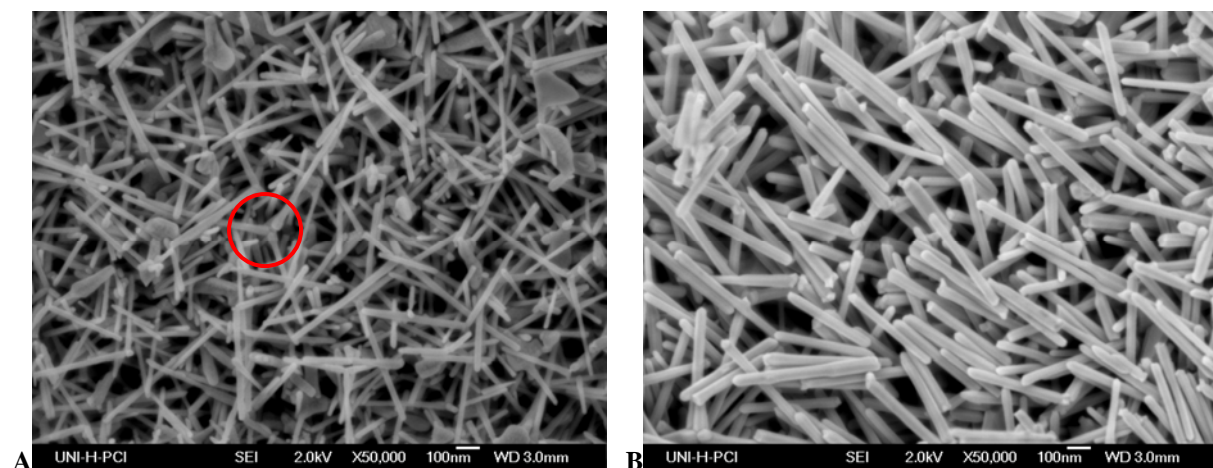


**Abb. 4-18.** Pulverdiffraktogramm des Produktes aus V01.



### ***Einfluss des Precursordampfdrucks***

Eine Änderung des Dampfdrucks des vorgelegten Zinks kann ebenfalls einen Einfluss auf die Kristallgröße haben. Die REM-Aufnahmen zeigen einen deutlichen Größenunterschied im Nadeldurchmesser bei den Produkten aus den Versuchen V16 und V19 (Abb. 4-19). Auch hier sind die sternenförmigen Verwachsungen (rot markiert) erkennbar.



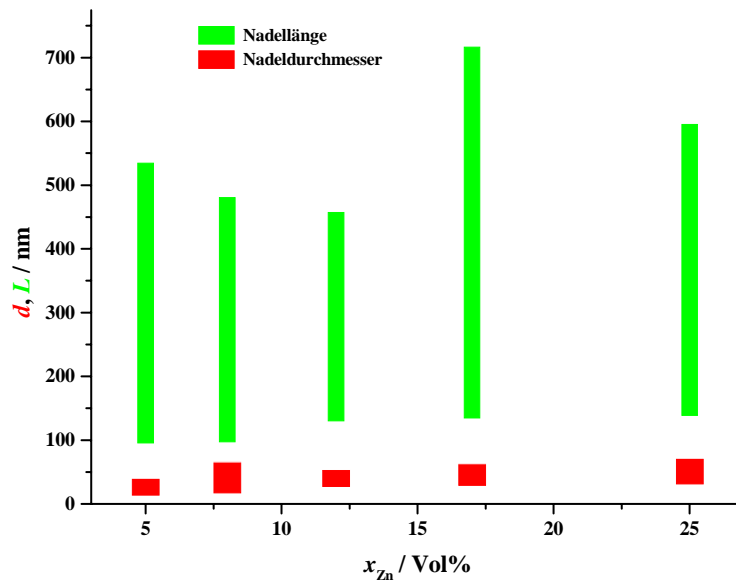
**Abb. 4-19.** Produkte aus den Versuchen **A** V16 und **B** V19.

In der linken Aufnahme ist eine sternenförmige Verwachsung rot markiert.

Die Synthesebedingungen und die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung sind in nachfolgender Tabelle 4-9 aufgelistet.

**Tab. 4-9.** Syntheseparameter und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>Versuch</b>	<b>V16</b>	<b>V17</b>	<b>V11</b>	<b>V18</b>	<b>V19</b>
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	80	115	163	227	305
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	54	51	47	42	34
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	41	41	41	41	41
$x(\text{Zn}) / \text{Vol\%}$	5	8	12	17	25
$d_{\min} / \text{nm}$	13,3	17,2	26,8	28,9	31,0
$d_{\max} / \text{nm}$	39,9	65,6	53,8	62,8	71,3
$L_{\min} / \text{nm}$	95,3	97,1	129,8	134,3	138,6
$L_{\max} / \text{nm}$	534,8	480,9	457,8	717,1	595,7



**Abb. 4-20.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Zinkanteil.

Ein höherer Anteil an Zink in der Gasphase führt zu Nadeln mit größerem Durchmesser. Die minimale Nadellänge wächst tendenziell mit steigendem Zinkgehalt an (Abb. 4-20).

### ***Kurzzusammenfassung***

Bei der Umsetzung von elementarem Zink mit Sauerstoff werden nadelförmige Zinkoxid-Partikel erhalten. Es konnte festgestellt werden, dass der Partikeldurchmesser und die Länge der Nadeln durch Variation der Synthesebedingungen wie Reaktionstemperatur, Sauerstoffanteil in der Gasphase, Verweilzeit und Precursordampfdruck beeinflusst werden kann.

### 4.3 Zinkacetat / Zinkformiat und Sauerstoff

Neben Diethylzink und Zink werden zwei weitere organische Precursoren, Zinkacetat und Zinkformiat, hinsichtlich ihres Umsatzverhaltens mit Sauerstoff untersucht.

#### Zinkacetat und Sauerstoff

Eine neue Synthese zur Darstellung von monodispersen Zinkoxidkristallen ist die thermische Zersetzung von Zinkacetat in organischen Lösungen in Gegenwart von Oleinsäure [52]. Im Rahmen der vorliegenden Versuchsreihe soll untersucht werden, ob eine Umsetzung von Zinkacetat zu Zinkoxid durch den CVD-Prozess möglich ist. In einem Vorversuch wird zunächst das thermische Verhalten von Zinkacetat ohne Sauerstoffzufuhr in der waagerechten Versuchsanordnung (Apparatur **D**) überprüft. Infolge der Zersetzung bildet sich ein Zink-Spiegel auf der Rohrrinnenwand. Wird der verdampfte Precursor im Reaktor mit Sauerstoff in Kontakt gebracht, erhält man in geringem Umfang Zinkoxid, das sich am Ende des Reaktionsbereiches außerhalb des Reaktors abscheidet. Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms (Abb. 4-21) mit Literaturdaten [49] zeigt, dass Zinkoxid im Wurtzit-Typ gebildet wird.

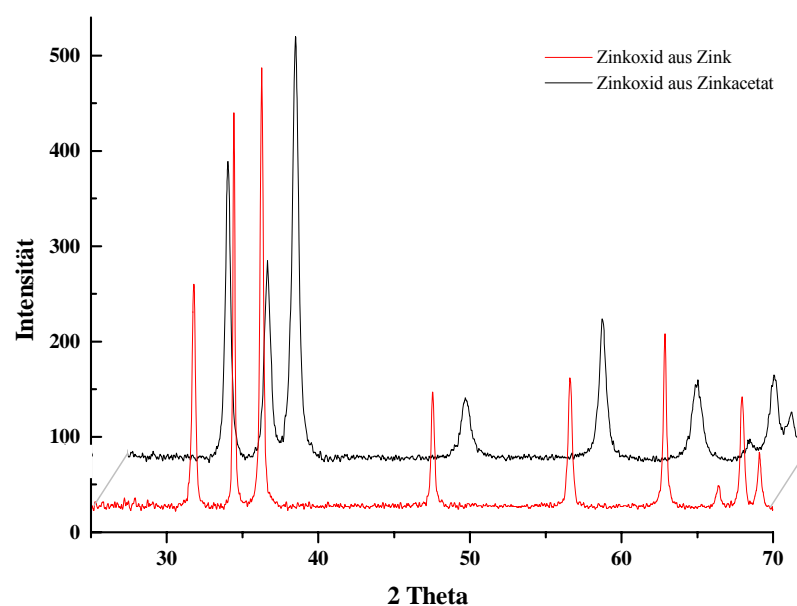


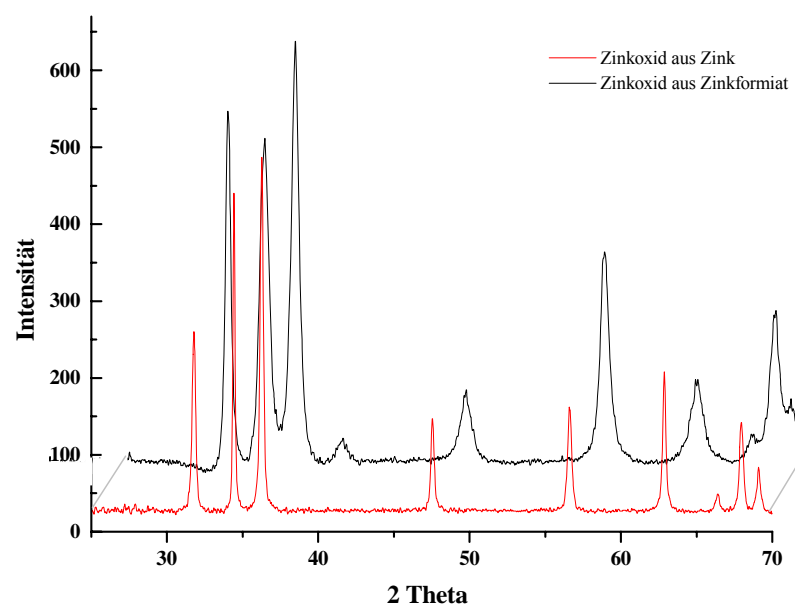
Abb. 4-21. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus V01.

Aus den Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, dass eine Umsetzung von Zinkacetat mit Sauerstoff zur Darstellung von Zinkoxid nur begrenzt möglich ist. MS-Messungen zeigen, dass im Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) eine Verdampfung des Precursors Zinkacetat möglich ist. Hingegen fällt der Anteil an verdampften Zinkacetat bei Atmosphärendruck so gering aus, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen keine Umsetzung zu Zinkoxid erfolgt.

### Zinkformiat und Sauerstoff

Die Reaktion von Zinkformiat mit Sauerstoff zu Zinkoxid in der vertikalen Versuchsanordnung (Apparatur **B**) zeigt ein ähnliches Resultat wie die Reaktion von Zinkacetat mit Sauerstoff. Zinkformiat zersetzt sich wie auch Zinkacetat schon bei Temperaturen unterhalb 240 °C, so dass eine Umsetzung zum Zinkoxid schon im Verdampfungsbereich und nicht im Reaktionsbereich aus der Gasphase erfolgt.

Abbildung 4-22 zeigt das Pulverdiffraktogramm des im Schiffchen zurückgebliebenen Feststoffes. Der Vergleich mit Literaturdaten [49] zeigt das Vorliegen von Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur. Die Breite der Reflexe lässt vermuten, dass es sich bei den gebildeten Zinkoxidpartikel um sehr ungeordnete Partikel handelt.



**Abb. 4-22.** Pulverdiffraktogramm des erhaltenen ZnO im Tiegel.

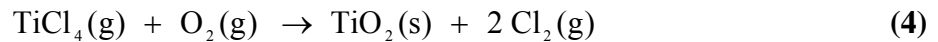
Bei der Umsetzung von Zinkformiat mit Sauerstoff kann kein Zinkoxid in der Vorlage aufgefangen werden, da sich der Precursor vor Erreichen der Reaktionszone zersetzt. Auf weitere Untersuchungen organischer Zinkverbindungen bezüglich ihrer Reaktion mit Sauerstoff wird verzichtet.

### ***Kurzzusammenfassung***

Die Umsetzung von metallorganischen Precursoren wie Zinkacetat und Zinkformiat mit Sauerstoff zu Zinkoxid ist nur teilweise erfolgreich. Beide Precursor zersetzen sich schon bei Temperaturen um die 200 °C.

#### 4.4 Titan(IV)-chlorid und Sauerstoff

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse von Untersuchungen der Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit Sauerstoff nach Gleichung (4) zusammengefasst. Das gebildete TiO<sub>2</sub> ist ein feinteiliger, weißer Feststoff.

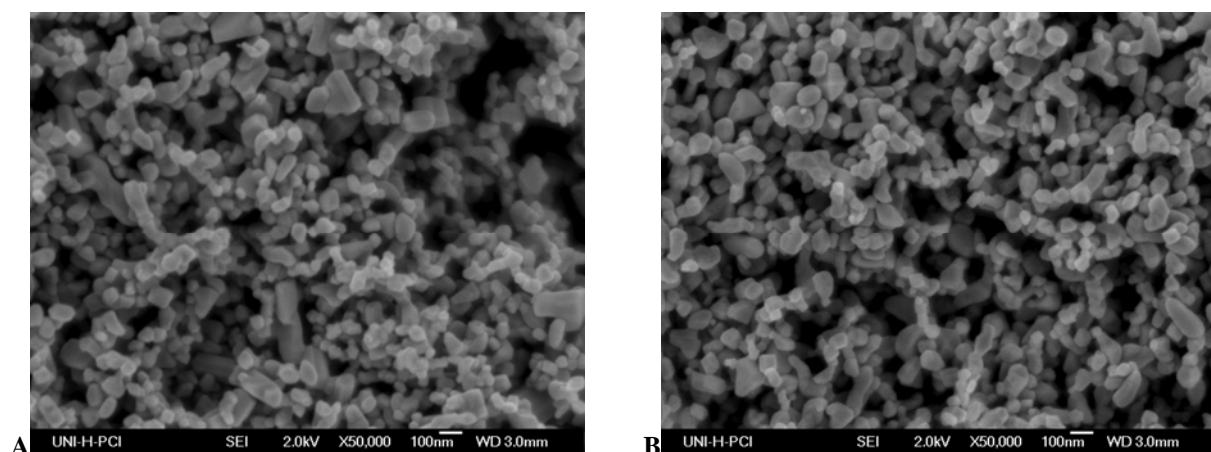


Durch Variation der Syntheseparameter soll deren Einfluss auf die Teilchengröße der entstehenden TiO<sub>2</sub>-Partikel untersucht werden.

##### *Einfluss der Reaktionstemperatur*

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche aufgeführt, die sich mit dem Einfluss der Reaktionstemperatur  $\vartheta_R$  auf den Teilchendurchmesser befassen. Die Reaktionstemperatur wird von 925 bis 1050 °C variiert. Der Dampfdruck  $p(\text{TiCl}_4)$  sowie die Strömungsgeschwindigkeiten von Argon und Sauerstoff werden konstant gehalten.

Die REM-Aufnahmen der Produkte aus dieser Syntheseriehe zeigen Partikel, die einen eher sphärischen als einen prismenförmigen Habitus aufweisen. Durch die Variation der Reaktionstemperatur erfolgt keine wesentliche Änderung der Kristallmorphologie. Die Partikel sind agglomeriert und liegen nur selten vereinzelt vor (Abb. 4-23).



**Abb. 4-23.** Produkt aus den Versuchen **A** V0 und **B** V5W.

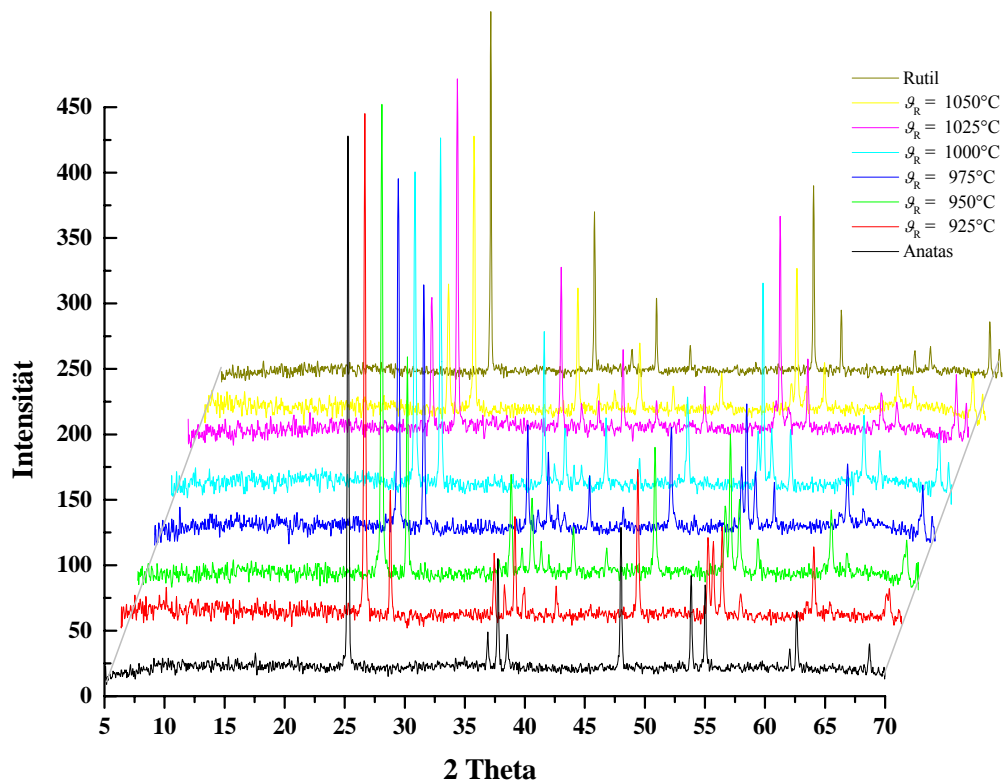
In Tabelle 4-10 sind die Syntheseparameter der Versuche V0 bis V5W sowie die über REM-Aufnahmen erhaltenen minimalen und maximalen Teilchengrößen aufgeführt.

**Tab. 4-10.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese.

Versuch	V0	V1	V2	V3W	V4	V5W
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	925	950	975	1000	1025	1050
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h}$	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28	28	28	28
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	49	49	49	49	49	49
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	49	49	49	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol}\%$	2	2	2	2	2	2
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	30,6	29,0	24,3	33,1	21,6	23,8
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	179,7	210,4	174,8	177,9	235,9	186,7

Röntgenanalytische Untersuchungen zeigen, dass in allen Versuchen ein Gemenge aus den Titandioxid-Modifikationen Anatas und Rutil erhalten wird. Die Tatsache, dass neben dem thermodynamisch stabilen Rutil (Dichte: 4,26 g/cm<sup>3</sup>) auch der metastabile Anatas (Dichte: 3,88 g/cm<sup>3</sup>) erhalten wird, ist im Einklang mit der Ostwaldschen Stufenregel: Es wird nicht die thermodynamisch stabile Modifikation (Rutil) gebildet sondern der metastabile Anatas.

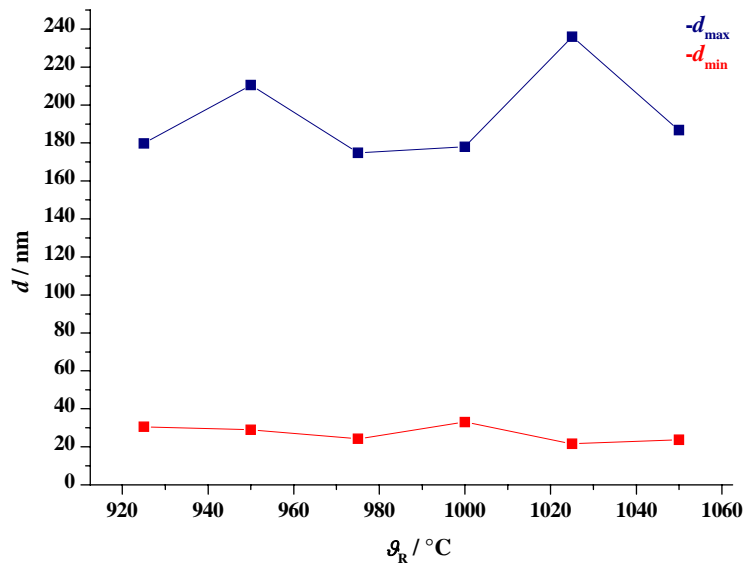
In Abbildung 4-24 sind die Pulverdiffraktogramme der Versuche V0 bis V5W sowie vergleichend die Diffraktogramme von Anatas [53] und Rutil [54] abgebildet. Es wird deutlich, dass bei  $\vartheta_R < 1000$  °C der Anteil an Anatas überwiegt und dass mit steigender Reaktionstemperatur das Verhältnis von Anatas zu Rutil zugunsten des Rutils verschoben wird.



**Abb. 4-24.** Pulverdiffraktogramme der Produkte V0 bis V5W.

Abbildung 4-25 zeigt die graphische Darstellung der Ergebnisse aus der Teilchengrößenbestimmung. Durch die Auftragung der minimalen und maximalen Teilchengröße gegen die Reaktionstemperatur geht hervor, dass die minimale Teilchengröße mit steigender Reaktionstemperatur leicht abnimmt. Sowohl der maximale Partikeldurchmesser als auch die Teilchengrößenverteilung zeigen keine deutliche Tendenz.





**Abb. 4-25.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Reaktionstemperatur  $g_R$ .

### *Einfluss der Verweilzeit $\tau$*

Weitere Synthesereihen im System TiCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> dienen der Untersuchung des Einflusses der Verweilzeiten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen auf die Partikelgröße und die Korngrößenverteilung. Bei einer Reaktionstemperatur von  $g_R = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  wird zusätzlich die Verweilzeit  $\tau$  bei verschiedenen Dampfdrücken untersucht.

Der Vergleich der REM-Aufnahmen der Produkte V6 und V9 dieser Versuchsreihe zeigt, dass die Verweilzeit einen Einfluss auf die Partikeleigenschaften Morphologie und Korngröße hat. Eine Verlängerung der Verweilzeit führt zu prismenförmigen Kristallen, kurze Verweilzeiten hingegen zu Partikeln mit sphärischen Habitus (Abb. 4-26).

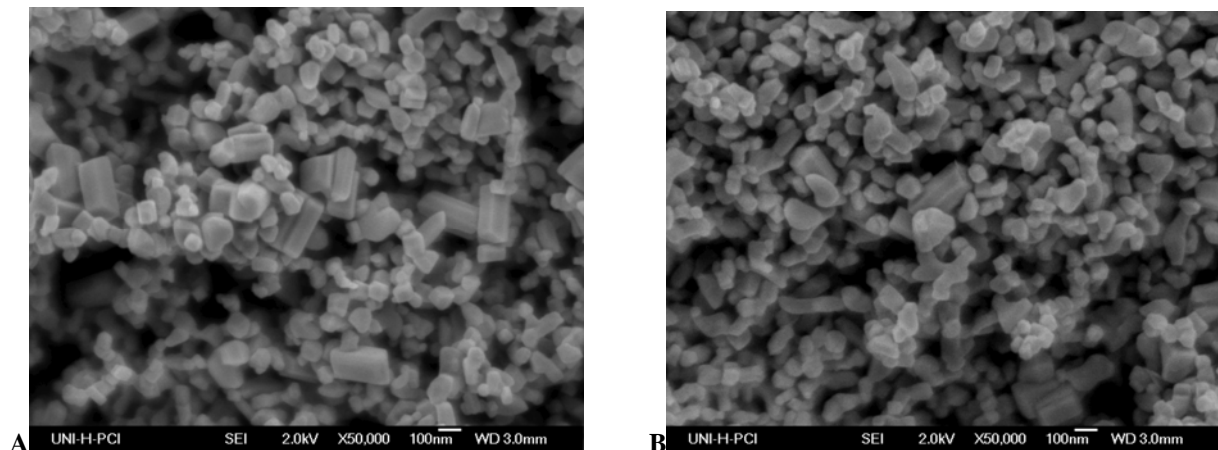


Abb. 4-26. Produkte aus den Versuchen A V6 und B V9.

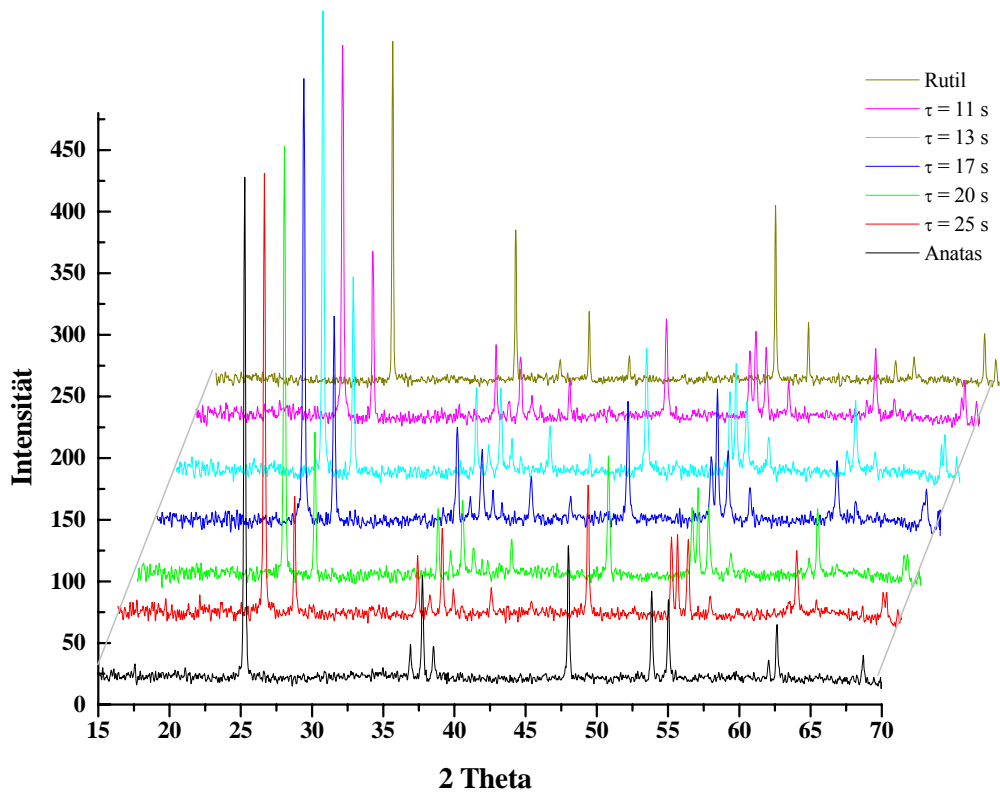
In Tabelle 4-5 sind die Syntheseparameter sowie die Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Verweilzeit  $\tau$  aus der TiO<sub>2</sub>-Synthese bei  $\vartheta_R = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt

Tab. 4-11. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Versuch	V6	V7	V1	V8	V9
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	8,4	10,5	12,6	14,9	17,5
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28	28	28
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	50,4	48,5	49,5	49,5	49,5
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	48	50	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol}\%$	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5
$\tau / \text{s}^*$	25	20	17	13	11
$\tau / \text{s}^{**}$	80	63	55	42	36
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	29,2	32,1	29,0	32,8	31,1
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	237,4	238,5	210,4	211,5	213,2

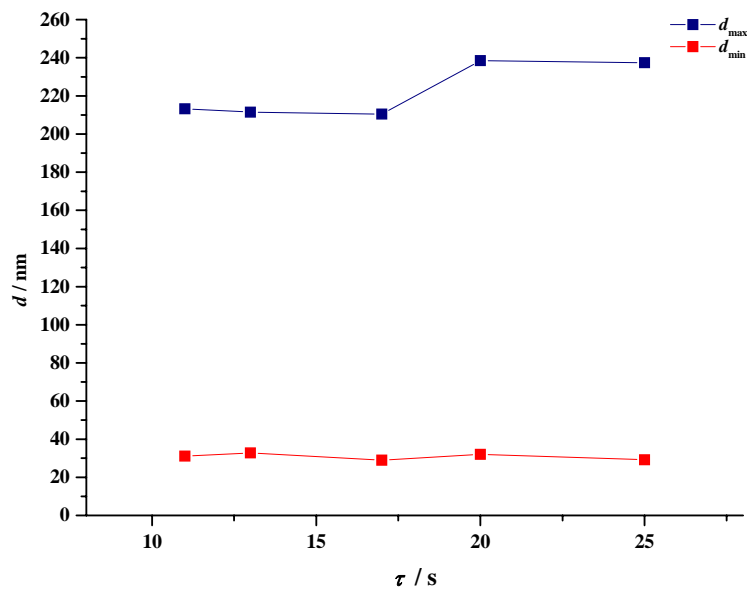
\* bei 950 K (berechnet über Ideales Gasgesetz) \*\* bei 298 K

Die röntgenographische Untersuchung der Produkte zeigt, dass in den erhaltenen Produkten ein Gemenge beider TiO<sub>2</sub>-Modifikationen, Anatas und Rutil, vorhanden ist (Abb. 4-27). Der Anatasgehalt überwiegt in allen Produkten. Diese Beobachtung ist unerwartet, da Rutil die thermodynamisch stabile Modifikation ist.



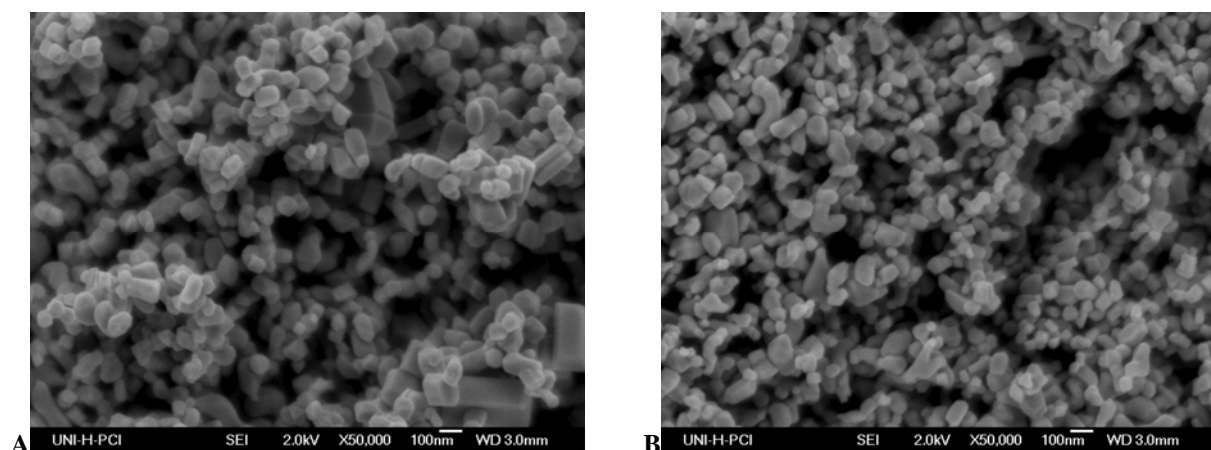
**Abb. 4-27.** Pulverdiffraktogramme der Produkte V6 bis V9.

Die Untersuchung der Teilchengröße zeigt keine signifikante Veränderung in der minimalen Teilchengröße bei variierender Verweilzeit. Die Varianz der Korngrößenverteilung wird tendenziell etwas enger bei abnehmender Verweilzeit. Die maximale Teilchengröße steigt bei längerem Aufenthalt in der Reaktionszone (Abb. 4-28).



**Abb. 4-28.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ .

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur  $\mathcal{G}_R$  von 950 °C auf 1000 °C bei gleichem Dampfdruck des Precursors ( $p(\text{TiCl}_4) = 30 \text{ mbar}$ ) zeigt sich, dass sich die minimale Teilchengröße mit abnehmender Verweilzeit verringert. Auch wird deutlich, dass eine niedrige Verweilzeit zu einer engeren Verteilung der Partikelgröße führt. Eine Verlängerung der Aufenthaltsdauer im Reaktor hat eine Erhöhung der maximalen Teilchengröße zur Folge. Mit steigender Verweilzeit entstehen größere Kristalle, die bei dem Produkt aus Versuch V13 nicht auftreten (Abb. 4-29). In Tabelle 4-12 sind die Versuchsparemeter und Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung aufgelistet.



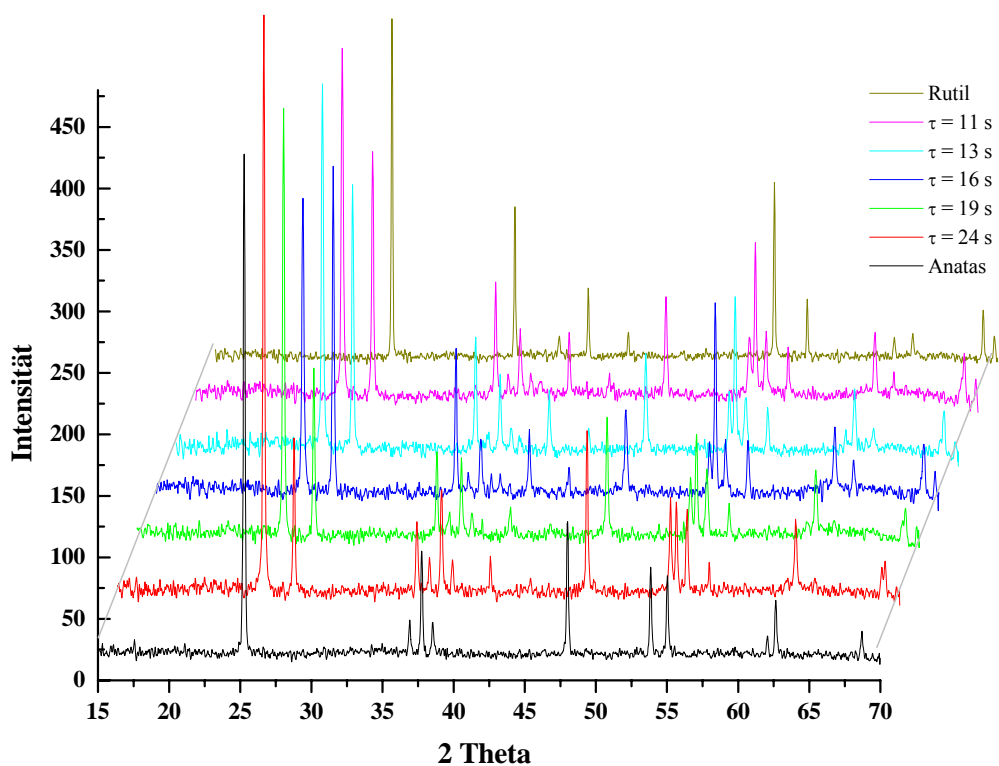
**Abb. 4-29.** Produkte aus den Versuchen **A** V10 und **B** V13.

**Tab. 4-12.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ .

Versuch	V10	V11	V3W	V12	V13
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	8,4	10,5	12,6	14,9	17,5
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28	28	28
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	50,4	48,5	49,5	49,5	49,5
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	48	50	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol\%}$	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5
$\tau / \text{s}^*$	24	19	16	13	11
$\tau / \text{s}^{**}$	80	63	55	42	36
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	39,8	36,8	33,1	29,1	26,4
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	249,7	183,3	177,9	173,6	202,3

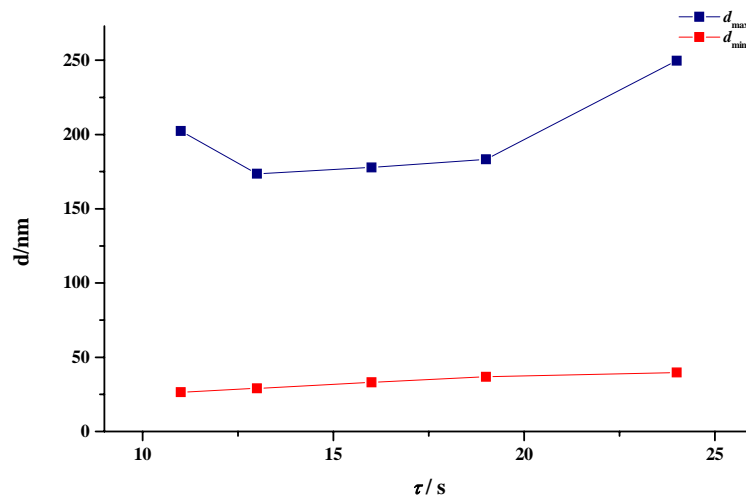
\* bei 1000 K (berechnet über Ideales Gasgesetz) \*\* bei 298 K

Abbildung 4-30 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Synthesereihe. Die Versuche mit hoher Verweilzeit weisen einen höheren Anatasanteil auf. Eine Verringerung der Verweilzeit führt zum Anwachsen des Rutilanteils.



**Abb. 4-30.** Pulverdiffraktogramme der Produkte V10 bis V13.

Aus der graphischen Auftragung der Partikelgrößen gegen die Verweilzeit wird deutlich, dass höhere Verweilzeiten zu einer breiteren Verteilung der Partikelgrößen führen. Sowohl die minimale als auch die maximale Partikelgröße nehmen tendenziell mit steigender Verweilzeit zu (Abb. 4-31).



**Abb. 4-31.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ ,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 28\text{ mbar}$ .

Die in Tabelle 4-13 aufgeführten Versuche dienen ebenfalls der Untersuchung der Teilchengröße in Abhängigkeit der Verweilzeit. Sie unterscheiden sich von den in Tab. 4-12 angeführten Daten durch den Dampfdruck des vorgelegten Precursors,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$ .

Die REM-Aufnahmen zeigen eine auffällige Änderung in der Morphologie der erhaltenen Teilchen (Abb. 4-32). Die Produkte aus den Versuchen mit höherer Verweilzeit weisen eine annähernd sphärische Partikelform auf. Bei verringerter Verweilzeit erhält man größere Partikel mit ausgeprägten Kristallflächen.

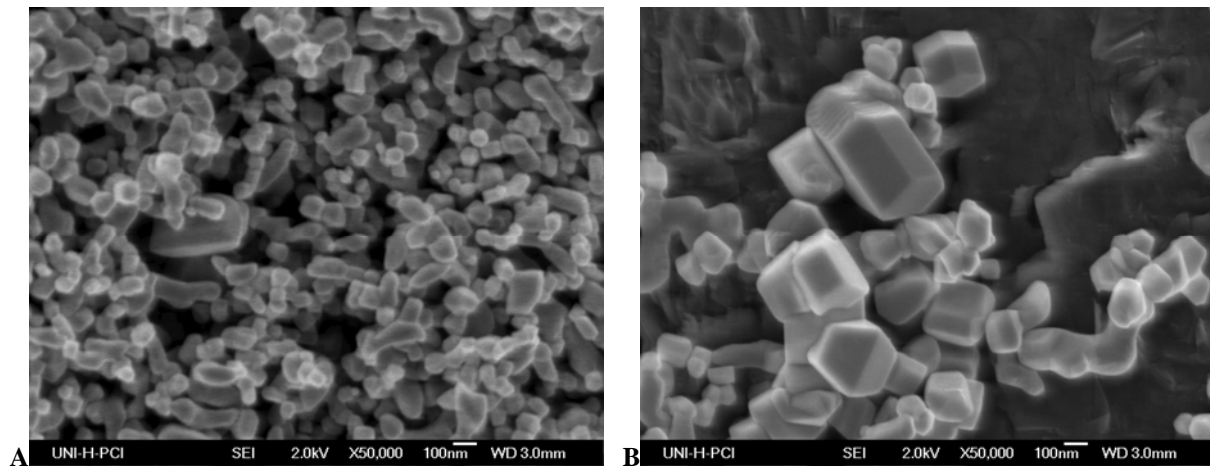


Abb. 4-32. Produkte aus den Versuchen A V38 und B V41.

Tab. 4-13. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Versuch	V38	V39	V28W	V40	V41
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	8,4	10,5	12,6	14,9	17,5
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	45	43	44	44	44
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	48	50	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol\%}$	7	7	7	7	7
$\tau / \text{s}^*$	24	19	16	13	11
$\tau / \text{s}^{**}$	80	63	55	42	36
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	43,5	42,6	27,4	41,4	41,3
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	341,2	362,3	181,0	383,0	437,5
$w / \%$	2,77	2,72	3,66	2,62	2,30

\* bei 1000 K (berechnet über Ideales Gasgesetz) \*\* bei 298 K

Die Untersuchung der Pulverdiffraktogramme zeigt, dass der Anatasanteil mit geringerer Verweilzeit wächst (Abb. 4-33).

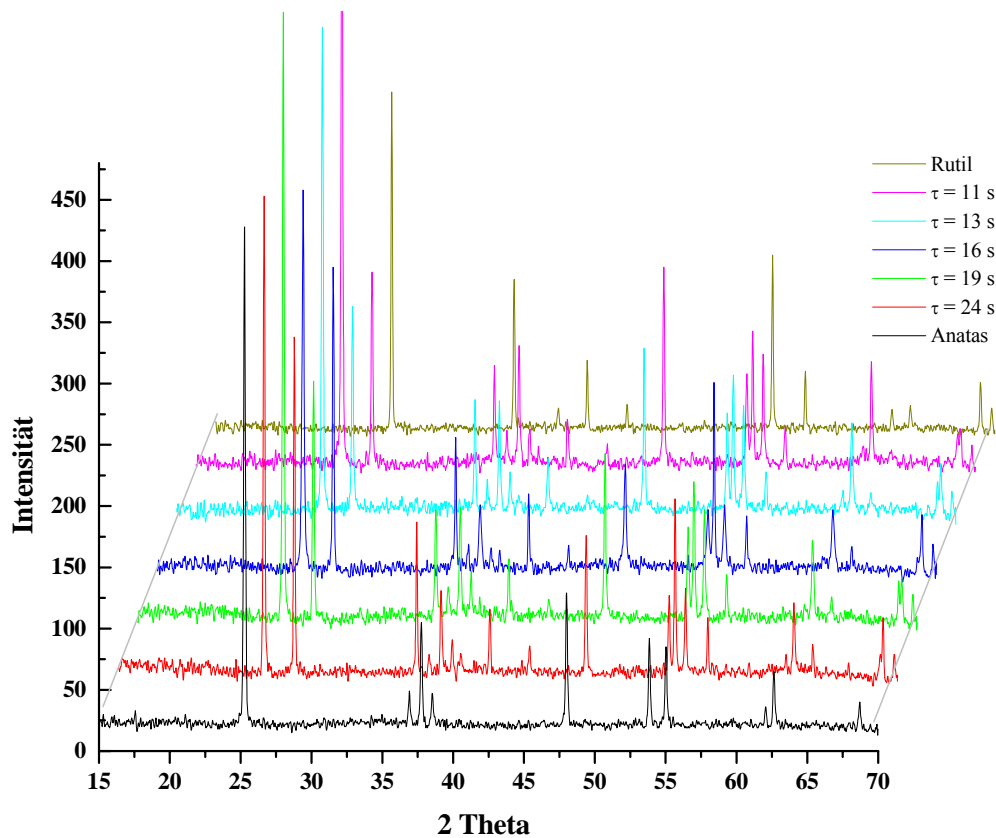


Abb. 4-33. Pulverdiffraktogramme der Produkte V38 bis V41.

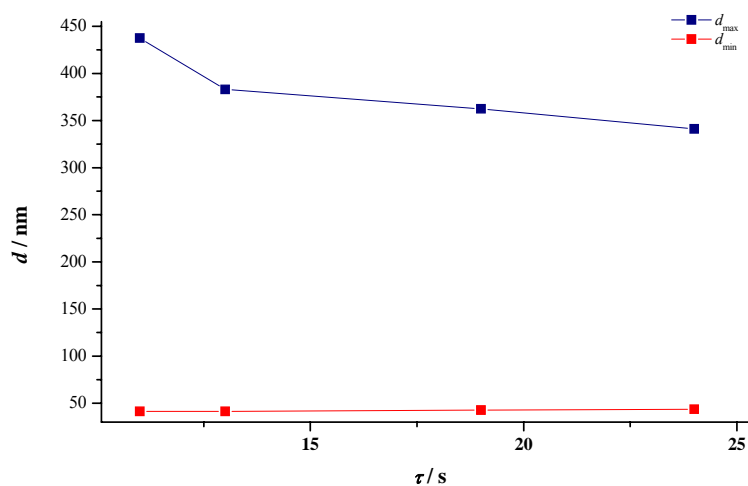
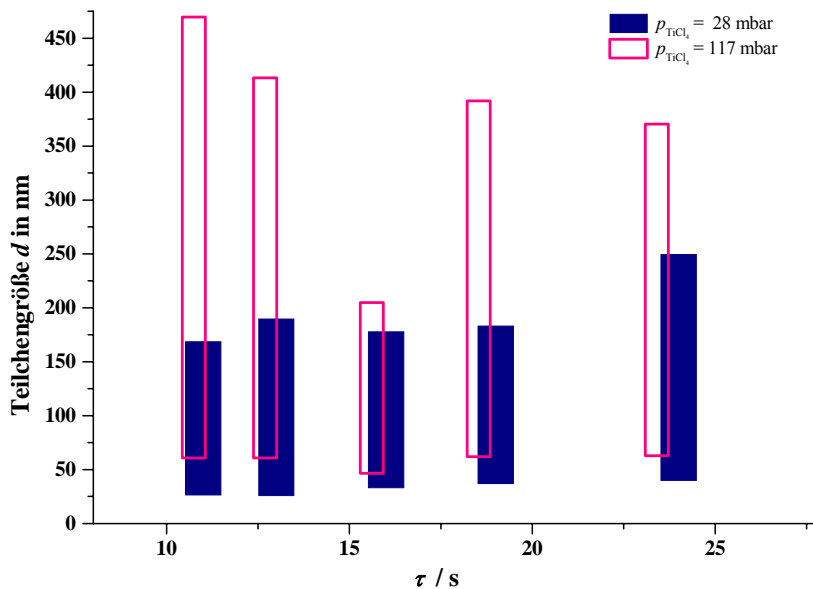


Abb. 4-34. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ ,  $\vartheta_R = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 117 \text{ mbar}$ .

Die Korngrößenverteilung wird mit zunehmender Verweilzeit enger. Für dieses Phänomen findet sich keine einfache Erklärung, da zu erwarten war, dass sowohl die minimale als auch

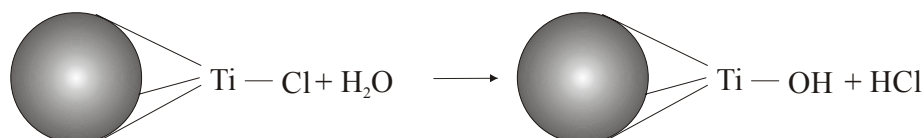


die maximale Partikelgröße tendenziell mit größerer Verweilzeit zunehmen. In Abbildung 4-35 ist die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Verweilzeit bei verschiedenen Dampfdrücken des Precursors zusammengefasst.



**Abb. 4-35.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Reaktionsdauer bei unterschiedlichem Dampfdruck:  $p(\text{TiCl}_4) = 28\text{mbar}$  ■ und  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{mbar}$  □.

Bei der Umsetzung des Titan(IV)-chlorides mit Sauerstoff entsteht ein chlorhaltiges Titan(IV)-oxid. Der Restchlorgehalt kann durch Titration bestimmt werden. Zur titrimetrischen Bestimmung nutzt man die quantitativ ablaufende Hydrolyse der Ti-Cl-Bindungen in basischem Milieu aus.

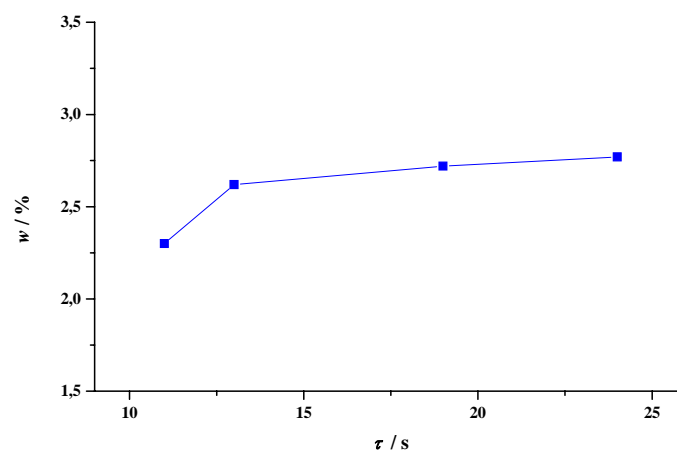


**Abb. 4-36.** Hydrolyse der TiO<sub>2</sub>-Partikel zur Analyse des Chlorgehaltes.

Dazu wird eine abgewogene Menge des Oxids ( $m = 5 - 20 \text{ mg}$ ) in einer Natronlauge-Lösung bekannter Stoffmengenkonzentration ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ) dispergiert. Es bildet sich bei der Hydrolyse Chlorwasserstoff, der einen Teil der vorgelegten Natronlauge neutralisiert.

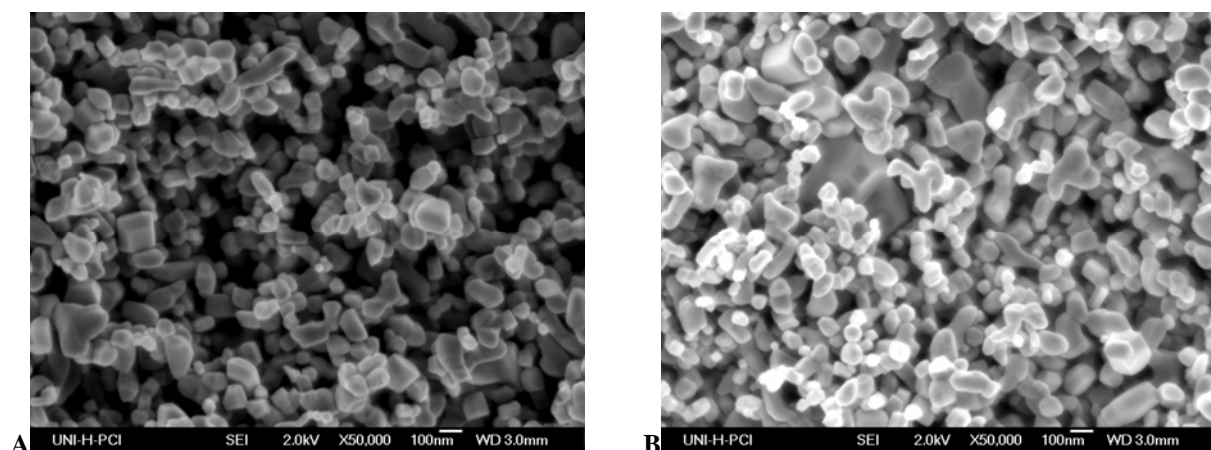
Die Dispersion wird für 10 min stehen gelassen, damit eine vollständige Umsetzung gewährleistet ist. Die Rücktitration erfolgt mit einer Salzsäurelösung bekannter Stoffmengenkonzentration ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ). Als Indikator fungiert Phenolphthalein. Der Verbrauch an Salzsäurelösung und die Masse des dispergierten Titandioxids erlauben die Ermittlung des Massenanteils Chlor  $w(\text{Cl})$ .

Der Chlorgehalt beträgt 2,5 % und nimmt mit steigender Verweilzeit im Reaktor etwas zu (Abb. 4-37).



**Abb. 4-37.** Abhängigkeit des Chlorgehaltes von der Verweilzeit  $\tau$ .

Bei der im folgenden diskutierten Versuchsreihe wird die Reaktionstemperatur auf 1025 °C bei  $p(\text{TiCl}_4) = 117 \text{ mbar}$  erhöht. Die REM-Untersuchung der Produkte zeigt das Vorliegen von Partikeln mit sphärischen Habitus neben vereinzelt prismenförmigen Kristallen (Abb. 4-38).



**Abb. 4-38.** Produkte aus den Versuchen **A** V30 und **B** V33.

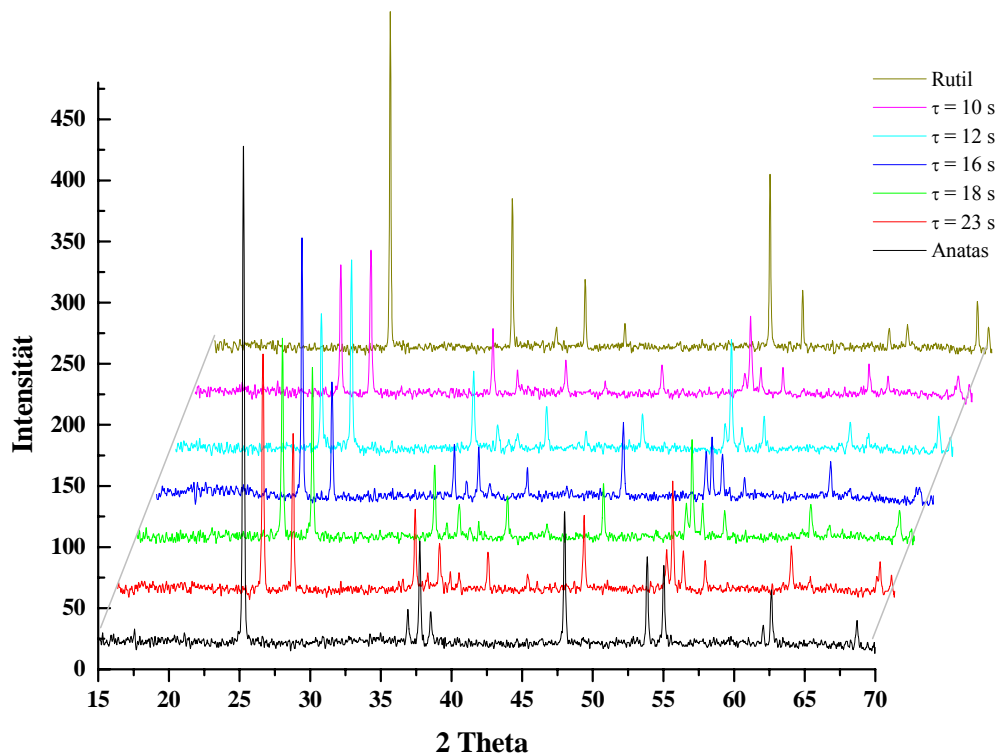
In Tabelle 4-14 sind die Synthesebedingungen und Ergebnisse der Teilchengrößebestimmung aufgeführt. Die Versuchsreihe unterscheidet sich von der zuvor diskutierten durch den höheren Dampfdruck  $p(\text{TiCl}_4)$  von 117 mbar.

**Tab. 4-14.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 1025 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Versuch	V30	V31	V24	V32	V33
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	8,4	10,5	12,6	14,9	17,5
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	45	43	44	44	44
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	48	50	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol}\%$	7	7	7	7	7
$\tau / \text{s}^*$	23	18	16	12	10
$\tau / \text{s}^{**}$	80	63	55	42	36
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	40,1	36,3	29,7	30,9	29,4
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	186,1	166,1	170,9	172,1	205,3

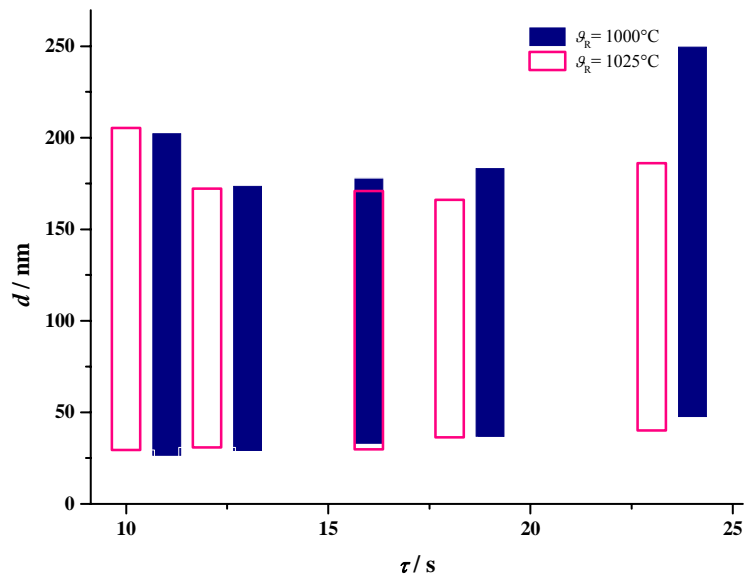
\* bei 1025 K (berechnet über Ideales Gasgesetz)    \*\* bei 298 K

Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme zeigt, dass in allen Produkten ein ähnliches Verhältnis von Anatas zu Rutil vorliegt (Abb. 4-39).



**Abb. 4-39.** Pulverdiffraktogramme der Produkte V30 bis V33.

Die graphische Auftragung der Partikelgröße gegen die Verweilzeit zeigt tendenziell einen Zuwachs der minimalen Teilchengröße mit steigender Verweilzeit (Abb. 4-40). Der Einfluss der Verweilzeit auf die maximale Teilchengröße weist einen ähnlichen Trend auf wie die Versuche bei  $\vartheta_R = 1000$  °C. Mit zunehmender Aufenthaltsdauer im Reaktor wächst die Partikelgröße und die Breite der Verteilung



**Abb. 4-40.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$  bei  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$  ■ und  $\vartheta_R = 1025\text{ °C}$  □.

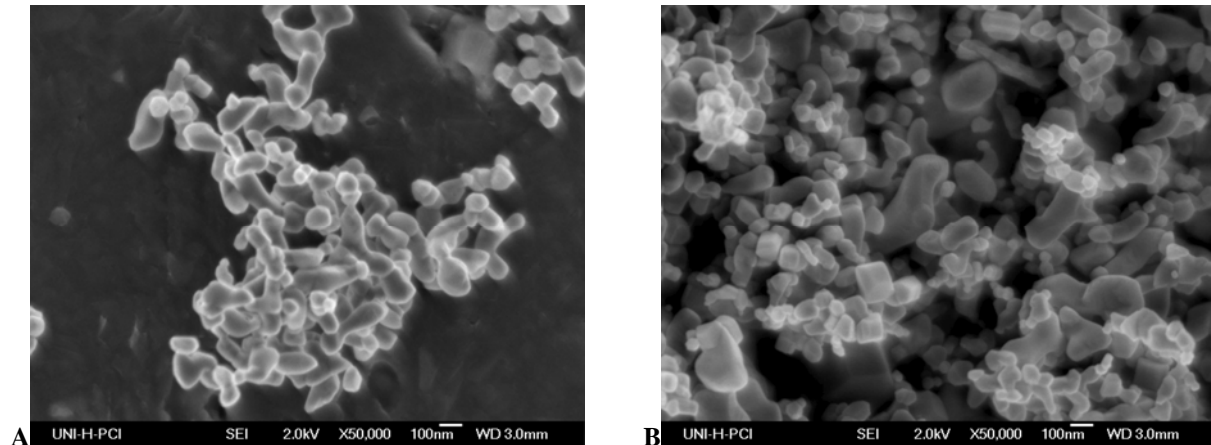
### *Einfluss des Sauerstoffanteils*

In der vorliegenden Versuchsreihe wird die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Sauerstoffanteil in der Gasphase untersucht. In Tabelle 4-15 sind die Versuchsbedingungen sowie die aus der REM-Analyse erhaltenen minimalen und maximalen Teilchengrößen aufgeführt.

**Tab. 4-15.** Synthesbedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$ ,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 6,4\text{ L/h}$ .

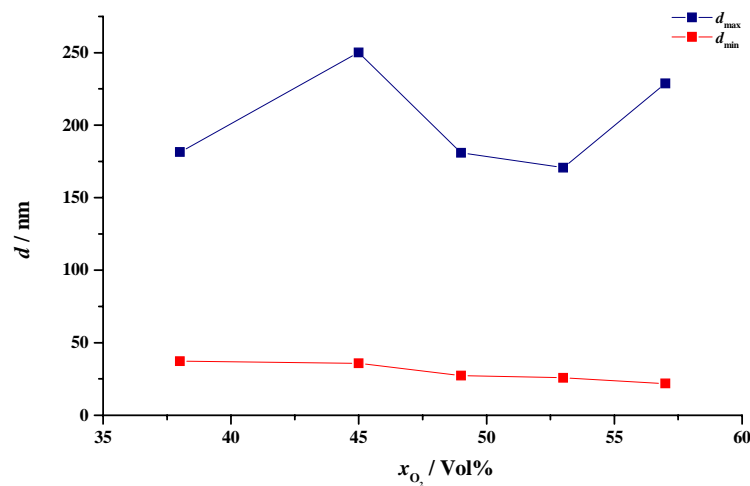
Versuch	V14	V15	V28W	V16	V17
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,3	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	10,4	11,7	12,6	13,7	15,0
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	54	48	44	41	37
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	38	45	49	53	57
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol\%}$	8	7	7	6	6
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	37,2	35,8	27,4	25,7	21,8
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	181,4	250,1	181,0	170,6	228,8
$w / \%$	4,8	3,7	3,66	2,5	1,7

Die Untersuchung der Partikelmorphologie zeigt, dass ein prismenähnlicher Habitus vorliegt. Die Partikel des Produktes aus V14 zeigen partiell Verwachsungen (Abb. 4-41).



**Abb. 4-41.** Produkte aus den Versuchen **A** V14 und **B** V17.

Ein zunehmender Stoffmengenanteil an Sauerstoff führt zur Verkleinerung der minimalen Teilchengröße. Diese Beobachtung ist nicht unterwartet, denn bei erhöhtem Sauerstoffanteil kann eine erhöhte Keimbildungsgeschwindigkeit und somit eine verringerte Partikelgröße erwartet werden. Bezüglich der Abhängigkeit der maximalen Teilchengröße von  $x(\text{O}_2)$  ist kein eindeutiger Trend ersichtlich (Abb. 4-42).



**Abb. 4-42.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Sauerstoffanteil.

Eine höherer Sauerstoffgehalt in der Gasphase verschiebt das Verhältnis von Anatas und Rutil zugunsten des Rutils (Abb. 4-43).

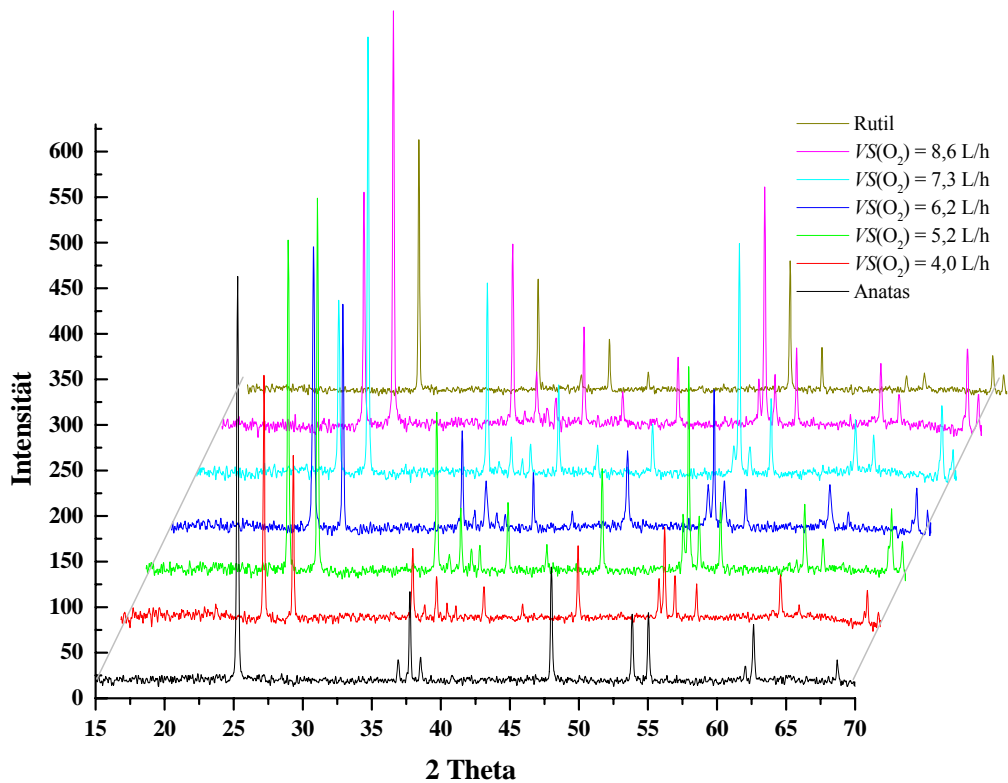


Abb. 4-43. Pulverdiffraktogramme der Produkte V14 bis V17.\*

Abbildung 4-44 zeigt die Abhängigkeit des durch Titration bestimmten Chlorgehaltes in den abgeschiedenen Partikeln vom Sauerstoffanteil in der Gasphase.

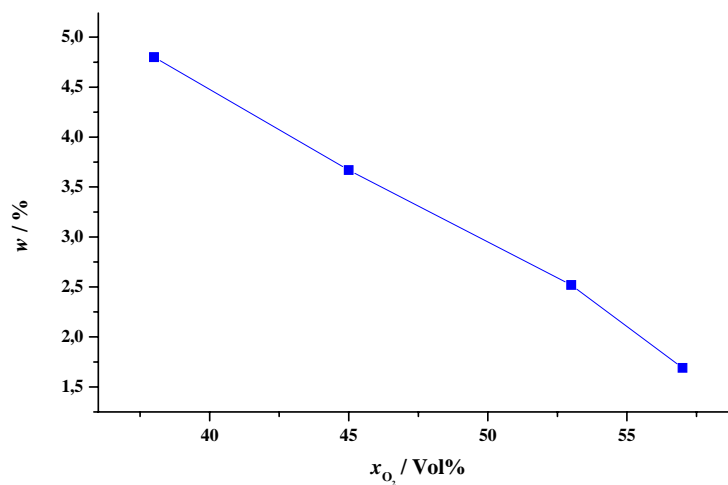


Abb. 4-44. Abhängigkeit des Chlorgehaltes vom Sauerstoffanteil.

\* VS(O<sub>2</sub>) entspricht dem Volumenstrom an Sauerstoff

Der Chlorgehalt sinkt mit steigendem Sauerstoffanteil in der Gasphase. Der Einfluss der Synthesebedingungen auf den Chlorgehalt der untersuchten TiO<sub>2</sub>-Proben kann auf zwei Faktoren zurückzuführen sein: a) der veränderte Sauerstoffanteil in der Gasphase und b) die Änderung des Gesamtvolumenstroms.

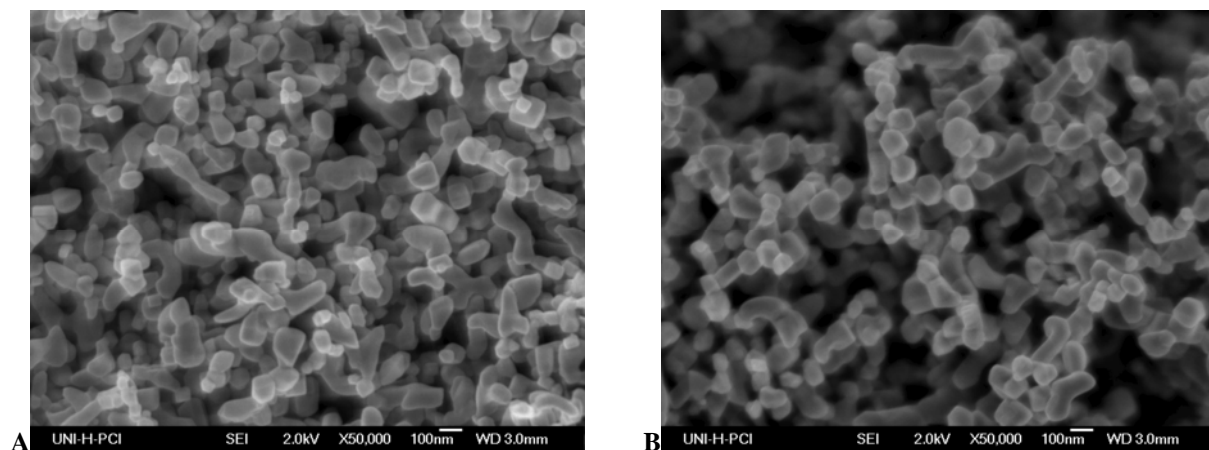
### *Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas*

Im Rahmen der folgenden Versuchsreihe wird die Abhängigkeit der Teilchengröße von Argonanteil im Reaktionsgas diskutiert. In Tabelle 4-16 sind die Synthesebedingungen und die Ergebnisse aus der Teilchengrößenbestimmung aufgeführt.

**Tab. 4-16.** Syntheseparameter und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ .

Versuch	V18	V19	V28W	V20	V21
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	10,6	11,5	12,6	13,8	15,1
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	37	40	44	48	51
$x(\text{O}_2) / \text{Vol\%}$	58	54	49	45	41
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol\%}$	5	6	7	7	8
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	29,1	34,6	27,4	43,8	47,5
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	154,6	233,2	181,0	250,2	242,2

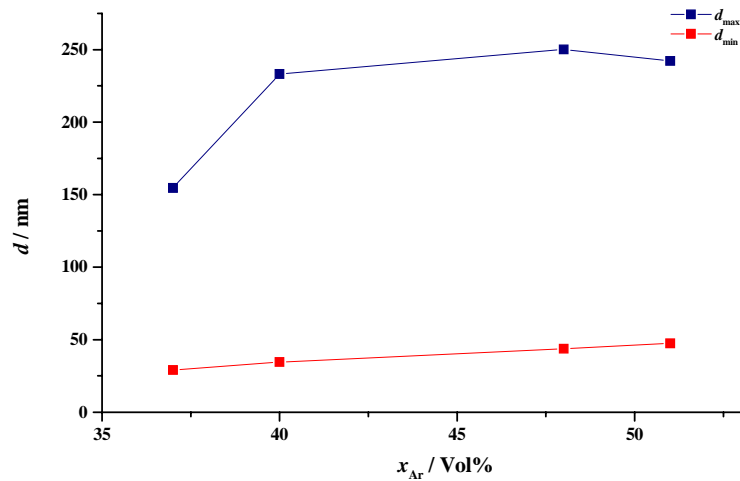
Die erhaltenen Partikel weisen einen eher sphärischen als prismenförmigen Habitus auf. Eine Veränderung in der Teilchenmorphologie mit Änderung von  $x(\text{Ar})$  ist nicht zu erkennen.



**Abb. 4-45.** Produkte aus den Versuchen **A** V18 und **B** V21.



Die Abhängigkeit der minimalen und maximalen Teilchengröße vom Volumenanteil an Argon ist in Abbildung 4-46 dargestellt.



**Abb. 4-46.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Argonanteil im Reaktionsgas.

Mit steigendem Anteil an Argon in der Gasphase ( $x(\text{Ar}) < 50\%$ ) wächst sowohl die minimale als auch die maximale Partikelgröße. Die Erhöhung des Stoffmengenanteils an Argon in der Gasphase führt demgemäß zu einer leichten Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung.

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass in allen Produkten dieser Syntheserieihe der Anteil an Rutil gegenüber Anatas überwiegt (Abb. 4-47).

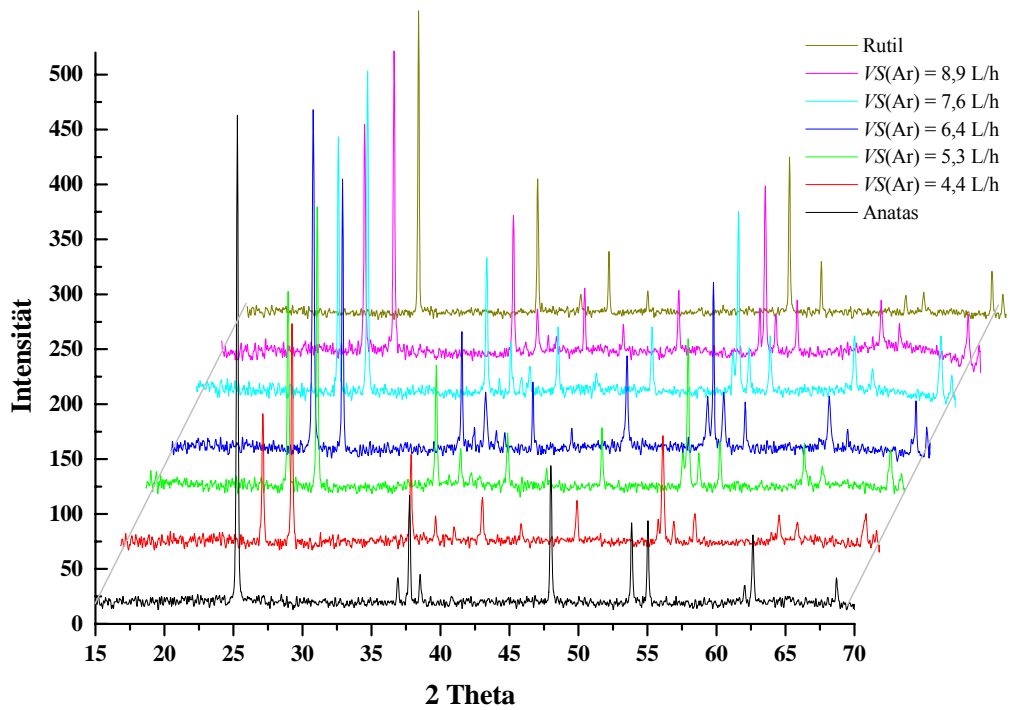


Abb. 4-47. Pulverdiffraktogramme der Produkte V18 bis V21.\*

Der Chlorgehalt der Produkte wurde mit Titration bestimmt (Abb. 4-48).

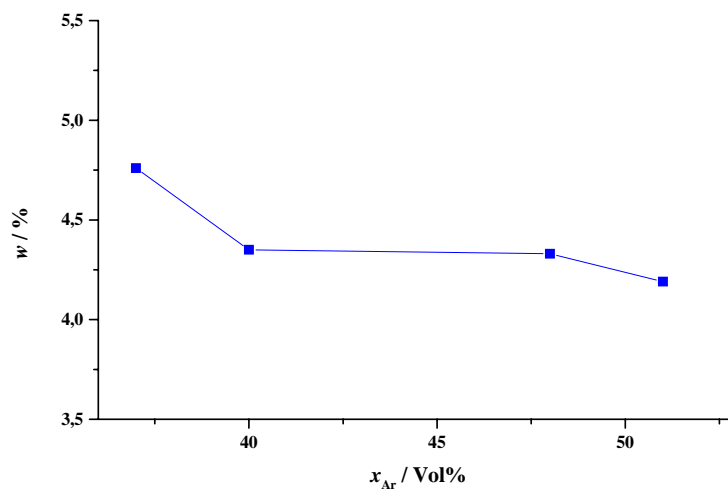


Abb. 4-48. Abhängigkeit des Chlorgehaltes  $w$  vom Argonanteil im Reaktionsgas.

\* VS(Ar) entspricht dem Volumenstrom an Argon

Der Chlorgehalt nimmt leicht mit zunehmendem Argonanteil im Reaktionsgas ab. Der Einfluss der Synthesebedingungen auf den Chlorgehalt der untersuchten TiO<sub>2</sub>-Proben kann wiederum auf die Faktoren: a) der veränderte Argonanteil im Reaktionsgas und b) die Änderung des Gesamtvolumenstroms zurückzuführen sein.

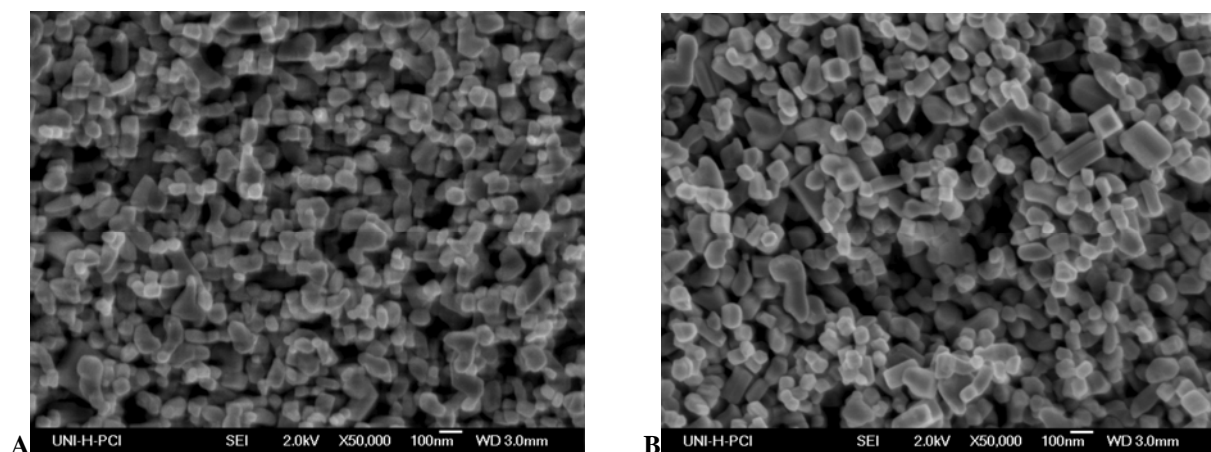
### *Einfluss des Precursordampfdrucks*

Die Variation des Precursordampfdrucks  $p(\text{TiCl}_4)$  und somit des Stoffmengenanteils an TiCl<sub>4</sub> in der Gasphase kann ebenfalls die Partikelgröße und Morphologie beeinflussen. In Tabelle 4-17 sind die Synthesebedingungen und Ergebnisse der Teilchengrößebestimmung aufgelistet.

**Tab. 4-17.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

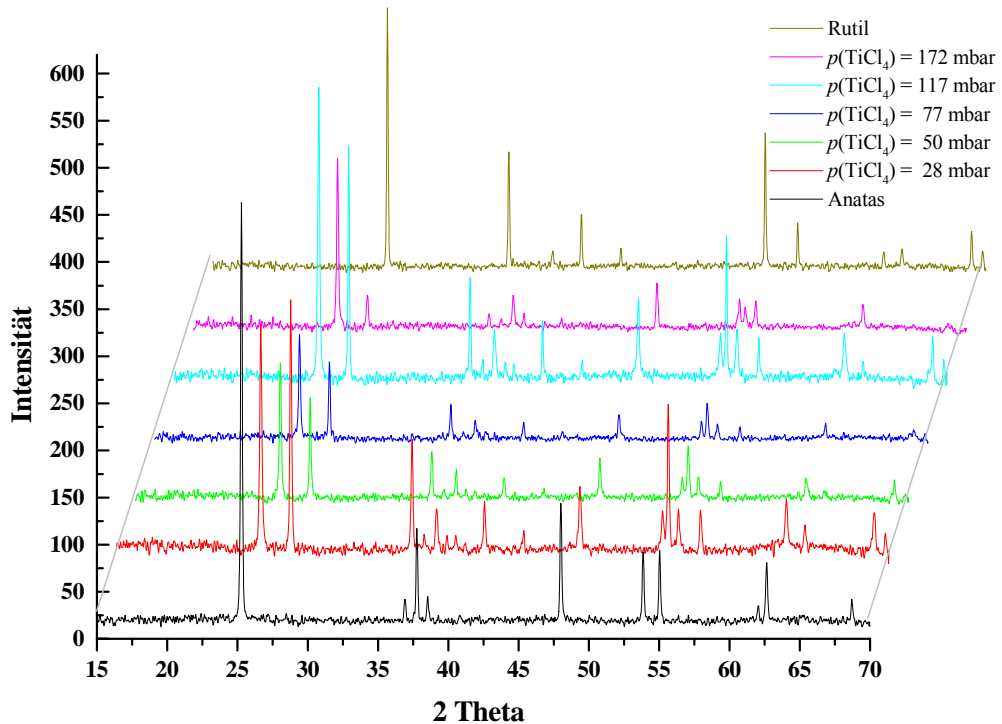
Versuch	V3W	V26	V27	V28W	V29
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	50	77	117	172
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	49	48	47	44	40
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	49	49	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol}\%$	2	3	4	7	11
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	33,1	23,9	28,0	27,4	29,7
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	177,9	233,2	188,1	181,0	200,3

Die Erhöhung des Anteiles an TiCl<sub>4</sub> in der Gasphase führt zu einer geringfügigen Vergrößerung sowohl der minimalen als auch der maximalen Teilchengröße. Auf den REM-Aufnahmen sind neben sphärischen auch prismenförmige Partikel zu erkennen (Abb. 4-49).



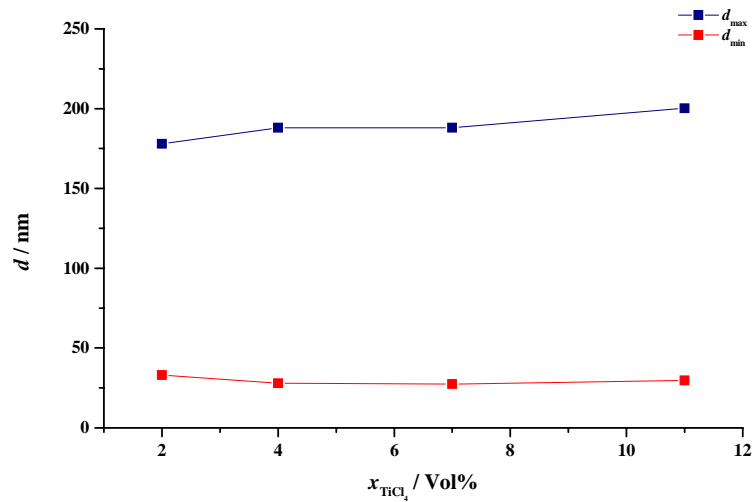
**Abb. 4-49.** Produkte aus den Versuchen A V3W und B V29.

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass in allen Produkten der Versuchsreihe ein Gemenge der Titandioxid-Modifikationen Rutil und Anatas erhalten wird (Abb. 4-50). Mit zunehmenden Anteil an Precursor in der Gasphase wird dieses Verhältnis zu Gunsten des Anatas verschoben.



**Abb. 4-50.** Pulverdiffraktogramme der Produkte V3W bis V29.

Die graphische Auftragung der Teilchengrößen gegen den TiCl<sub>4</sub>-Anteil in der Gasphase zeigt, dass die maximale Partikelgröße anwächst. Ein Einfluss auf die minimale Korngröße ist nicht erkennbar.

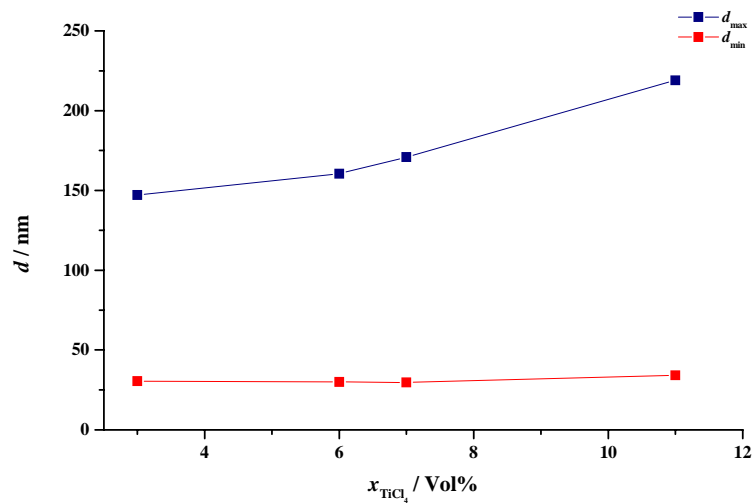


**Abb. 4-51.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom TiCl<sub>4</sub>-Anteil,  $\vartheta_{\text{R}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1025 °C führt zu einer breiteren Korngrößenverteilung mit steigendem TiCl<sub>4</sub>-Gehalt (Abb. 4-52). In Tabelle 4-18 sind die Synthesebedingungen aufgeführt.

**Tab. 4-18.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 1025 \text{ }^\circ\text{C}$ .

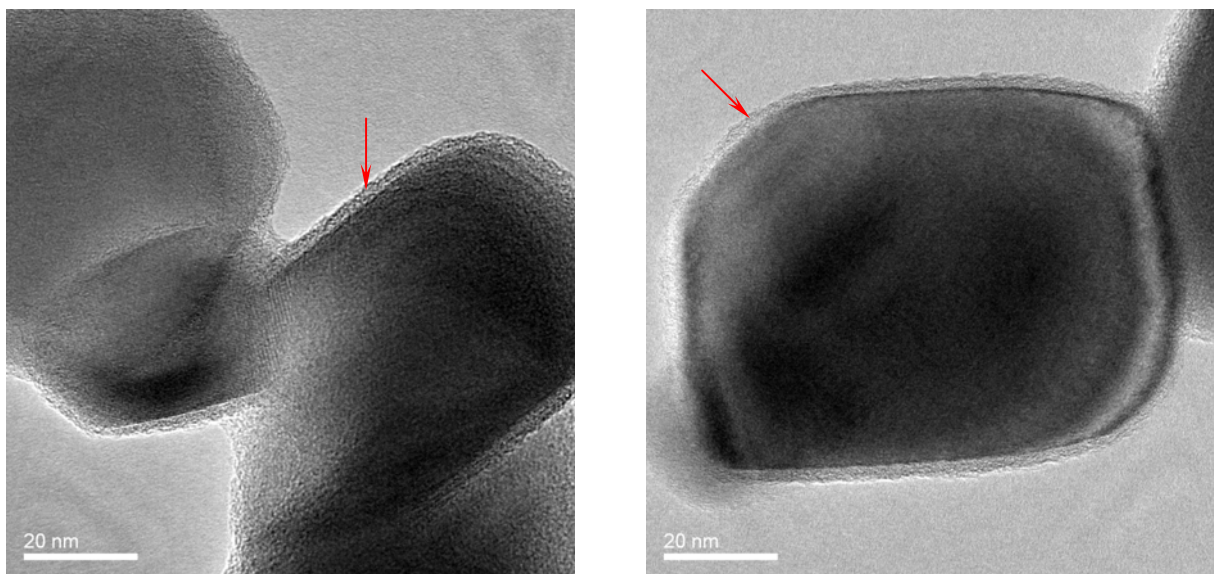
Versuch	V37	V22	V23	V24	V25W
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}_{\text{ges}} / \text{L/h (293K)}$	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	13	50	100	117	172
$x(\text{Ar}) / \text{Vol}\%$	49	48	45	44	40
$x(\text{O}_2) / \text{Vol}\%$	49	49	49	49	49
$x(\text{TiCl}_4) / \text{Vol}\%$	1	3	6	7	11
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	27,0	30,5	30,0	29,7	34,2
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	207,7	147,2	160,5	170,9	219,1



**Abb. 4-52.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom TiCl<sub>4</sub>-Anteil,  $\vartheta_{\text{R}} = 1025 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die minimale Teilchengröße zeigt mit zunehmendem TiCl<sub>4</sub>-Anteil in der Gasphase keine Änderung, hingegen unterliegt die maximale Teilchengröße dem Einfluss des Precursoranteils derart, dass diese mit steigendem Anteil an Precursor in der Gasphase zunimmt.

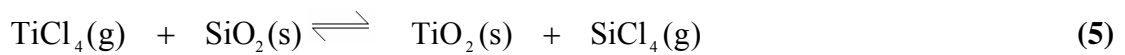
Eine Untersuchung des Produktes aus Versuch V26 mittels TEM zeigt ein interessantes Phänomen, welches unter vorliegenden Bedingungen nicht zu erwarten war. Die erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Partikel sind von einer amorphen Schicht von Siliciumdioxid umgeben (Abb. 4-53).



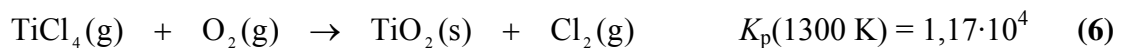
**Abb. 4-53.** TEM-Aufnahmen des Produktes aus Versuch V26, der rote Pfeil markiert die amorphe Schicht.

Die für die Reaktion von TiCl<sub>4</sub>(g) mit SiO<sub>2</sub>(s) ( $\alpha$ -Quarz) berechnete Gleichgewichtskonstante ist mit ca.  $10^{-7}$  so gering, dass nicht mit einer Bildung von SiCl<sub>4</sub>(g) in nennenswertem Umfang gerechnet werden kann. Für die Reaktion des gegenüber  $\alpha$ -Quarz deutlich weniger stabilen glasartigen SiO<sub>2</sub> ist jedoch mit einer deutlich größeren Gleichgewichtskonstanten und damit einem höheren SiCl<sub>4</sub>-Anteil zu rechnen.

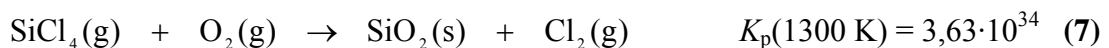
Als mögliche Ursache wird angenommen, dass sich zwischen dem Quarzglas des Einleitungsrohres und dem eingeleiteten Titan(IV)-chlorid folgendes Gleichgewicht einstellt (5):



Das durch Reaktion (5) gebildete SiCl<sub>4</sub> kann mit dem Sauerstoff zu SiO<sub>2</sub> zu reagieren. Aufgrund des großen TiCl<sub>4</sub>-Überschusses ist mit der Bildung von TiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Gleichung (6) zu rechnen.



Auf der Oberfläche dieser Partikel könnte sich dann eine dünne amorphe SiO<sub>2</sub>-Schicht nach Reaktion (7) ausbilden.

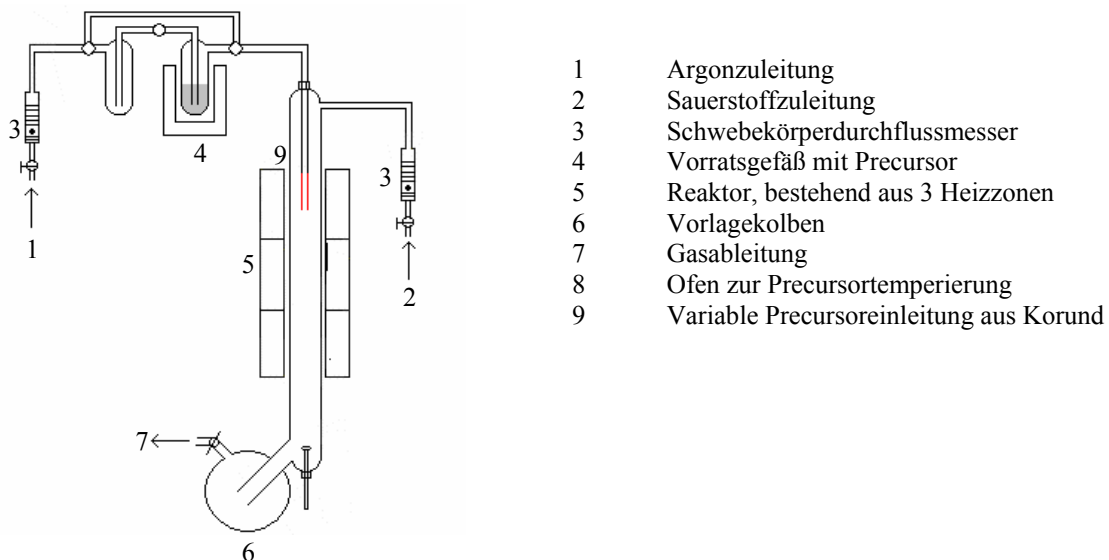


Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Umsetzung von Silicium(IV)-chlorid mit Sauerstoff nicht SiO<sub>2</sub>, sondern Chlorsiloxan-Partikel (CSN-Partikel) gebildet werden, deren Oberfläche mit noch nicht umgesetzten Si-Cl-Gruppen belegt ist [51]. Aufgrund der Reaktivität der Si-Cl-Bindung kann die Oberfläche derartiger CSN-Partikel einem entsprechenden Einsatzgebiet durch Substitution der Chloratome durch geeignete organische Reste angepasst werden. Durch Einsatz geeigneter Reagenzien können Eigenschaften wie z.B. die Hydrophilie der Festkörperpartikel verändert werden [55, 56].

Vor diesem Hintergrund wird auch im vorliegenden Fall erwartet, dass die hier beobachtete dünne SiO<sub>2</sub>-Schicht auch einen hohen Anteil an Si-Cl-Gruppen aufweist. Dies könnte prinzipiell die Möglichkeit eröffnen, TiO<sub>2</sub>-Partikel aus der Gasphase zu synthetisieren und gezielt mit einer dünnen CSN-Schicht zu überziehen, die dann eine Funktionalisierung ermöglicht.

### *Einfluss geometrischer Faktoren der Syntheseapparatur*

Die Änderung der Position des Einleitungsrohres des Argon/Precursor-Gemisches im Reaktor geht mit einer Änderung der Verweilzeit sowie einer Änderung der Reaktionstemperatur (aufgrund des Temperaturprofils des Ofens) einher. Die Variation dieser Parameter besitzt möglicherweise einen Einfluss auf die Produktbildung. Aus diesem Grund wird in folgender Syntheseriehe die Länge des Einleitungsrohres (Korund), im Reaktor variiert (in Abb. 4-54 rot markiert).



**Abb. 4-54.** Apparatur zur Umsetzung von TiCl<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei variierender Precursorzuleitung

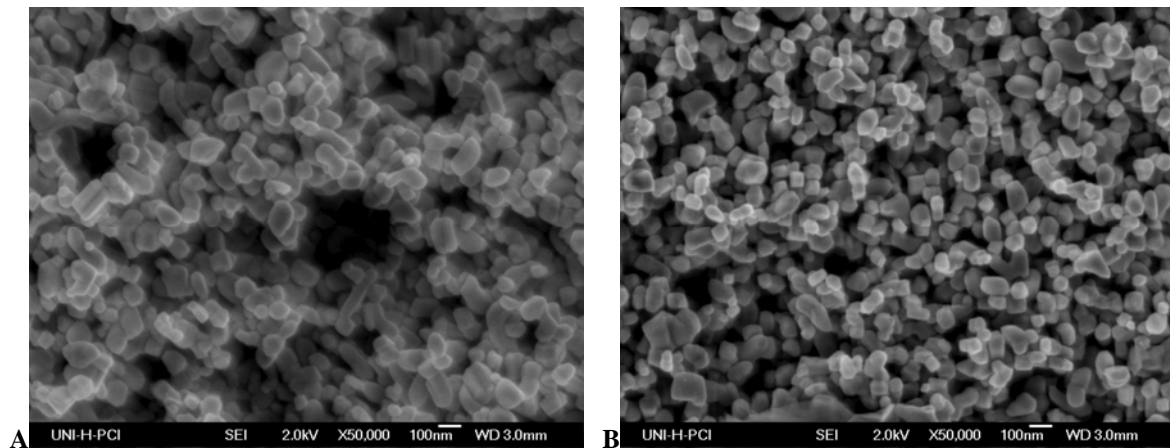
In Tabelle 4-19 sind die Syntheseparameter und die Ergebnisse dieser Versuchsreihe aufgelistet.

**Tab. 4-19.** Syntheseparameter und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 6,4\text{ L/h}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 6,2\text{ L/h}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 13\text{ mbar}$ ,  $x(\text{Ar}) = 49\text{ Vol\%}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49\text{ Vol\%}$ ,  $x(\text{TiCl}_4) = 1\text{ Vol\%}$ .

Versuch	V36.4	V36.1	V36.2	V36.3
Länge Einleitungsrohr in Ofen / cm	4,0	4,5	5,0	5,5
$d_{\min}$ / nm	53,1	44,2	38,2	28,0
$d_{\max}$ / nm	175,9	200,7	167,1	176,9

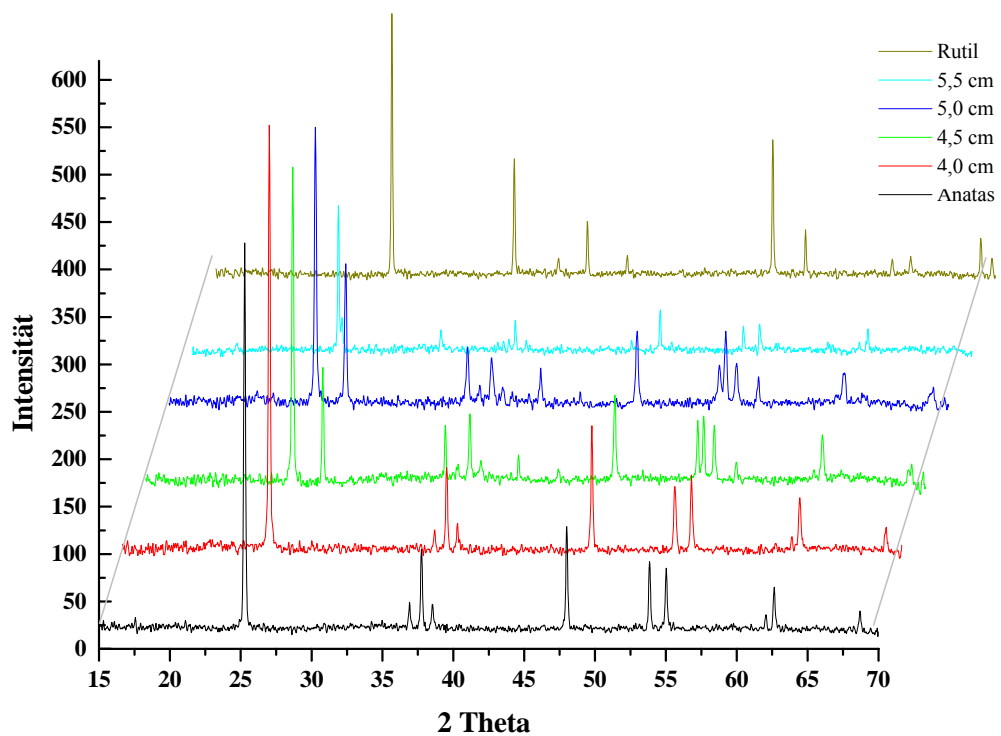
Die REM-Aufnahmen zeigen, dass annähernd sphärische Partikel erhalten werden, die umso kleiner sind, je weiter das Einleitungsrohr in die Reaktionszone eintaucht (Abb. 4-55).





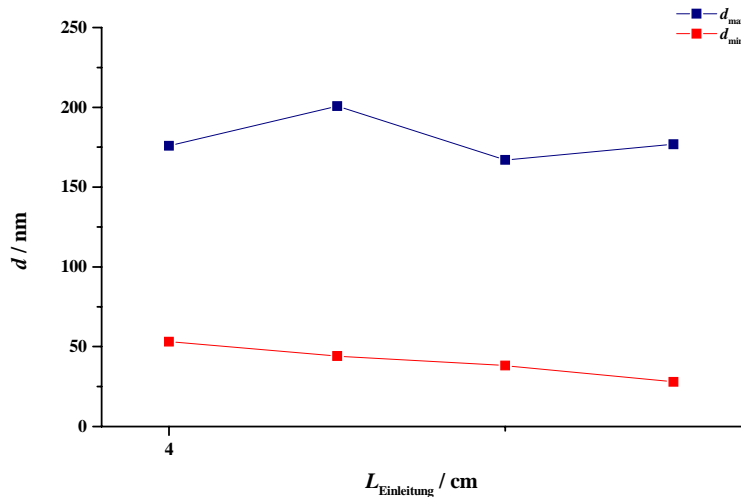
**Abb. 4-55.** Produkte aus den Versuchen **A** V36.4 und **B** V36.3.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme zeigt, dass bei einer Einleitung des Precursors außerhalb der heißen Reaktionszone die Bildung von TiO<sub>2</sub> in der Modifikation Anatas begünstigt ist. Taucht das Einleitungsrohr weiter in den Reaktor ein, bildet sich wie in vorhergehender Versuchsreihe eine Mischung aus Anatas und Rutil. Der Rutilanteil wächst mit zunehmender Eintauchtiefe des Einleitungsrohres in die Reaktionszone (Abb. 4-56).



**Abb. 4-56.** Pulverdiffraktogramme der Produkte V36.4 bis V36.3.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass mit steigender Eintauchtiefe des Einleitungsrohres in den Reaktor, im Mittel kleinere Partikel erhalten werden. Das Produkt aus Versuch V36.1 weicht von dieser Tendenz ab (Abb. 4-57).



**Abb. 4-57.** Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Eintauchtiefe des Einleitungsrohres in den Reaktor.

Findet sowohl die Einleitung des TiCl<sub>4</sub> als auch die Vermischung mit Sauerstoff außerhalb der Reaktionszone statt, ist ein Einfluss auf die Morphologie der Primärteilchen ebenfalls denkbar. Das Einleitungsrohr besteht in diesem Versuch aus Quarzglas. Tabelle 4-20 zeigt die Syntheseparameter und die Ergebnisse.

**Tab. 4-20.** Syntheseparameter und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 6,4 \text{ L/h}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 6,2 \text{ L/h}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 117 \text{ mbar}$ ,  $x(\text{Ar}) = 49 \text{ Vol\%}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49 \text{ Vol\%}$ ,  $x(\text{TiCl}_4) = 7 \text{ Vol\%}$ .

Versuch	V42
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	151,4
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	306,4 teilweise auch sehr große Kristalle $d > 1 \mu\text{m}$

Die REM-Aufnahmen des Produktes, zeigen eine deutliche Morphologieänderung gegenüber Produkten aus Versuchen, die sich dadurch von der vorliegenden Versuchsreihe unterscheiden, dass das Einleitungsrohr weiter in den Reaktor reicht. In diesem Fall werden keine sphärischen, sondern Partikel mit prismenförmigem Habitus erhalten. Sie liegen teilweise vereinzelt, teilweise kettenförmig über Kanten-Verknüpfung vor (Abb. 4-58).

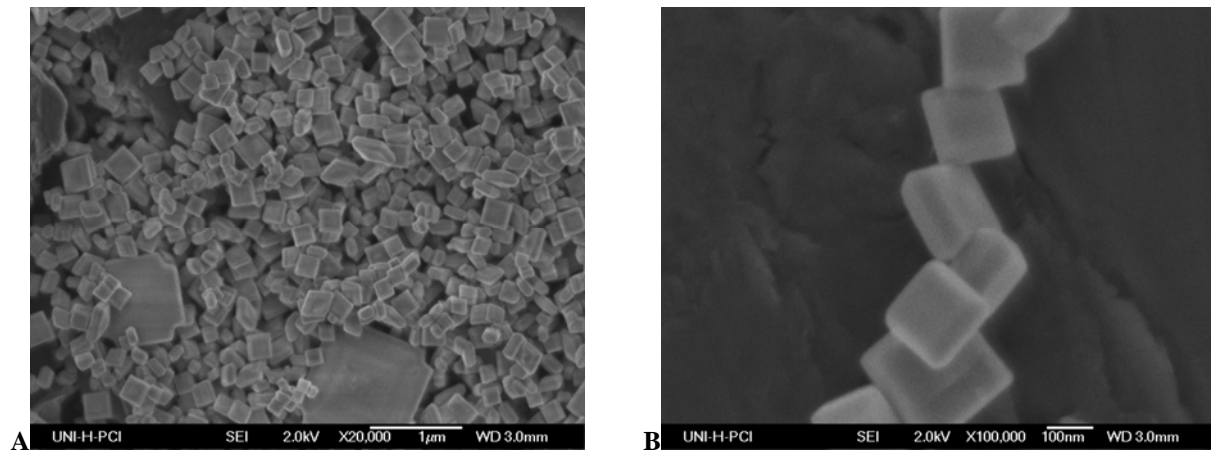


Abb. 4-58. Produkt aus Versuch V42 A 20000-, B 100000-facher Vergrößerung.

Die röntgenographische Untersuchung des in der Vorlage abgeschiedenen Produktes zeigt das Vorliegen von Titandioxid in der Modifikation Anatas. Hingegen liegt der Feststoff, der sich an der Innenwand des Quarzglasrohres abgeschieden hat, in der Rutilmodifikation vor (Abb. 4-59).

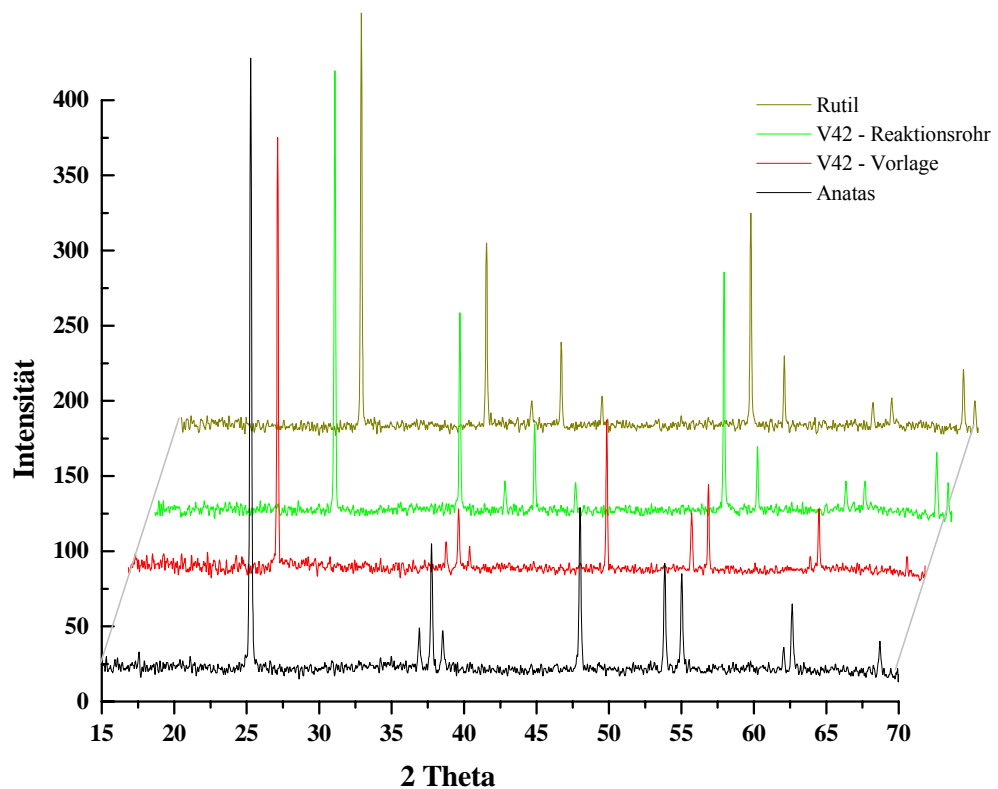


Abb. 4-59. Pulverdiffraktogramme der Produkte aus V42.

Die Ergebnisse des Versuchs V42 lassen zwei Schlussfolgerungen zu. Zum Einen hat der Ort der Einleitung des Argon/TiCl<sub>4</sub>-Gemisches einen Einfluss auf die Morphologie der entstehenden Partikel, zum Anderen werden auf diese Weise die beiden Titandioxidmodifikationen Anatas und Rutil an räumlich getrennten Stellen erhalten. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Anatas scheint geringer zu sein als die von Rutil, wodurch Anatas erst im Vorlagekolben in Form von Feststoffpartikeln erhalten wird, Rutil sich hingegen schon im Reaktionsrohr abscheidet.

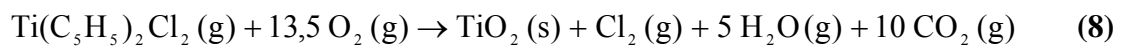
### ***Kurzzusammenfassung***

Aus der Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit Sauerstoff können nahezu sphärische Partikel aber auch Partikel mit ausgeprägten Kristallflächen erhalten werden. Synthesebedingungen wie Reaktionstemperatur, Volumenanteil des Sauerstoff, Verweilzeit und Precursor-dampfdruck wie auch geometrische Faktoren (Ort der Zuleitung des Argon/TiCl<sub>4</sub>-Gemisches) haben einen Einfluss auf die abgeschiedene Modifikation, die Morphologie der Primärpartikel wie auch auf die Partikelgröße.

#### 4.5 Titanocen-dichlorid und Sauerstoff

Neben dem Verhalten von halogenhaltigen Titan(IV)-Verbindungen soll auch die Reaktion eines metallorganischen Precursors mit Sauerstoff untersucht werden. Für einen Precursor, der sowohl Reste an Halogenen und organische Anteile enthält, wird Titanocen-dichlorid gewählt. Es sollte geprüft werden, welchen Einfluss der Precursor auf die Modifikation des gebildeten Titandioxids, die Morphologie der Primärteilchen und die Partikelgröße haben. Die Versuche werden in der vertikalen Versuchsanordnung durchgeführt (Abb. 3-1B).

Bei der gewählten Reaktionstemperatur erfolgt die Reaktion der Ausgangsverbindungen nach Gleichung (8).



In Tabelle 4-21 sind die Versuchsparameter und Ergebnisse der durchgeführten Versuche aufgelistet.

**Tab. 4-21.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $\dot{V}(\text{O}_2) = 6,2 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49 \text{ Vol\%}$ .

Versuch	V01	V02
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4
$p(\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2) / \text{mbar}$	101	5
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	45	51
$x(\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2) / \text{Vol\%}$	6	0,3
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	13,0	Kein Produkt
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	67,5	erhalten

Die erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Partikel zeigen einen sphärischen Habitus (Abb. 4-60) und besitzen einen kleineren Durchmesser als die Oxidpartikel, die aus der Umsetzung von TiCl<sub>4</sub> und Sauerstoff erhalten wurden.

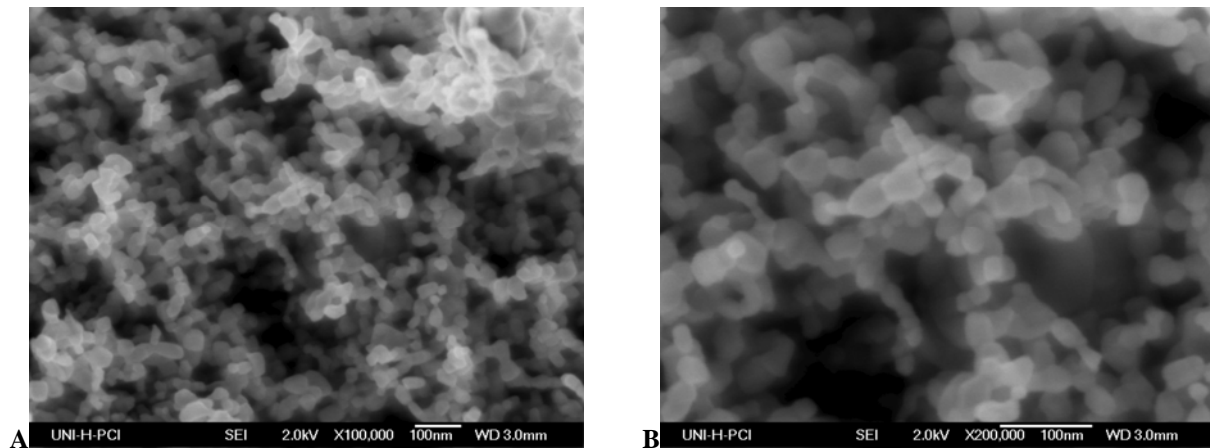


Abb. 4-60. Produkt aus Versuch V01.

Die röntgenographische Untersuchung des Produktes aus der Vorlage zeigt TiO<sub>2</sub> in der Modifikation Rutil. Untersucht man das Reaktionsrohr genauer, findet man sowohl im Einleitungsrohr als auch an der Innenwand des Quarzglasrohres um die Einleitungsstelle weiteren Feststoff. Der im Reaktor abgeschiedene Feststoff besteht aus einem Gemenge der Titandioxidmodifikationen Anatas und Rutil (Abb. 4-61).

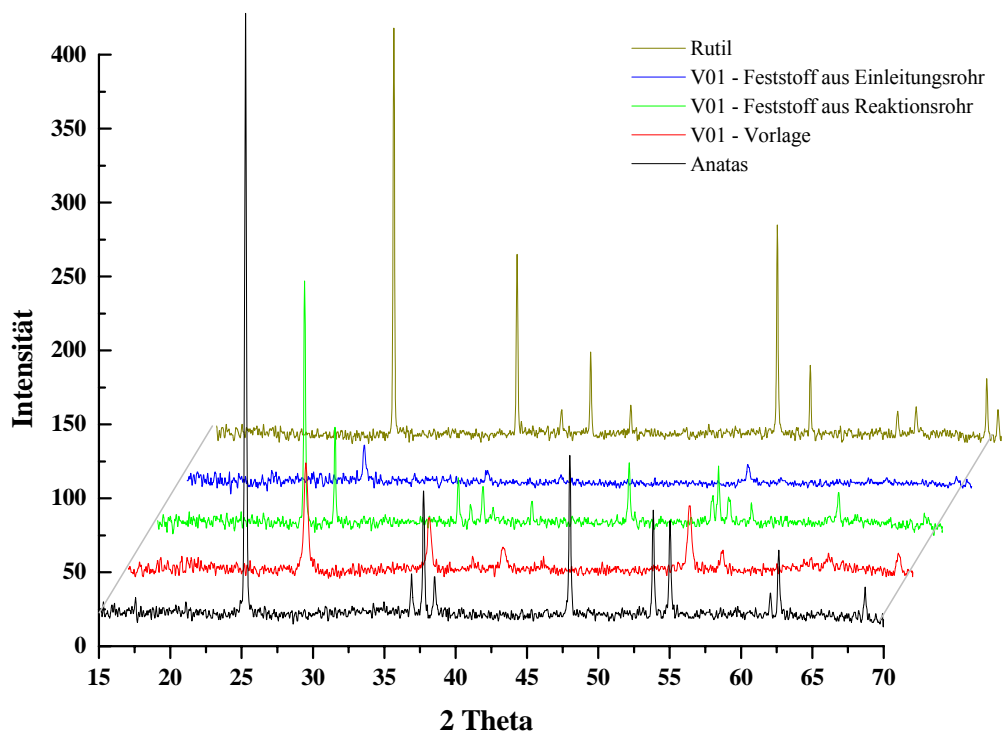
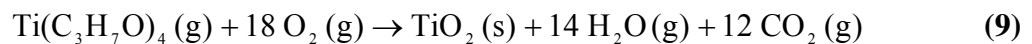


Abb. 4-61. Pulverdiffraktogramme der Produkte aus V01.

Die Einführung eines organischen Liganden in den Precursor hat also einen beträchtlichen Einfluss auf das gebildete Produkt.

#### 4.6 Titan-isopropylat und Sauerstoff

Als weiteren halogenfreien Precursor wird Titan-isopropylat gewählt. Es soll überprüft werden, wie die Anwesenheit von ausschließlich organischen Resten am Titan(IV) die Morphologie, die Partikelgröße und die Modifikation der erhaltenen Oxidpartikel beeinflusst. Es wird folgende Reaktion von Titan-isopropylat erwartet:



Die Parameter der TiO<sub>2</sub>-Synthese sind in Tabelle 4-22 dargestellt. Das Glasrohr, das die Precursorvorlage mit der Reaktionszone verbindet, wird mittels eines Heizbandes geheizt, um ein Auskondensieren des Precursors zu verhindern. Zur Gewährleistung eines ausreichenden Precursordampfdrucks (100 mbar) wird die Heizstrecke auf 100 °C temperiert.

**Tab. 4-22.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 900 \text{ °C}$ ,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 6,4 \text{ L/h}$ ,  
 $x(\text{Ar}) = 45 \text{ Vol\%}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 6,2 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49 \text{ Vol\%}$ .

Versuch	V01	V02
$p(\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4) / \text{mbar}$	100	100
$x(\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2) / \text{Vol\%}$	6	6
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	Kein Produkt erhalten	
$d_{\text{max}} / \text{nm}$		

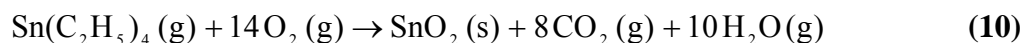
Es konnte weder in Versuch V01 noch in Versuch V02 ein Produkt isoliert werden.

#### **Kurzzusammenfassung**

Aus der Reaktion von Titanocen-dichlorid mit Sauerstoff werden sphärische TiO<sub>2</sub>-Partikel erhalten. Die Reaktion von Titan-isopropylat mit Sauerstoff führte hingegen nicht zum geforderten Titandioxid.

#### 4.7 Tetraethylzinn und Sauerstoff

In der im Folgenden beschriebenen Syntheserieihe wird die Reaktion des organischen Precursors Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit Sauerstoff untersucht. Die Umsetzung erfolgt nach Reaktionsgleichung (10).

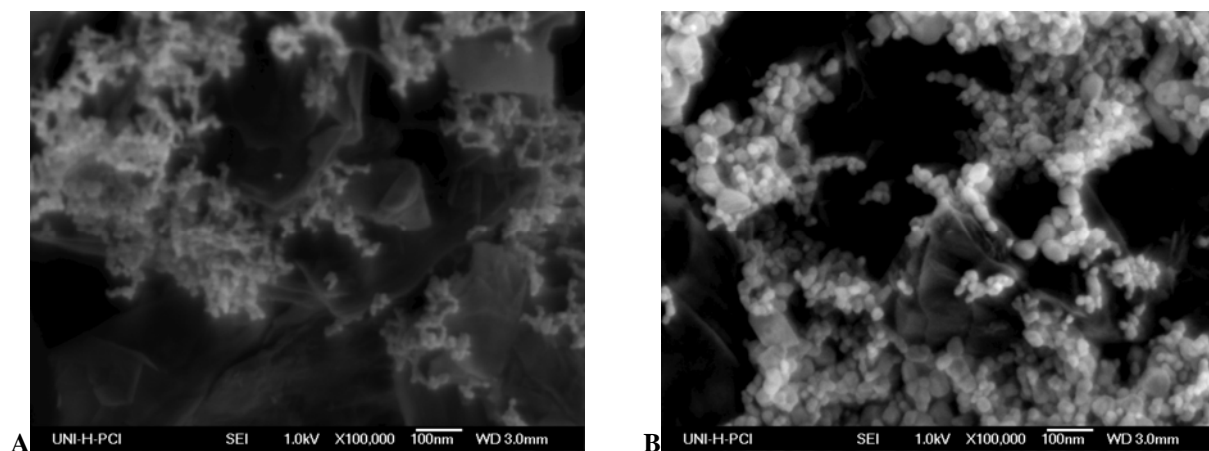


Die Versuche werden mit der vertikalen Versuchsanordnung **A** durchgeführt. In Tabelle 4-23 sind die Versuchsparameter und die Ergebnisse aufgelistet.

**Tab. 4-23.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 6,4 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{Ar}) = 49 \text{ Vol\%}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 6,2 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49 \text{ Vol\%}$ ,  $p(\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4) = 103 \text{ mbar}$ ,  $x(\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4) = 6 \text{ Vol\%}$ .

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5
$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C}$	900	900	900	600	800
Bemerkungen	ohne Heizung der Zuleitung zw. Precursorvorlage und Reaktor	Heizung der Zuleitung zw. Precursorvorlage und Reaktor mit einem Heißluftgebläse	Heizung der Zuleitung zw. Precursorvorlage und Reaktor auf 112 °C		
$d_{\text{min}} / \text{nm}$	9,7	Kein Produkt erhalten	9,5	6,5	9,5
$d_{\text{max}} / \text{nm}$	14,6		54,9	16,7	22,2

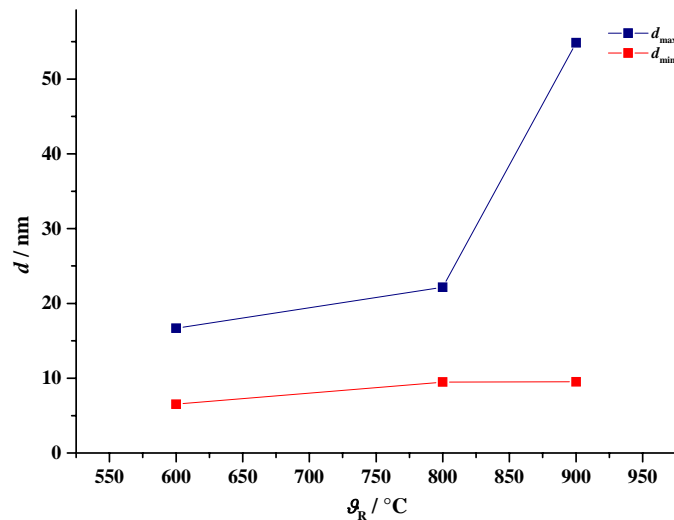
Die erhaltenen SnO<sub>2</sub>-Partikel sind sphärisch und liegen als kleine Aggregate vor, die teilweise kettenförmig miteinander verknüpft sind (Abb. 4-62).



**Abb. 4-62.** REM-Aufnahmen der Produkte aus der Reaktion von Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei  $\vartheta_{\text{R}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ : **A** ohne Heizung, **B** mit Heizung der Zuleitung zwischen Precursorvorlage und Reaktor.

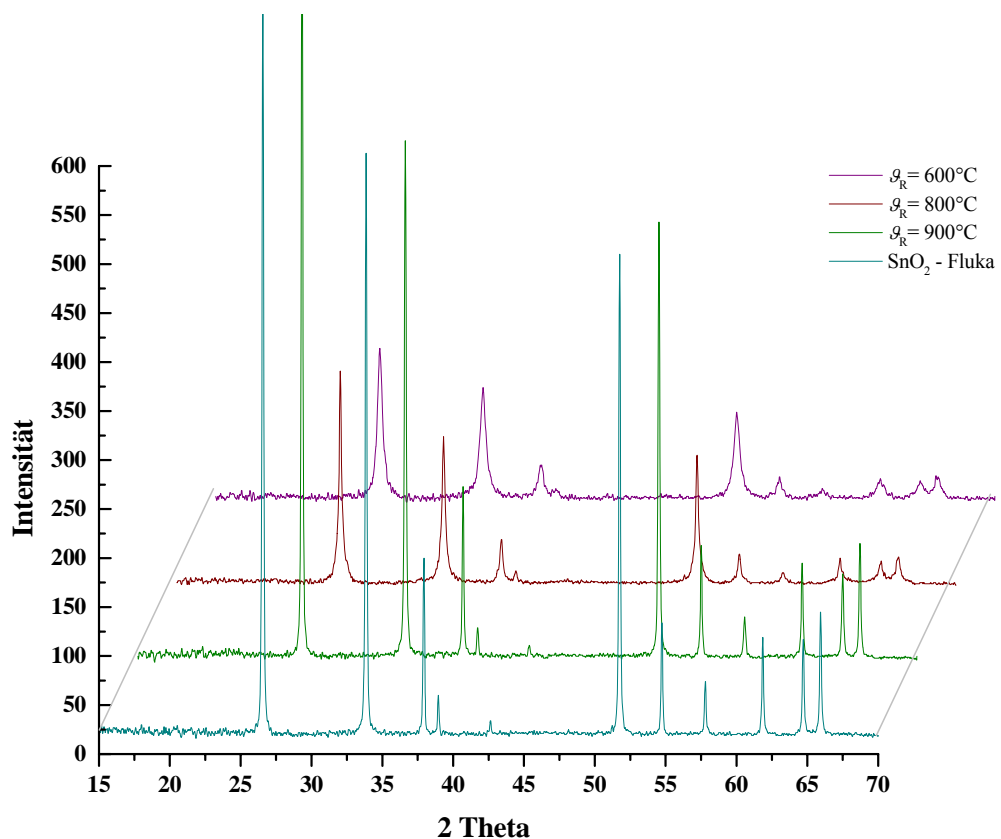


In Abbildung 4-63 ist die Teilchengröße in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass eine tiefere Reaktionstemperatur zu kleineren Partikeln und zu einer engeren Größenverteilung führt.



**Abb. 4-63.** Teilchengröße  $d$  in Abhängigkeit von  $T_R$ .

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, dass in allen Versuchen SnO<sub>2</sub> als *syn*-Cassiterit [57] erhalten wird (Abb. 4-64). Niedrige Reaktionstemperaturen lassen Zinndioxid, das in Form sehr kleiner Partikel vorliegt, entstehen. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur erhält man größere Teilchen.



**Abb. 4-64.** Pulverdiffraktogramme der Produkte aus der Reaktion von Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub>.

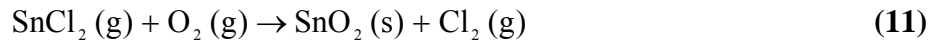
Abbildung 4-46 macht deutlich, dass die Reflexe mit steigender Reaktionstemperatur schmaler werden. Dies kann mit der Teilchengröße und/oder dem Ordnungsgrad des gebildeten Zinn(IV)-oxides zusammenhängen.

### ***Kurzzusammensetzung***

Bei der Umsetzung von Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit Sauerstoff wird Zinndioxid in der Modifikation *syn*-Cassiterit erhalten. Der Precursor eignet sich gut zur Darstellung von sphärischen Partikeln. Die Partikelgröße ist über die Reaktionstemperatur beeinflussbar. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen werden sehr kleine Partikel mit einer engen Verteilungsbreite erhalten, mit steigender Temperatur wächst die Partikelgröße.

#### 4.8 Zinn(II)-chlorid und Sauerstoff

Als Beispiel einer zinnhaltigen Halogenverbindung wird Zinn(II)-chlorid gewählt. Die Umsetzung mit Sauerstoff (Gleichung (11)) erfolgte in Apparatur **D**.



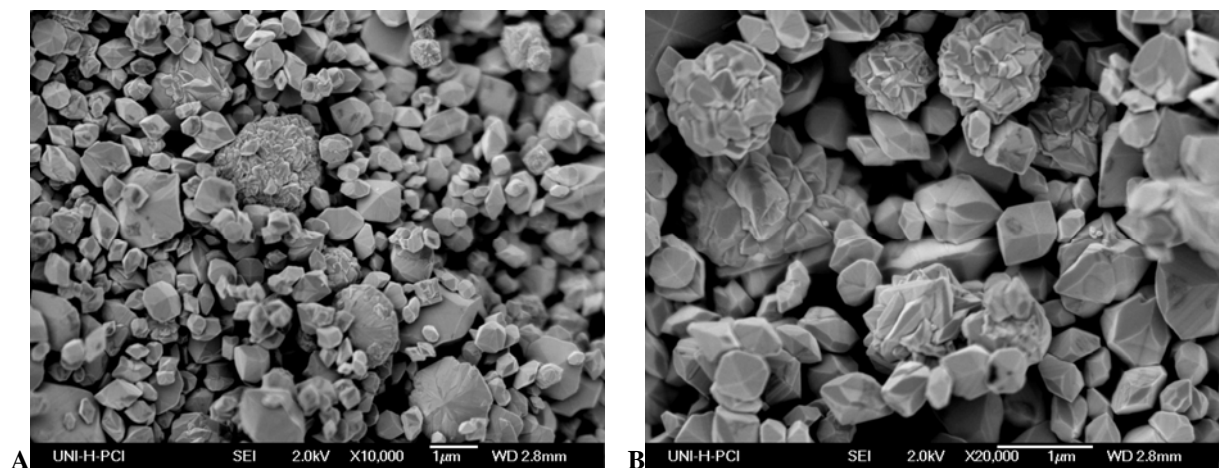
Durch Temperierung des SnCl<sub>2</sub> wird ein Dampfdruck  $p(\text{SnCl}_2)$  von 30 mbar eingestellt. Das SnCl<sub>2</sub> wird im Argonstrom in die Reaktionszone transportiert. Bei einer Reaktionstemperatur  $\vartheta_R$  von 800 °C erfolgt die Umsetzung mit Sauerstoff. Die Versuchsdauer beträgt 4 h.

In Tabelle 4-24 sind die Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese aus SnCl<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zusammengefasst.

**Tab. 4-24.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 800 \text{ °C}$ ,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 4,8 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{Ar}) = 29 \text{ Vol\%}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 4,7 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49 \text{ Vol\%}$ .

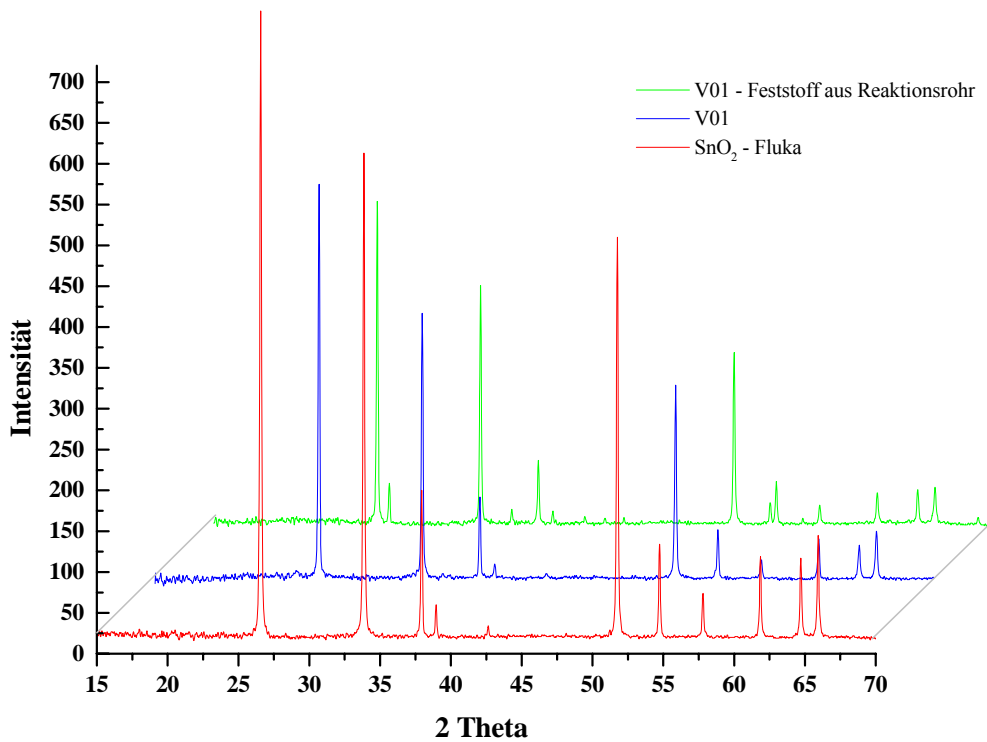
Versuch	V1
$p(\text{SnCl}_2) / \text{mbar}$	300
$x(\text{SnCl}_2)$	22
Bemerkungen	sehr starker Quarzglasangriff
$d_{\min} / \text{nm}$	353,7
$d_{\max} / \text{nm}$	1490,9

Bei den durchgeführten Versuchen wurden nur geringe Mengen an SnO<sub>2</sub> erhalten. Das Produkt erwies sich als kristallin.



**Abb. 4-65.** REM-Aufnahmen des Produktes aus der Reaktion von SnCl<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bei  $\vartheta_R = 800 \text{ °C}$ :  
**A** 10000-, **B** 20000-facher Vergrößerung.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, dass es sich auch um Zinnoxid der Modifikation *syn*-Cassiterit handelt (Abb. 4-66). Das Quarzglasrohr, in dem die Umsetzung von Zinn(II)-chlorid mit Sauerstoff erfolgte, zeigte nach wenigen Versuchen starke Korrosionsspuren.

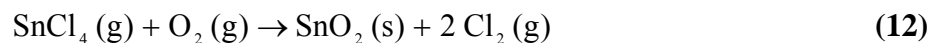


**Abb. 4-66.** Pulverdiffraktogramme des Produktes aus V01(blau), des Feststoffes aus dem Reaktionsrohr (grün) und SnO<sub>2</sub> von Fluka (rot).

Obwohl im Phasendiagramm von SnO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine Verbindung existent ist, führten Versuche, die in einem Korundrohr durchgeführt wurden, zu keinem Ergebnis.

#### 4.9 Zinn(IV)-chlorid und Sauerstoff

Die Reaktion von Zinn(IV)-chlorid mit Sauerstoff erfolgt in der vertikalen Versuchsanordnung (Abb. 3-2A). Da SnCl<sub>4</sub> schon bei Raumtemperatur einen Dampfdruck  $p(\text{SnCl}_4)$  von 30 mbar hat, konnte auf eine Temperierung des Precursors verzichtet werden. Die Reaktionsdauer beträgt 8 h. Die Umsetzung erfolgt gemäss Gleichung (12).



In Tabelle 4-25 sind die Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese aus SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> zusammengetragen.

**Tab. 4-25.** Syntheseparameter und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_{\text{R}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 6,2 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{O}_2) = 49 \text{ Vol\%}$ .

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5	V6
$\vartheta_{\text{R}} / \text{ }^\circ\text{C}$	500	800	1050	1050	800	900
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	140	30	30	140	140	30
$x(\text{Ar}) / \text{Vol\%}$	43	49	49	43	43	49
$x(\text{SnCl}_4) / \text{Vol\%}$	8	2	2	8	8	2
Bemerkungen	Kein Produkt erhalten			SnO <sub>2</sub> als <i>syn</i> -Cassiterit		
$a / 10^{-10}\text{m}$				4,7490(16)		4,7468(11)
$c / 10^{-10}\text{m}$				3,1844(16)		3,1877(9)
$V_{\text{EZ}} / (10^{-10}\text{m})^3$				71,82(4)		71,82(3)

Bei den Versuchen wird SnO<sub>2</sub> als dünner Film auf der Quarzglasoberfläche im Reaktionsrohr abgeschieden.

Die Abbildung 4-67 zeigt REM-Aufnahmen des Produktes aus Versuch V6. Es bildet sich kristallines SnO<sub>2</sub>.

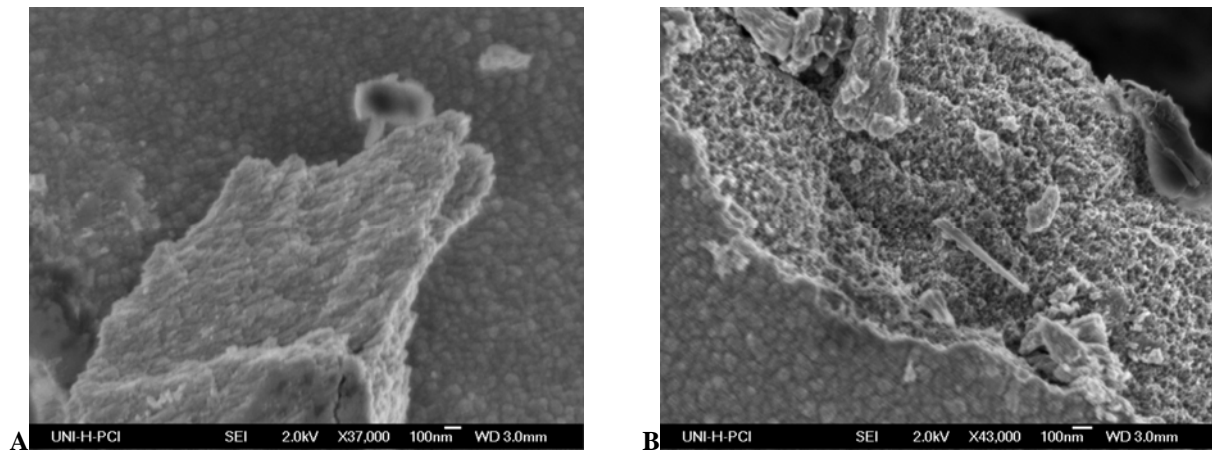


Abb. 4-67. REM-Aufnahmen des Produktes aus V6: **A** 37000- **B** 43000-facher Vergrößerung.

Röntgenographische Untersuchungen der erhaltenen Produkte zeigen, dass es sich um Zinndioxid in der Modifikation *syn*-Cassiterit handelt. Abbildung 4-68 zeigt das Pulverdiffraktogramm des aus der Reaktion von SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> erhaltenen SnO<sub>2</sub>. Zum Vergleich ist das Pulverdiffraktogramm von SnO<sub>2</sub> der Firma Fluka aufgeführt.

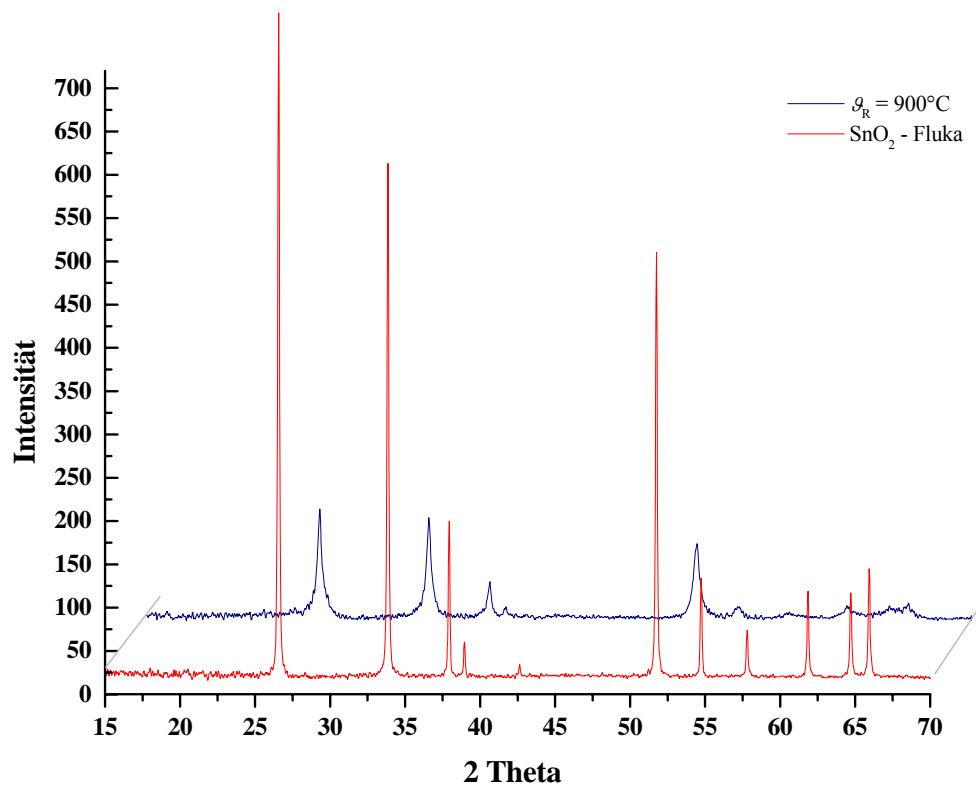


Abb. 4-68. Pulverdiffraktogramme des Produktes aus Versuch V6 (blau) und SnO<sub>2</sub> von Fluka (rot).

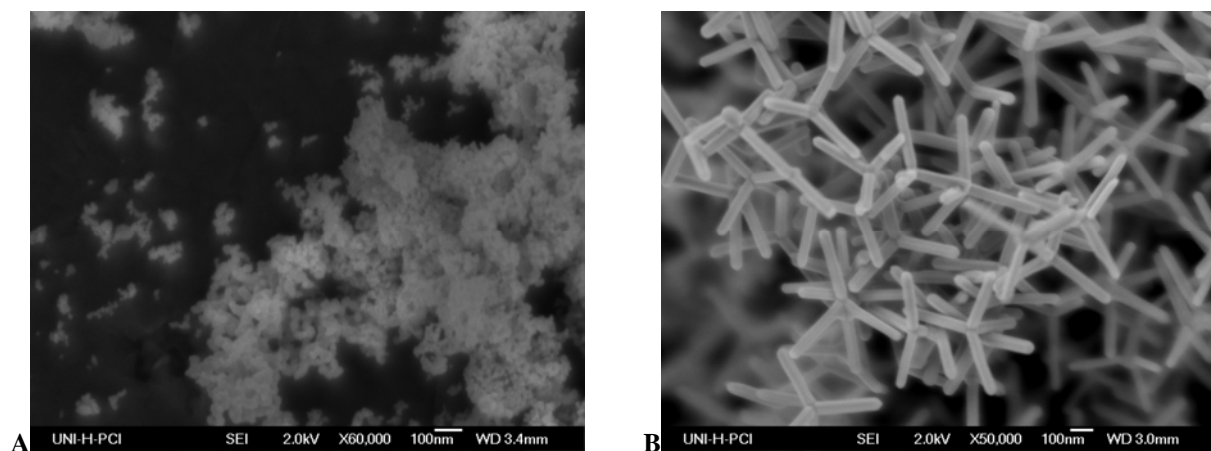
***Kurzzusammenfassung***

Aus der Reaktion von halogenhaltigen Zinnprecursoren wird kristallines SnO<sub>2</sub> in der Modifikation *syn*-Cassiterit erhalten.

Die aus der Umsetzung von SnCl<sub>2</sub> mit Sauerstoff dargestellten Zinndioxid-Partikel haben einen prismenartigen Habitus mit ausgeprägten Kristallflächen. Ursache für das kristalline Wachstum ist die Anwesenheit des Mineralisatorgases Chlor. Das bei der Reaktion von SnCl<sub>4</sub> mit Sauerstoff erhaltene Zinndioxid hat sich als dünner Film auf der Quarzglasoberfläche im Reaktionsrohr abgeschieden.

## 5 In situ-Darstellung von Diethylzink und Umsetzung zu Zinkoxid

Sphärische Zinkoxid-Partikel sind für praktische Anwendungen besser geeignet als Partikel mit nadelförmigen Habitus, wie sie bei der Oxidation von Zinkdampf erhalten werden [17]. Wie in Kapitel 4.1 und 4.2 erläutert, werden sphärische Zinkoxidpartikel durch die Umsetzung von organischen Precusorn wie Diethylzink erhalten (Abb. 5-1).



**Abb. 5-1.**     **A**     ZnO aus Diethylzink und Sauerstoff, Produkt aus V04,  
                  **B**     ZnO aus Zink und Sauerstoff, Produkt aus V13.

Diethylzink ist aufgrund seiner schlechten Handhabbarkeit infolge seiner hydrolytischen Instabilität sowie seines hohen Preises für die technische Darstellung von Metalloxiden nicht geeignet. Vor diesem Hintergrund soll die Möglichkeit einer in situ-Darstellung des Precursors aus Zink und Ethyliodid und dessen anschließende Reaktion mit Sauerstoff zum angestrebten Endprodukt geprüft werden.

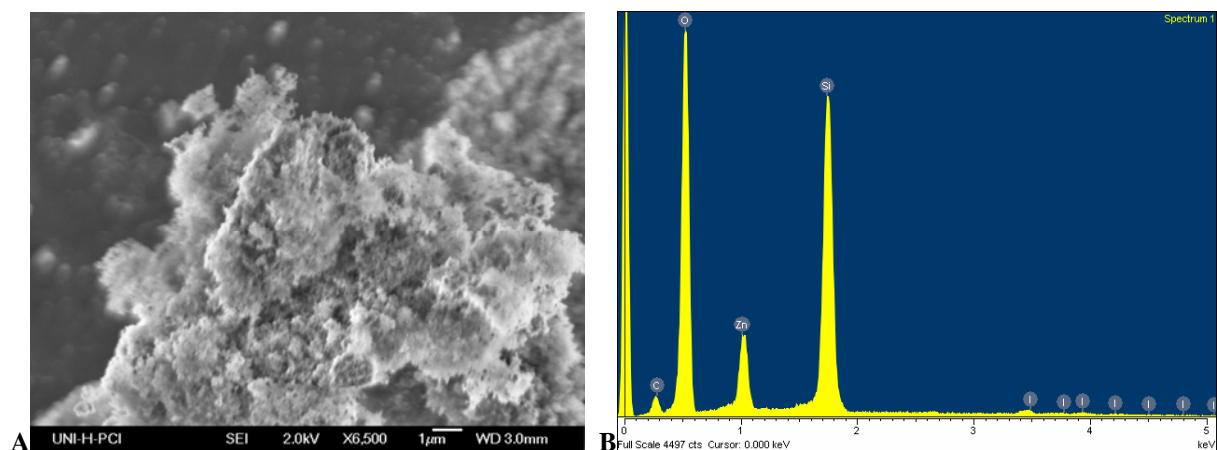
In einem ersten massenspektrometrischen Experiment sollte gezeigt werden, ob Diethylzink aus Zink-Pulver und gasförmigem Ethyliodid gebildet wird. Zu diesem Zweck wird ein Strom von Ethyliodid über erhitztes Zinkpulver geleitet und die gasförmigen Reaktionsprodukte massenspektrometrisch analysiert.

Es zeigte sich, dass auf diese Weise bei Temperaturen von 250 und 280 °C ein geringer Anteil an Diethylzink im Einlassteil des Massenspektrometers erhalten wird. Diese Beobachtung lässt die Vermutung zu, dass auch unter den Bedingungen in der Reaktionsapparatur die Entstehung der organischen Zinkverbindung möglich ist.



Die Umsetzung von Ethyliodid und Zink erfolgt im ersten Reaktor der Apparatur **E** bei einer Temperatur von 230 °C. Bei Temperaturen oberhalb 240 °C zersetzt sich Ethyliodid unter Bildung von elementarem Iod, welches in unerwünschter Weise mit dem verdampften Zink zu Zinkiodid reagiert.

Obwohl ein in situ-Nachweis einer flüchtigen zinkorganischen Verbindung der Art  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$  oder  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  nicht möglich war, wird das Zwischenprodukt der Reaktion von Zink und Ethyliodid in die Reaktionszone eingeleitet und mit dem dort zugeführten Sauerstoff umgesetzt. Dabei bildete sich neben elementarem Iod und Zinkiodid ein weißer Feststoff (Versuch V03). Die röntgenographische Analyse zeigt, dass das Produkt röntgenamorph ist. (Die Parameter ZnO-Synthese sind in Kap.10, Tab. 10-28 zusammengestellt.)



**Abb. 5-2.** REM-Aufnahme (A) und Elementaranalyse (B) des Produktes aus Versuch V03.

Die Elementaranalyse des Feststoffes (EDX) (Abb. 5-3B) ergab folgende Zusammensetzung: Zink 4,6 At.%, Sauerstoff 70,1 At.%, Silicium 25,0 At.% und Iod 0,3 At.%. Das Produkt besteht offenbar überwiegend aus einer Silicium/Sauerstoff-Verbindung mit einem lediglich geringen Zinkanteil. Dieses Verfahren ist offenbar als Methode zur Darstellung von sphärischen Zinkoxid-Partikeln nicht ohne weiteres geeignet.

### **Kurzzusammenfassung**

Die Darstellung von sphärischen Zinkoxid-Partikeln in einem in situ-Verfahren aus Ethyliodid, Zink und Sauerstoff ist in der erläuterten Weise nicht möglich.

## 6 Dotierungsreaktionen von Zinn(IV)-oxid mit Fluor

Transparente und elektrisch leitfähige Oxide (transparent conductive oxides, TCO's), sind Materialien mit hohem Anwendungspotential. Ein wichtiger Anwendungsbereich ist die Fabrikation von LCD-Displays. Hier werden TCO's als Ansteuerelektroden eingesetzt. Ein großer Markt für diese Stoffklasse könnte sich zukünftig aus der Forderung ergeben, dass anorganische Füllstoffe in Bodenbelägen (PVC, Laminat) elektrisch leitfähig sein sollen, um elektrostatische Aufladungen und die damit verbundenen Gefahren zu verhindern.

In der LCD-Technik hat sich derzeit „Indium-Zinn-Oxid“ (indium-tin-oxide, ITO) etabliert. Allerdings ist der Preis für Indium aufgrund des steigenden Bedarfs z.B. für die Fabrikation von LCD-Fernseher so gestiegen, dass nach Alternativen für ITO gesucht wird. Ein möglicher Ersatzstoff ist SnO<sub>2</sub>:F, es ist in dünnen Schichten gleichfalls transparent und elektrisch leitfähig.

Vor diesem Hintergrund soll untersucht werden, ob bei der Umsetzung von zuvor in situ erzeugtem SnCl<sub>3</sub>F durch Umsetzung mit Sauerstoff SnO<sub>2</sub>:F gebildet wird. Als Fluorierungsreagenz für SnCl<sub>4</sub> wird Blei(II)-fluorid verwendet. Massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktion von SnCl<sub>4</sub>-Dampf mit festem Blei(II)-fluorid zeigen, dass die Bildung von SnCl<sub>3</sub>F stattfindet. Bei der Reaktion anderer Fluorierungsreagenzien wie Ammoniumfluorid, Cäsiumfluorid oder Natriumfluorid mit SnCl<sub>4</sub> konnten keine fluorhaltigen Intermediate nachgewiesen werden.

Blei(II)-fluorid wird in einer ersten Reaktionszone erhitzt und mit SnCl<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt reagiert anschließend in der zweiten Reaktionszone mit dem dort zugeführten Sauerstoff. Die erste Reaktionszone wird auf Temperaturen zwischen 200 und 400 °C geheizt. Der Dampfdruck des PbF<sub>2</sub> beträgt bei diesen Versuchsbedingungen zwischen  $1,42 \cdot 10^{-7}$  und  $1,85 \cdot 10^{-4}$  bar. Durch Änderung der Reaktionstemperaturen soll deren Einfluss auf den Fluorgehalt im dotierten SnO<sub>2</sub> geprüft werden. Dazu wird die Temperatur der zweiten Reaktionszone im Intervall zwischen 600 und 900 °C variiert. Der Stoffmengenanteil an Argon und Sauerstoff in der Gasphase wird konstant gehalten.

Abbildung 6-1 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen eines typischen Produktes (Versuch V12W). Das mit Fluor dotierte  $\text{SnO}_2$  wird als dünner farbloser transparenter Film auf der Innenseite des Einleitungsrohres abgeschieden.

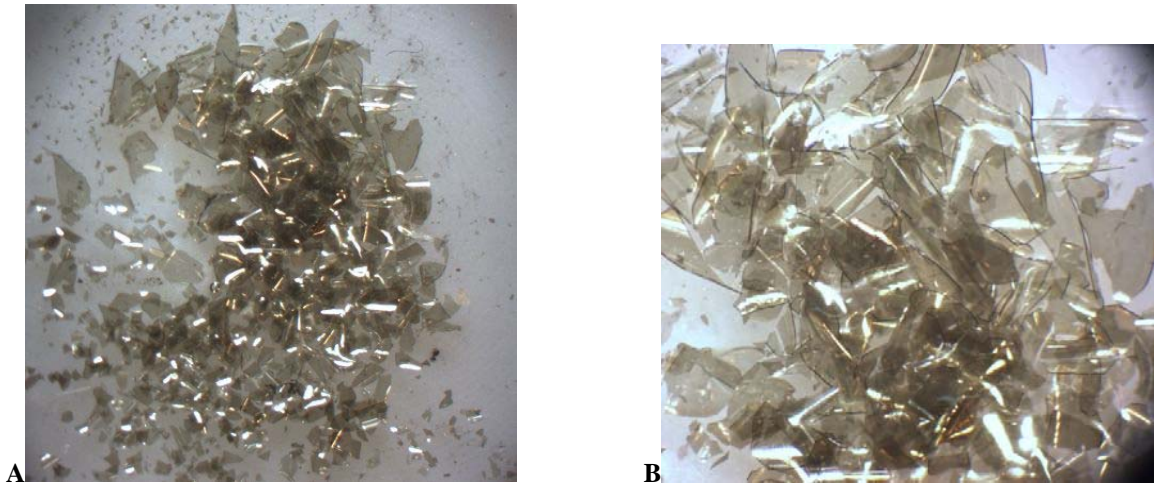


Abb. 6-1. Produkt aus Versuch V12W.

Die REM-Aufnahmen (Abb. 6-2) zeigen den Verlauf des Wachstums einer  $\text{SnO}_2$ -Schicht. Die Schichtdicke variiert zwischen 0,5 bis 8  $\mu\text{m}$  und ist abhängig von der Reaktionsdauer.

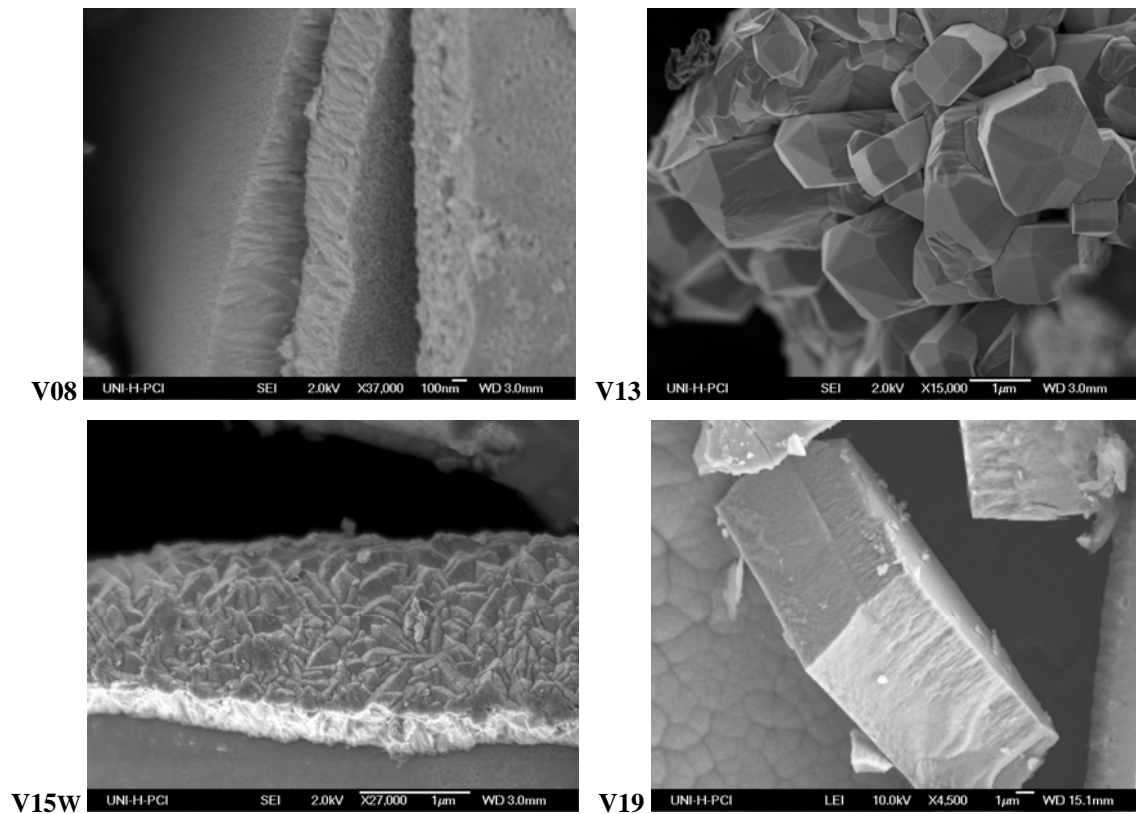


Abb. 6-2. REM-Aufnahmen von Produkten ausgewählter Versuche.

### Analytische Befunde

Um zu überprüfen, ob die Versuche zur Fluordotierung erfolgreich waren, wurden EDX-Analysen der bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen abgeschiedenen Feststoffe und ergänzend dazu röntgenographische Untersuchungen (Pulverdiffraktometrie) durchgeführt.

Beim Einbau von Fluorid-Ionen in das Gitter des SnO<sub>2</sub> wird aufgrund des geringeren Ionenradius des F<sup>-</sup>-Ions (133 pm) [58] verglichen mit dem des O<sup>2-</sup>-Ions (140 pm) [58] eine Verringerung der Gitterkonstanten erwartet. Temperversuche von SnO<sub>2</sub>/SnF<sub>4</sub>-Gemengen in Gegenwart von wenig Brom als Mineralisator bestätigen diese Erwartung.

Die Versuche wurden bei einer Temperatur der Fluorierungszone von 200 °C und variierender Temperatur in der zweiten Reaktionszone durchgeführt (Tab. 6-1).

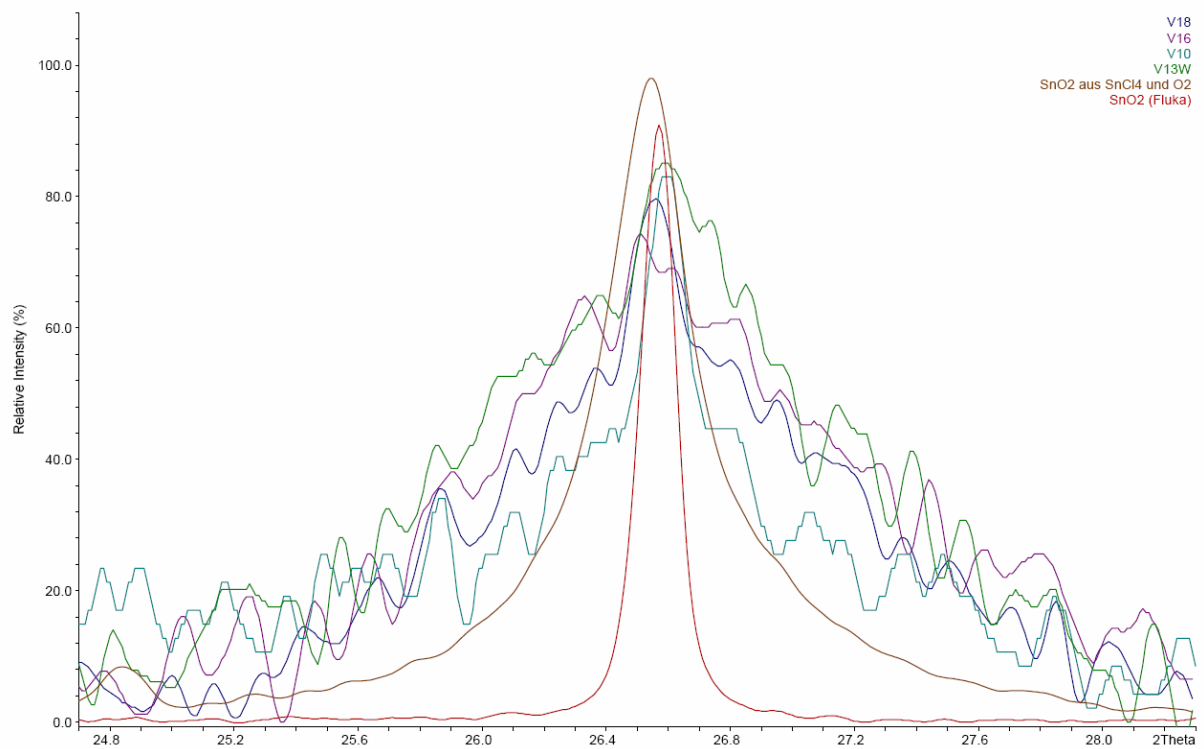
**Tab. 6-1.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 200 \text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30 \text{ mbar}$ ,  $x(\text{SnCl}_4) = 2 \text{ Vol\%}$ ,  $\dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{Ar}) = 64 \text{ Vol\%}$ ,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 3,0 \text{ L/h}$ ,  $x(\text{O}_2) = 33 \text{ Vol\%}$ .

Versuch	V18	V16	V10	V13W
$\vartheta_{R2} / \text{°C}$	600	700	800	900
Sn - Gehalt / At.% *	22,08	22,29	22,35	22,01
O <sub>2</sub> - Gehalt / At.% *	75,71	72,37	73,63	71,89
F - Gehalt / At.% *	0,40	2,59	2,13	4,42
Cl - Gehalt / At.% *	1,44	2,48	1,75	1,66
Si - Gehalt / At.% *	0,35	0,26	0,13	0,03
$V_{EZ} / (10^{-10} \text{m})^3$	71,73(5)	71,82(9)	71,59(7)	71,60(7)

\* EDX-Durchschnittswert aus Messungen an drei unterschiedlichen Probenstellen

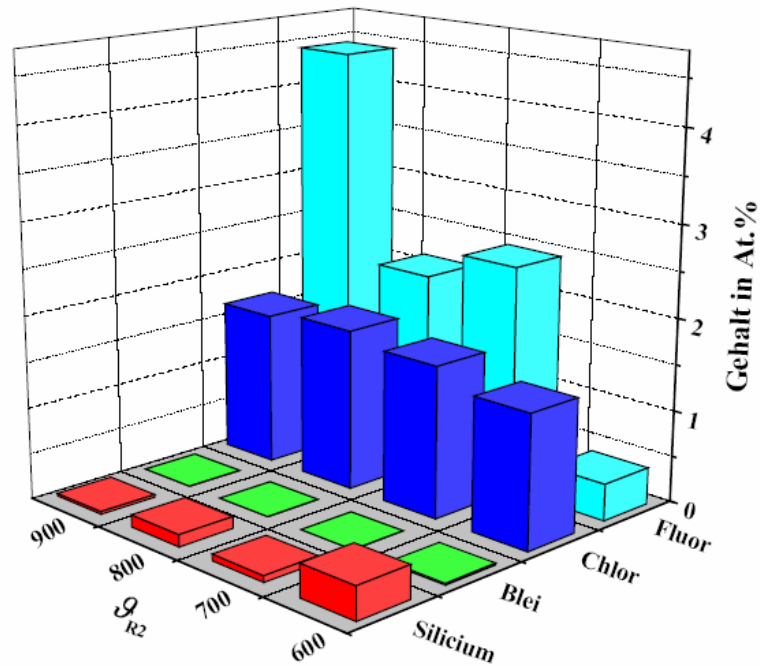
Die gemessenen Sauerstoff- und Zinngehalte weichen deutlich von der 1:2 Stöchiometrie ab, was auf die Kalibrierung des EDX-Messgerätes zurückgeführt werden kann. Zur exakten Bestimmung der Zusammensetzung des dargestellten SnO<sub>2</sub>:F ist eine genaue Kalibrierung auf die Elemente Zinn und Sauerstoff im SnO<sub>2</sub> notwendig. Der nachgewiesene Siliciumanteil wird durch die Reaktion von SnO<sub>2</sub> mit Quarzglas erklärt, die bei der Umsetzung von SnCl<sub>4</sub> mit Sauerstoff in Gegenwart von SiO<sub>2</sub> abläuft.

Die Reflexe der aus der Gasphase abgeschiedenen Bodenkörper erwiesen sich als wesentlich breiter als bei den bei 1000 °C getemperten Proben, so dass die Gitterkonstantenbestimmung mit großen Fehlern behaftet ist. Abbildung 6-3 verdeutlicht dies.



**Abb. 6-3.** Überlagerung des Reflexes 110 der Produkte aus Versuch V18 (blau), V16 (violett), V10 (cyan), V13W (grün),  $\text{SnO}_2$  von Fluka (rot) und  $\text{SnO}_2$  aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  (braun).

EDX-Messungen zeigen, dass der Bodenkörper neben Fluor offenbar auch Chlor enthält. Der Einbau von  $\text{Cl}^-$ -Ionen (181 pm) [58] sollte zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten führen. Aufgrund der zusätzlichen Anwesenheit von Chloridionen lässt die Bestimmung der Gitterkonstanten keine Rückschlüsse auf das Ausmaß der Fluordotierung zu.



**Abb. 6-4.** Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{R2}$  bei  $\vartheta_{R1} = 200$  °C.

Es wird deutlich, dass der Fluoridgehalt des Bodenkörpers mit steigender Reaktionstemperatur ( $\vartheta_{R2}$ ) zunimmt. Der Chloridgehalt variiert in unsystematischer Weise.

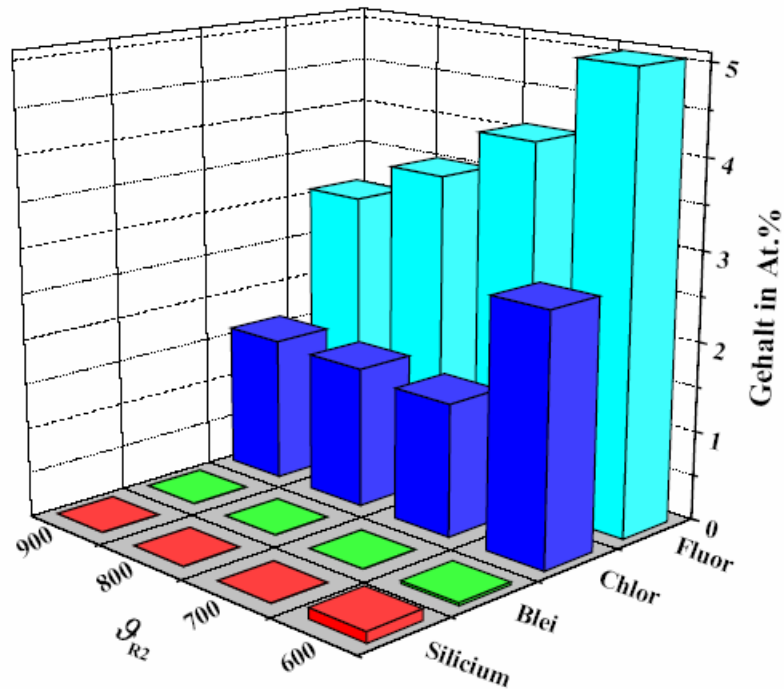
Bei einer Temperatur in der Fluorierungszone von 250 °C wurden für verschiedene Temperaturen in der zweiten Reaktionsstufe die in Tabelle 6-2 zusammengestellten Analysendaten erhalten.

**Tab. 6-2.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 250$  °C,  $p(\text{SnCl}_4) = 30$  mbar,  $x(\text{SnCl}_4) = 2$  Vol%,  $\dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0$  L/h,  $x(\text{Ar}) = 64$  Vol%,  $\dot{V}(\text{O}_2) = 3,0$  L/h,  $x(\text{O}_2) = 33$  Vol%.

Versuch	V17	V15W	V11	V14W
$\vartheta_{R2} / \text{°C}$	600	700	800	900
Sn - Gehalt / At. %	21,22	23,11	22,42	22,65
O <sub>2</sub> - Gehalt / At %	70,83	71,32	72,49	72,67
F - Gehalt / At. %	5,05	4,10	3,53	3,07
Cl - Gehalt / At. %	2,76	1,48	1,57	1,61
Pb - Gehalt / At. %	0,03	0	0	0
Si - Gehalt / At. %	0,12	0	0	0
$V_{EZ} / (10^{-10}\text{m}^3)$	71,57(6)	71,50(9)	72,312(20)	71,684(5)

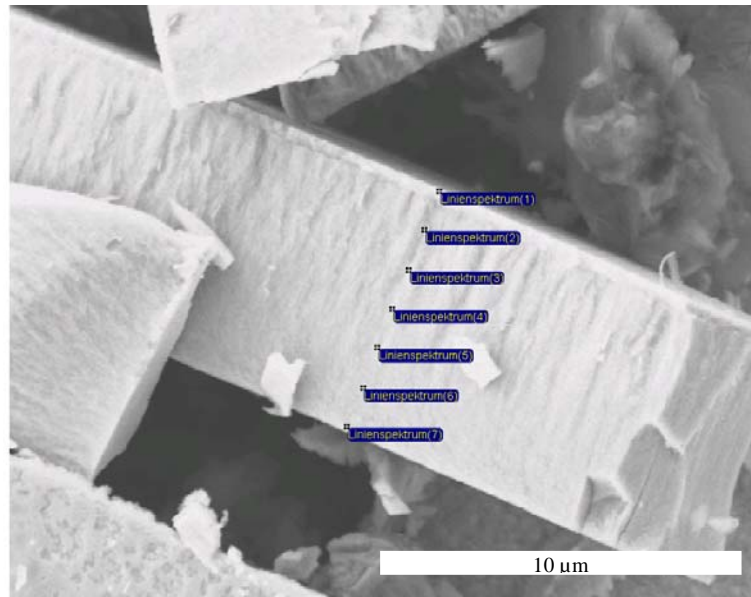
\* EDX-Durchschnittswert aus Messungen an drei unterschiedlichen Probenstellen

Die Erhöhung der Temperatur in der Fluorierungszone führt zu einer Zunahme des Fluoridgehaltes im gebildeten  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Allerdings fällt auf, dass in dieser Messreihe der Fluoridgehalt mit steigender Temperatur in der zweiten Reaktionszone fällt. Der Chloridgehalt zeigt auch hier keine signifikante Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Abb. 6-5).



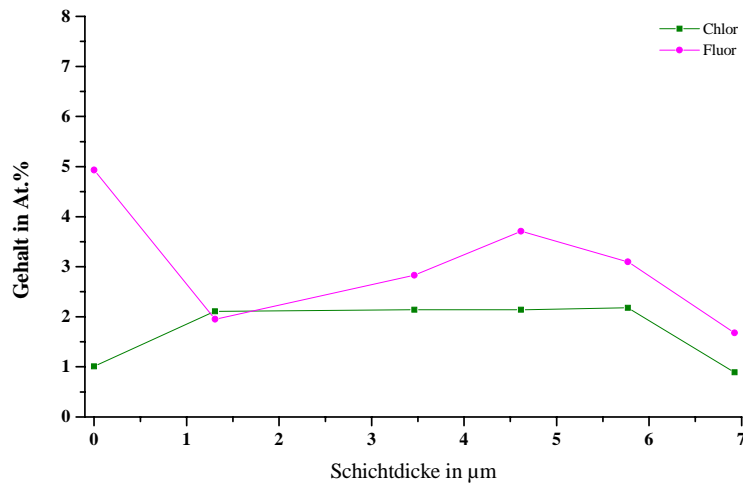
**Abb. 6-5.** Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\theta_{R2}$  bei  $\theta_{R1} = 250^\circ\text{C}$ .

Um mögliche Gradienten in der Elementverteilung innerhalb einer  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht festzustellen, wurden EDX-Analysen des Produktes aus V11 entlang einer Bruchkante durchgeführt. Abbildung 5-16 zeigt die vermessene Bruchkante.



**Abb. 6-6.** Produkt aus V11,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht, Querschnitt. Die Messpunkte sind blau markiert.

Die Dicke der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht beträgt ca. 7 µm. Die entlang des Querschnitts gemessene Zusammensetzung ist in Abbildung 6-7 graphisch aufgetragen.



**Abb. 6-7.** Produkt aus V11,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht, Fluor- und Chlorgehalt entlang des Querschnitts.

Aus der Graphik geht hervor, dass im untersuchten Produkt kein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung entlang der Schichtdicke zu finden ist. Innerhalb des Querschnitts variieren sowohl der Fluorid- als auch der Chlidgehalt wenig voneinander. Der Fluorgehalt durchläuft innerhalb der Schicht ein leichtes Maximum.



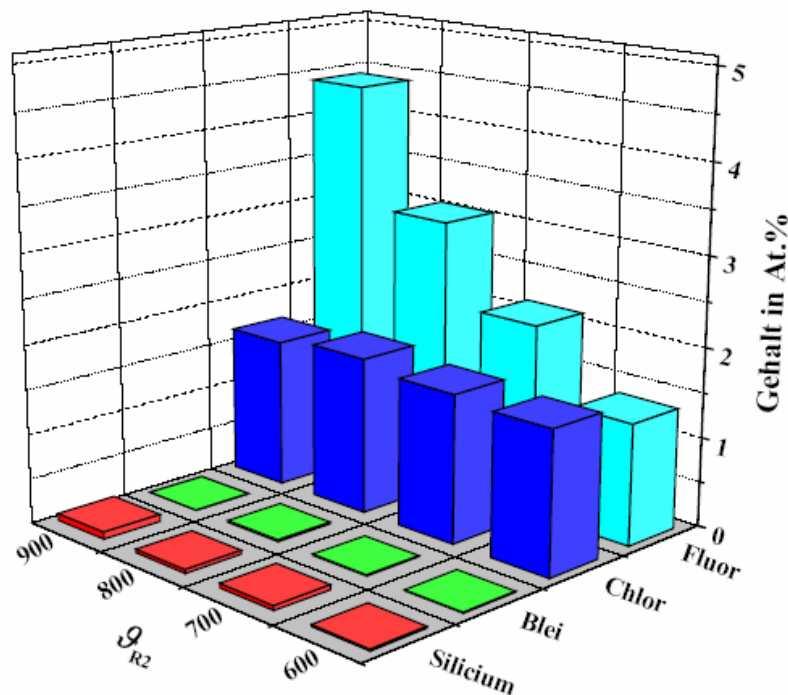
Wird die Fluorierungstemperatur  $\vartheta_{R1}$  auf 300 °C erhöht, ist aufgrund des höheren Dampfdrucks vom PbF<sub>2</sub> ein Anstieg des Fluorgehalts innerhalb des SnO<sub>2</sub>:F zu erwarten. Tabelle 5-9 zeigt die Parameter und Analyseergebnisse.

**Tab. 6-3.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 300$  °C,  $p(\text{SnCl}_4) = 30$  mbar,  $x(\text{SnCl}_4) = 2$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{Ar})_{1,2}} = 3,0$  L/h,  $x(\text{Ar}) = 64$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{O}_2)} = 3,0$  L/h,  $x(\text{O}_2) = 33$  Vol%.

Versuch	V20	V19	V12W	V03W
$\vartheta_{R2} / \text{°C}$	600	700	800	900
Sn - Gehalt / At.% *	22,19	23,66	22,4	22,24
O <sub>2</sub> - Gehalt / At.% *	74,85	72,49	73,07	71,11
F - Gehalt / At.% *	1,35	2,14	3,06	4,41
Cl - Gehalt / At.% *	1,59	1,65	1,75	1,66
Pb - Gehalt / At.% *	0,01	0,01	0,02	0
Si - Gehalt / At.% *	0,02	0,05	0,04	0,08
$V_{EZ} / (10^{-10}\text{m}^3)$	71,58(14)	71,51(10)	71,66(12)	71,65(14)

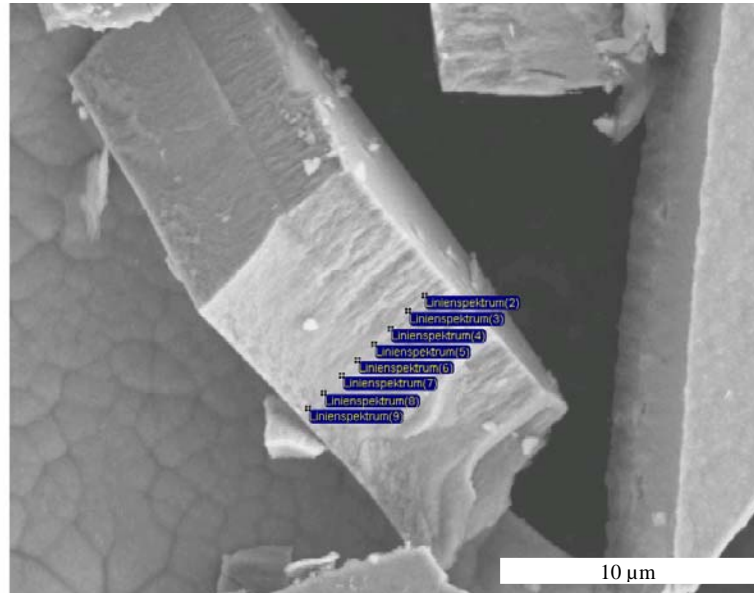
\* EDX-Durchschnittswert aus Messungen an drei unterschiedlichen Probenstellen

Die in der Tabelle aufgelisteten Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 6-8 aufgetragen. Man erkennt eine deutliche Zunahme des Fluorgehaltes mit steigender Reaktionstemperatur  $\vartheta_{R2}$ . Der Chlorgehalt zeigt keine signifikante Änderung innerhalb der Versuchsreihe.



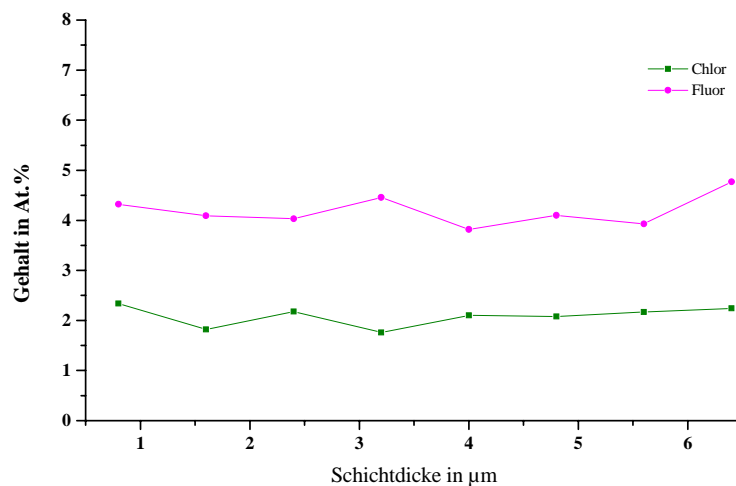
**Abb. 6-8.** Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{R2}$  bei  $\vartheta_{R1} = 300$  °C.

Auch an einem Produkt dieser Versuchsreihe (Versuch V19) wird eine EDX-Analyse der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht durchgeführt (Abb. 6-9).



**Abb. 6-9.** Produkt aus V19,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht, Querschnitt. Die Messpunkte sind blau markiert.

In Abbildung 6-10 ist die Zusammensetzung des Produktes aus Versuch V19 gegen die Schichtdicke aufgetragen.



**Abb. 6-10.** Produkt aus V19,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schicht, Fluor- und Chlorgehalt entlang des Querschnitts.

Der Gehalt an  $\text{F}^-$  und  $\text{Cl}^-$  innerhalb einer Schicht ist konstant.

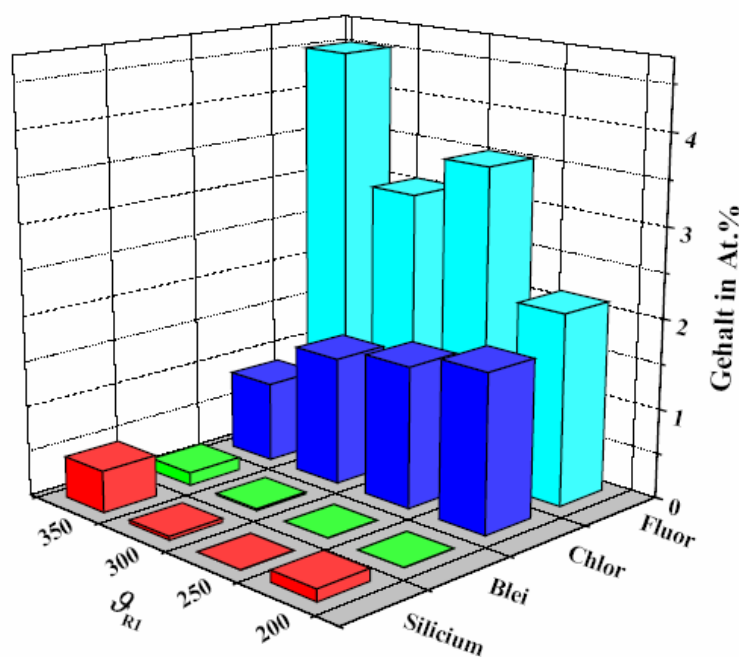
Nachfolgend sind die Analysenergebnisse aus der Syntheseriehe aufgeführt, in der die Temperatur der Fluorierungszone  $\vartheta_{R1}$  bei konstanter Reaktionstemperatur  $\vartheta_{R2}$  variiert wurde (Tab.6-4).

**Tab. 6-4.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R2} = 800$  °C,  $p(\text{SnCl}_4) = 30$  mbar,  $x(\text{SnCl}_4) = 2$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{Ar})_{1,2}} = 3,0$  L/h,  $x(\text{Ar}) = 64$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{O}_2)} = 3,0$  L/h,  $x(\text{O}_2) = 33$  Vol%.

Versuch	V10	V11	V12W	V09
$\vartheta_{R1} / \text{°C}$	200	250	300	350
Sn - Gehalt / At.%*	22,35	22,42	22,4	20,4
O <sub>2</sub> - Gehalt / At.%*	73,63	72,49	73,07	73,61
F - Gehalt / At.%*	2,13	3,53	3,06	4,52
Cl - Gehalt / At.%*	1,75	1,57	1,42	0,89
Pb - Gehalt / At.%*	0	0	0,02	0,14
Si - Gehalt / At.%*	0,13	0	0,04	0,46
$V_{EZ} / (10^{-10}\text{m}^3)$	71,59(7)	72,312(20)	71,66(12)	71,33(8)

\* EDX-Durchschnittswert aus Messungen an drei unterschiedlichen Probenstellen

Es zeigt sich, dass der Fluorgehalt mit steigender Temperatur in der Fluorierungszone anwächst. Der Chlorgehalt unterliegt hingegen einer Abnahme. Mit höherer Temperatur im ersten Reaktor steigt der Bleigehalt im SnO<sub>2</sub>:F, was durch die zunehmende Verdampfung von PbF<sub>2</sub> erklärt werden kann. Trotzdem ist dieser Wert klein gegenüber dem Stoffmengenanteil an Cl<sup>-</sup> und F<sup>-</sup> (Abb. 6-11).



**Abb. 6-11.** Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{R1}$  bei  $\vartheta_{R2} = 800$  °C.

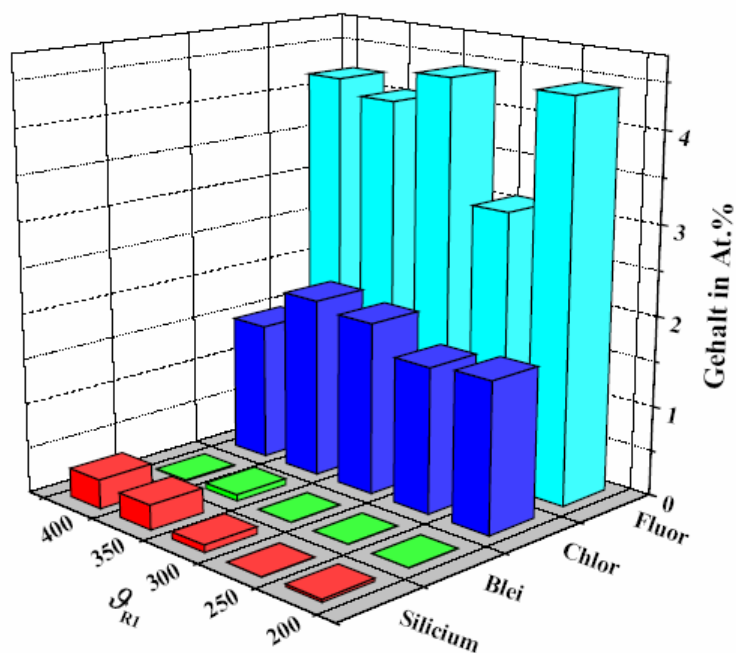
In folgender Tabelle 6-5 sind die Analysenergebnisse aus der Syntheseriehe aufgeführt, in der die Temperatur der Fluorierungszone  $\vartheta_{R1}$  bei konstanter Temperatur der zweiten Reaktionszone  $\vartheta_{R2} = 900$  °C variiert wurde.

**Tab. 6-5.** Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R2} = 900$  °C,  $p(\text{SnCl}_4) = 30$  mbar,  $x(\text{SnCl}_4) = 2$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{Ar})_{1,2}} = 3,0$  L/h,  $x(\text{Ar}) = 64$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{O}_2)} = 3,0$  L/h,  $x(\text{O}_2) = 33$  Vol%.

Versuch	V13W	V14W	V03W	V08	V06
$\vartheta_{R1} / \text{°C}$	200	250	300	350	400
Sn - Gehalt /	22,01	22,65	22,48	21,36	22,43
O <sub>2</sub> - Gehalt / At%	71,89	72,67	71,11	72,25	71,49
F - Gehalt / At.%	4,42	3,07	4,41	4,05	4,21
Cl - Gehalt /	1,66	1,61	1,91	1,99	1,53
Pb - Gehalt /	0	0	0	0,07	0,01
Si - Gehalt /	0,03	0	0,08	0,27	0,32
$V_{EZ} / (10^{-10}\text{m}^3)$	71,60(7)	71,684(5)	71,65(4)	71,19(9)	71,60(19)

\* EDX-Durchschnittswert aus Messungen an drei unterschiedlichen Probenstellen

Die Ergebnisse der Syntheseriehe zeigen, dass keine Abhängigkeit zwischen der Temperatur der Fluorierungszone und dem Fluoridgehalt des gebildeten SnO<sub>2</sub>:F existiert. Der Fluoridgehalt wird zu ca. 4 % bestimmt. Dieser Analysenwert ist offenbar der maximale Fluoridgehalt bei 900 °C. Der Chloridgehalt bleibt weitgehend konstant.



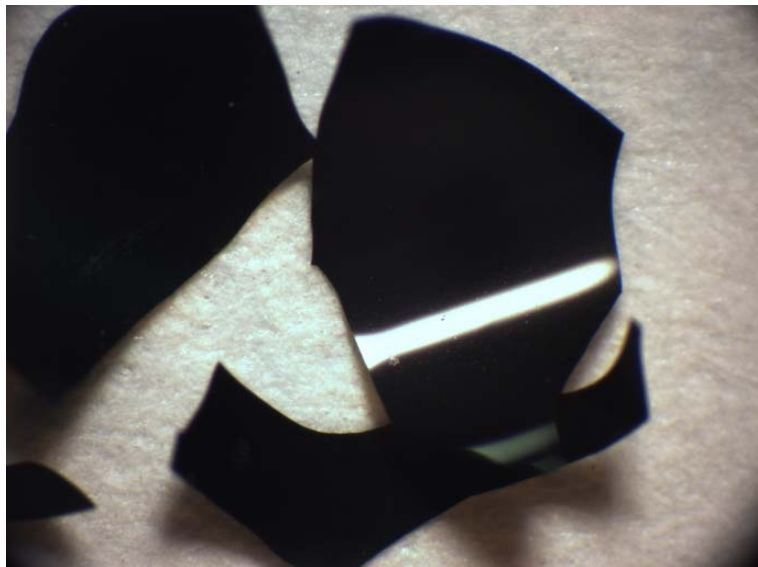
**Abb. 6-12.** Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{R1}$ ,  $\vartheta_{R2} = 900$  °C.

## 7 Dotierungsreaktionen von Zinn(IV)-oxid mit Antimon

Auch der partielle Ersatz von Zinn(IV)-Ionen im SnO<sub>2</sub>-Gitter durch niederwertige Kationen führt zu elektrisch leitenden, transparenten Stoffen (TCO's). Als geeignete Dotierungionen haben sich Sb(III)-Ionen erwiesen [59].

Im Rahmen dieser Versuchsreihe soll geprüft werden, ob es gelingt, im Sinne eines CVD-Verfahrens SnCl<sub>4</sub>(g) und Sb<sub>x</sub>(g) mit Sauerstoff zu mit Antimon dotiertem SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:Sb, umzusetzen. Die Dotierung von SnO<sub>2</sub> mit Antimon erfolgt in ähnlicher Weise wie die Dotierung mit Fluor. Auf Quarzwatte aufgebrachtes Antimon wird in der ersten Reaktionszone vorgelegt und auf 250 °C erhitzt. Die zweite Reaktionszone wird auf 600 bis 900 °C erhitzt. Bei 250 °C hat das vorgelegte Antimon einen Dampfdruck von  $6,2 \cdot 10^{-6}$  bar. Durch Variation der Temperatur in der zweiten Reaktionszone soll die Temperaturabhängigkeit der Dotierungsreaktion untersucht werden.

Bei dieser Reaktionsführung scheidet sich das Produkt in Form eines schwarzen Films ab. Die Abbildung 7-1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Produktes aus Versuch V02.



**Abb. 7-1.** Produkt aus Versuch V02.

### Analytische Befunde

Bei Einlagerung von dreiwertigem Antimon in Zinndioxid ist aufgrund seiner Größe (76 pm) [58] eine Aufweitung der Elementarzelle und damit verbunden eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren  $\theta$ -Winkeln zu erwarten. Fünfwertiges Antimon (60 pm) [58] sollte hingegen eine Verkleinerung der Elementarzelle bewirken. Ein möglicher Chloranteil aus der Umsetzung von SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> würde das Volumen der Elementarzelle zusätzlich beeinflussen.

In Tabelle 7-1 sind die Syntheseparameter und Analysenergebnisse der Dotierungsversuche mit Antimon aufgelistet.

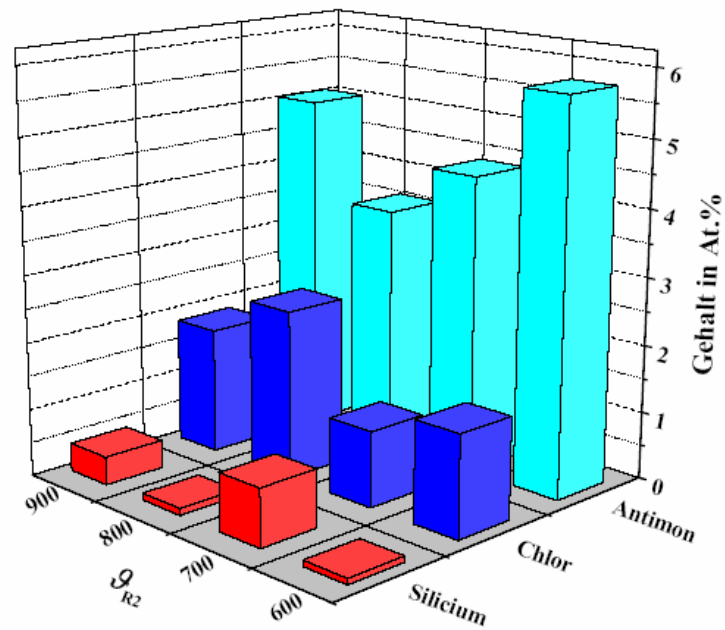
**Tab. 7-1.** Syntheseparameter und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:Sb-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 250$  °C,  $p(\text{SnCl}_4) = 30$  mbar,  $x(\text{SnCl}_4) = 2$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{Ar})_{1,2}} = 3,0$  L/h,  $x(\text{Ar}) = 64$  Vol%,  $\dot{V}_{(\text{O}_2)} = 3,0$  L/h,  $x(\text{O}_2) = 33$  Vol%.

Versuch	V04	V03	V02	V01
$\vartheta_{R2} / \text{°C}$	600	700	800	900
Sn - Gehalt / At.% *	17,65	17,32	19,68	17,87
O <sub>2</sub> - Gehalt / At.% *	74,99	76,3	74,11	74,73
Sb - Gehalt / At.% *	5,77	4,40	3,62	5,05
Cl - Gehalt / At.% *	1,50	1,12	2,49	1,87
Si - Gehalt / At.% *	0,09	0,85	0,1	0,42
$V_{EZ} / (10^{-10}\text{m})^3$	71,88(7)	71,69(11)	72,373(21)	72,08(8)

\* EDX-Durchschnittswert aus Messungen an drei unterschiedlichen Probenstellen

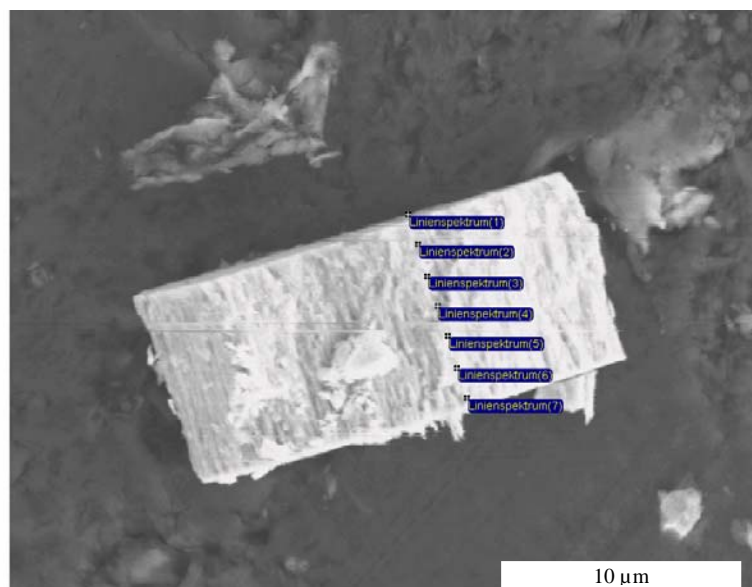
Der Vergleich der Zinngehalte aus der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese mit denen aus der SnO<sub>2</sub>:Sb-Darstellung zeigt, dass der Sn-Gehalt etwa um den Sb-Gehalt verringert ist. Das Antimon ersetzt also das Zinn.

Bei Betrachtung der Zusammensetzung der Produkte der Syntheseriehe, ist keine eindeutige Temperaturabhängigkeit vom Antimon-Stoffmengenanteil ersichtlich. Die Analysenergebnisse sind in Abbildung 7-2 graphisch aufgetragen.

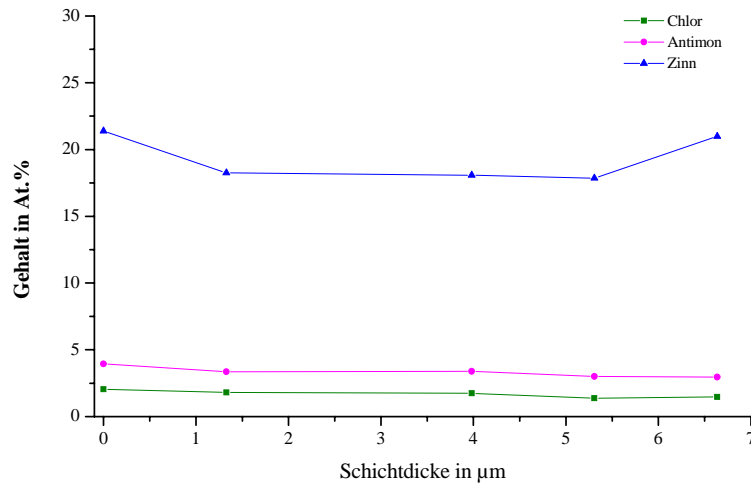


**Abb. 7-2.** Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $r_{R2}$  bei  $r_{R1} = 250$  °C.

Um mögliche Konzentrationsgradienten innerhalb einer  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht festzustellen, werden entlang einer Bruchkante des Produktes V04 EDX-Messungen durchgeführt (Abb. 7-3).



**Abb. 7-3.** Produkt aus V04,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht, Querschnitt. Die Messpunkte sind blau markiert.

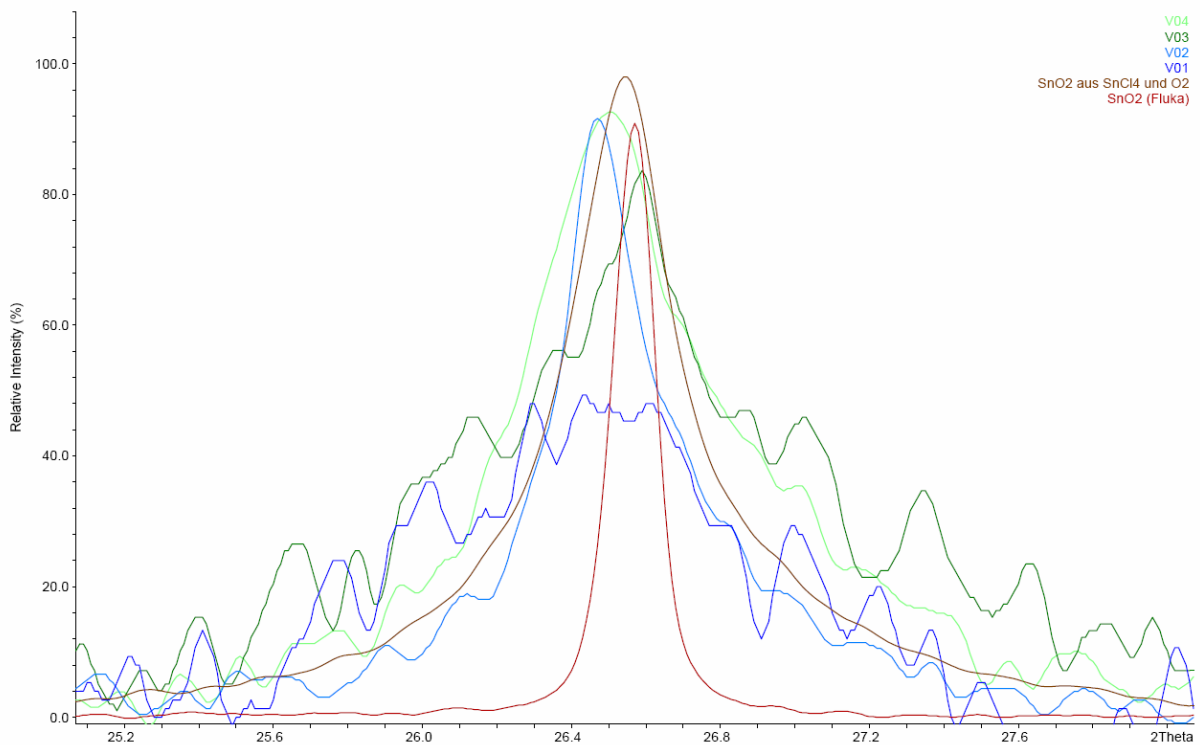


**Abb. 7-4.** Produkt aus V04,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht, Elementgehalt entlang des Querschnitts.

Es zeigt sich, dass der Antimongehalt innerhalb der Schicht konstant ist. Der Zinngehalt weist ein flaches Minimum auf. Man erkennt entlang des Querschnitts deutlich, dass die Gehalte innerhalb der Schicht konstant sind.

Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass der Reflex 110 zu kleineren  $\theta$ -Winkeln verschoben ist, was auf eine vergrößerte Elementarzelle hinweist (Abb. 7-5). Das Ergebnis lässt darauf schließen, dass es sich bei dem im dargestellten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  eingelagerten Antimon um dreiwertiges Antimon handelt.





**Abb. 7-5.** Überlagerung des Reflexes 110 der Versuche V04 (hellgrün), V03 (dunkelgrün), V02 (cyan), V01 (blau), SnO<sub>2</sub> von Fluka (rot) und SnO<sub>2</sub> aus SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> (braun).

### ***Kurzzusammenfassung***

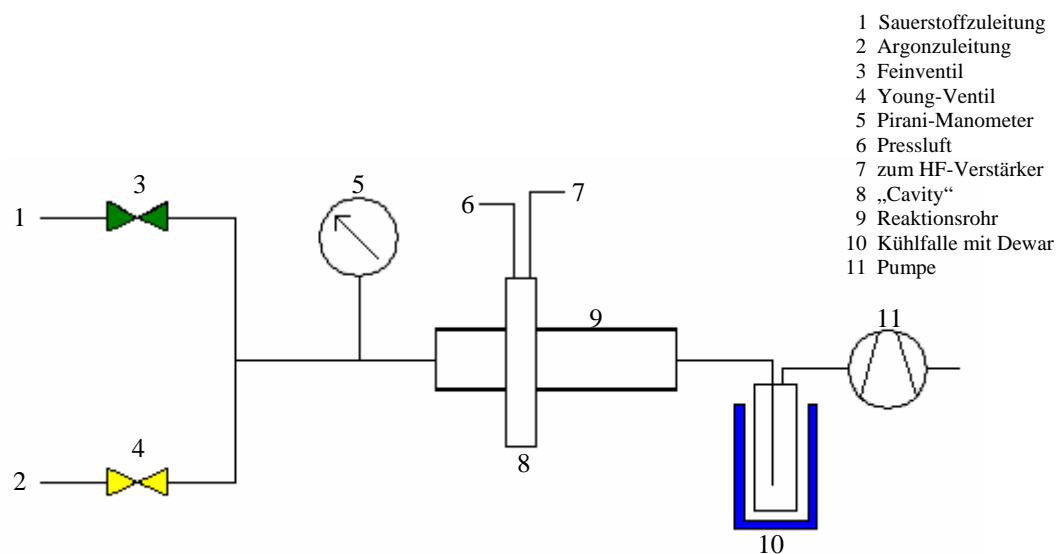
Die Ergebnisse aus Kapitel 6 und 7 zeigen, dass eine Dotierung von Zinndioxid mit Fluorid oder Antimon in einem CVD-Verfahren möglich ist. Das SnO<sub>2</sub>:F wird als dünner, transparenter Film auf der Quarzglasoberfläche abgeschieden. SnO<sub>2</sub>:Sb scheidet sich als schwarzer Film ab. Weiterhin zeigt sich, dass über die Synthesebedingungen wie die Temperatur in der Verdampfungszone des Dotierungsreagenzes und die Temperatur in der eigentlichen Reaktionszone die Zusammensetzung der dotierten Zinndioxide beeinflussbar ist.

## 8 Partikelsynthese durch plasmachemische Umsetzung

Eine noch nicht erwähnte Methode zur Darstellung von Metalloxiden ist die Umsetzung der Precursor in einem Plasma. Aufgrund seiner veränderten Eigenschaften gegenüber dem Gaszustand wird der Plasmazustand oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet [60]. Ein Plasma ist ein teilweise ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und Neutralteilchen besteht. Da sich bei der Ionisation gleich viele positive und negative Ladungsträger entstehen, ist das Plasma nach außen hin elektrisch neutral. Plasmen erhält man beispielsweise durch thermische Ionisation, Ionisation durch elektrische Felder, durch Bestrahlung eines Gases wie auch durch Hochfrequenz- und Mikrowellenentladung. In einem Plasma abgeschiedene Schichten spielen in der Halbleitertechnik eine bedeutende Rolle. Der Vorteil dieser Darstellungsmethode ist, dass die niedrigen Temperaturen den Zerfall von thermisch instabilen Stoffen verhindert [61].

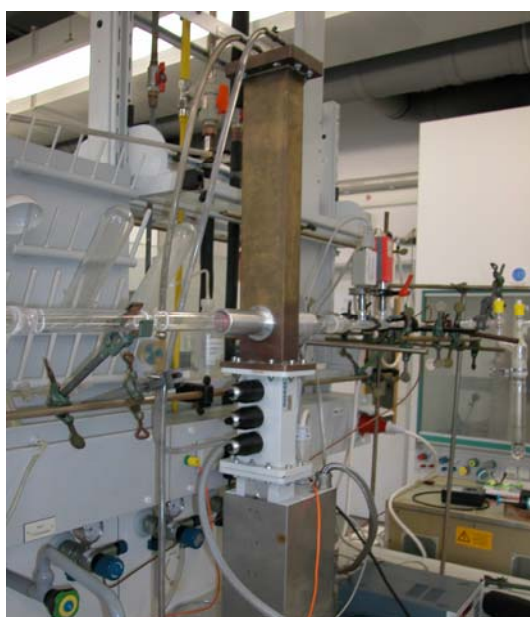
### *Durchführung und Versuchsaufbau*

In den durchgeführten Versuchen wurde zur Erzeugung des Plasmas ein Mikrowellengenerator verwendet. Die Versuche wurden unter vermindertem Druck durchgeführt, da der Mikrowellengenerator nicht für Atmosphärendruck ausgelegt ist. Die Hochfrequenzen werden über einen Hohlleiter und die mit Pressluft gekühlte so genannte „Cavity“ in das Reaktionsrohr aus Quarzglas geleitet (Abb. 8-1, Abb. 8-2). Die Plasmaapparatur wurde vor Inbetriebnahme um Restwasser zu entfernen mindestens 12 h lang evakuiert. Das Endvakuum vor Versuchsbeginn beträgt  $2 - 3 \cdot 10^{-2}$  mbar.



**Abb. 8-1.** Verwendete Apparatur zur Durchführung von plasmachemischen Reaktionen.

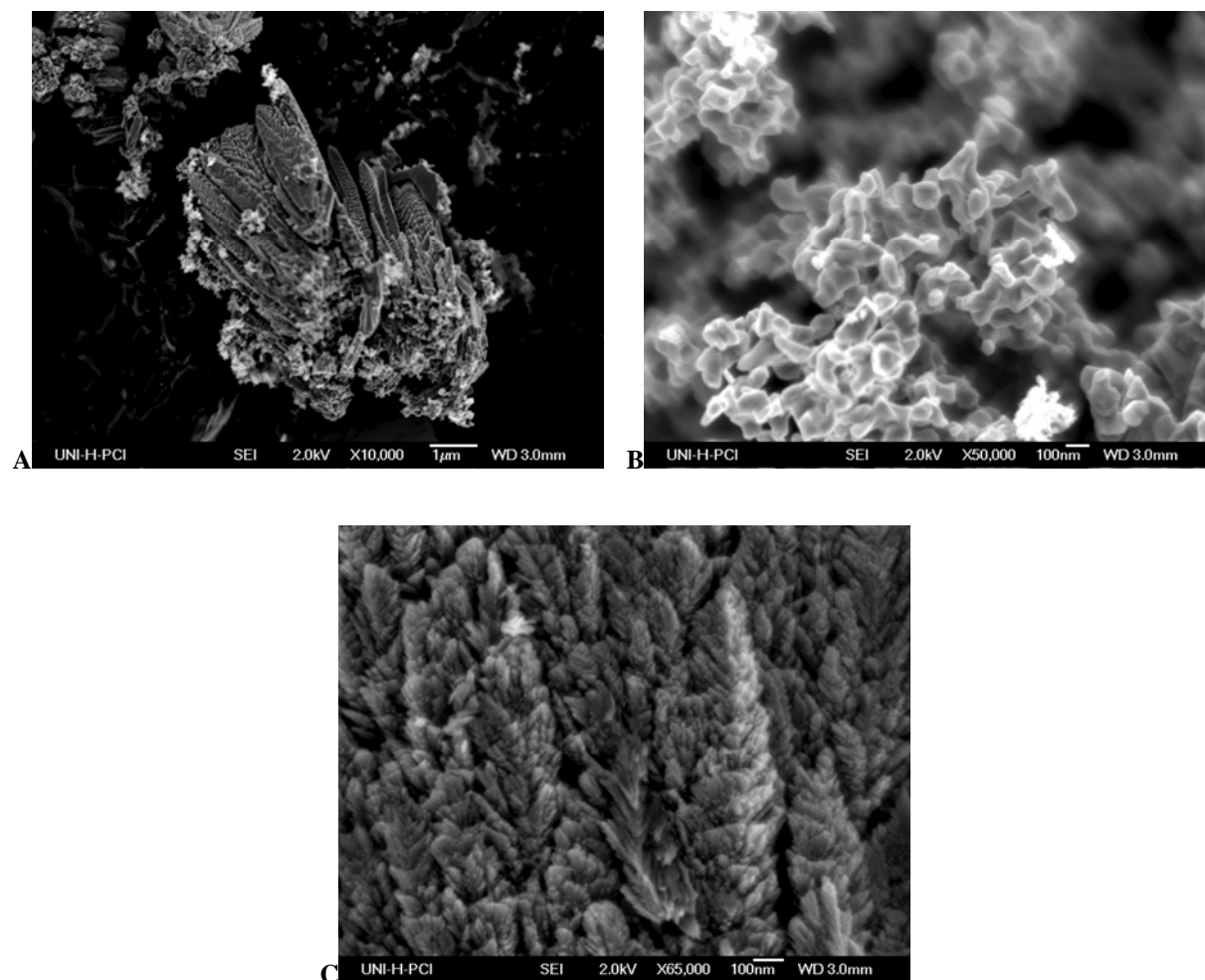
Der Precursor und der Sauerstoff werden vor der Plasmaanregung vermischt und erfahren gemeinsam die MW-Anregung. Die überschüssigen Edukte werden in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ °C}$  eingefroren. Der Sauerstoffdruck wird vor Zündung des Entladungsplasmas auf  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar eingeregelt (Verstärkerleistung auf 360 W). Das Plasma wird mit einem Hochfrequenzvakuumprüfer gezündet. Der  $\text{O}_2$ -Druck wird dann auf 1 mbar eingestellt. Nach Zudosierung des Precursors wird in der Apparatur ein Enddruck von ca. 1,1 mbar gemessen. Die Reaktion wird aufgrund des geringen Umsatzes bis zu 6 h aufrechterhalten.



**Abb. 8-2.** Verwendete Apparatur zur plasmachemischen Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .

### 8.1 Titan(IV)-chlorid und Sauerstoff

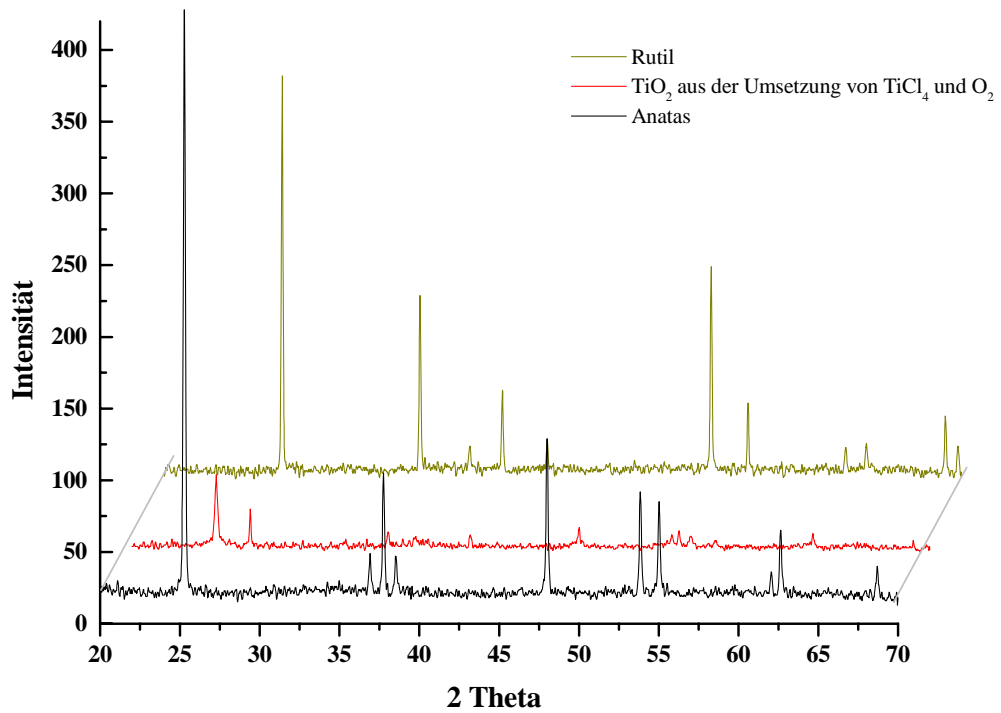
Das eingesetzte Titan(IV)-chlorid wird zusammen mit Sauerstoff der Mikrowellenanregung ausgesetzt. Es bildete sich innerhalb der „Cavity“ ein kristalliner Feststoff, dessen REM-Aufnahmen in Abbildung 8-3 zu sehen sind.



**Abb. 8-3.** REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .

Das Partikel weisen unterschiedliche Morphologien auf. Einerseits zeigt sich ein Wachstum, das zu einem fächerförmigen Kristallhabitus führt, andererseits erhält man Partikel, die in ihrer Morphologie große Ähnlichkeit zu den Partikeln aufweisen, die in der thermischen Umsetzung der eingesetzten Edukte erhalten werden. Es ist demnach möglich, in begrenztem Maße Primärpartikel zu erhalten, die in ihrem Habitus denen aus der thermischen Umsetzung ähneln.

Die röntgenographische Untersuchung des erhaltenen Produktes zeigt ein Gemenge der Titandioxidmodifikationen Anatas und Rutil (Abb. 8-4).

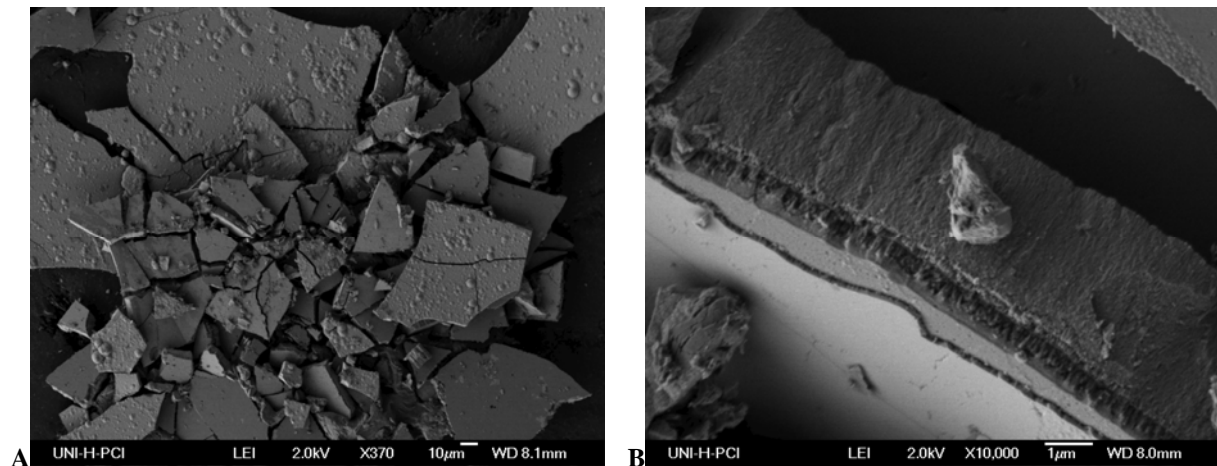


**Abb. 8-4.** Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .

Die Produkte ähneln denen aus der thermischen Umsetzung.

## 8.2 Tetraethylzinn und Sauerstoff

Bei der plasmachemisch aktivierten Umsetzung von Tetraethylzinn mit Sauerstoff wird als Film abgeschiedenes  $\text{SnO}_2$  erhalten. Das Wachstum erinnert stark an das Zinnoxid, das bei der thermischen Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Sauerstoff erhalten wurde (Abb. 8-5).



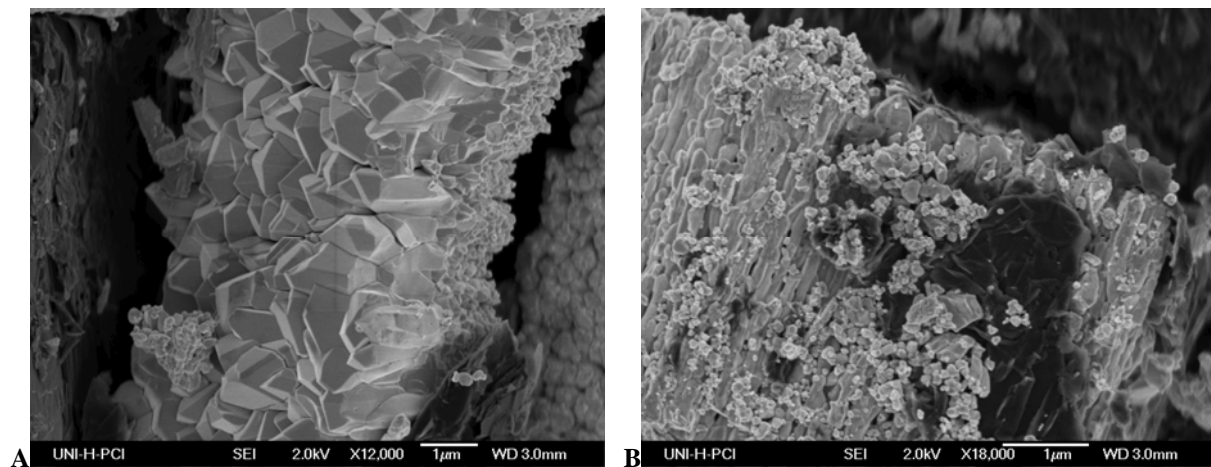
**Abb. 8-5.** REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{O}_2$ .

Vergleicht man das aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  mit  $\text{O}_2$  dargestellte  $\text{SnO}_2$  mit dem aus der thermischen Umsetzung (Abb. 4-62), zeigt sich ein sehr unterschiedliches Partikelwachstum. Das aus der plasmachemischen Umsetzung gebildete  $\text{SnO}_2$  scheidet sich als Film auf der Quarzglasoberfläche ab. Das aus der thermischen Reaktion von Tetraethylzinn mit Sauerstoff gewonnene Zinndioxid weist hingegen einen sphärischen Habitus auf.

Das aus Tetraethylzinn und Sauerstoff erhaltene Zinndioxid ist röntgenamorph.

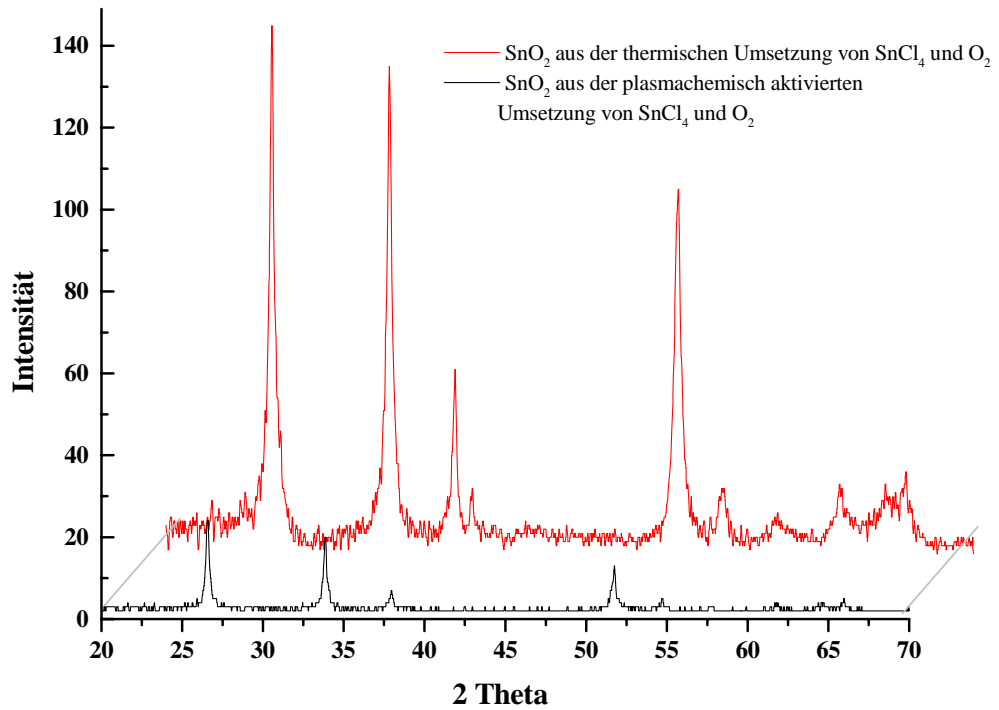
### 8.3 Zinn(IV)-chlorid und Sauerstoff

Aus der thermischen Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  erhält man Zinndioxid abgeschieden als dünner, kristalliner, transparenter Film auf der Quarzglasoberfläche. Das gebildete Produkt aus der plasmachemisch aktivierten Umsetzung ist wie das aus thermischer Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  kristallin (Abb. 4-66), es sind wohl ausgebildete Kristallflächen zu erkennen (Abb. 8-6).



**Abb. 8-6.** REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .

Die Reflexe im Pulverdiffraktogramm können denen von Zinnoxid der Modifikation *syn-Cassiterit* zugeordnet werden (Abb. 8-7).

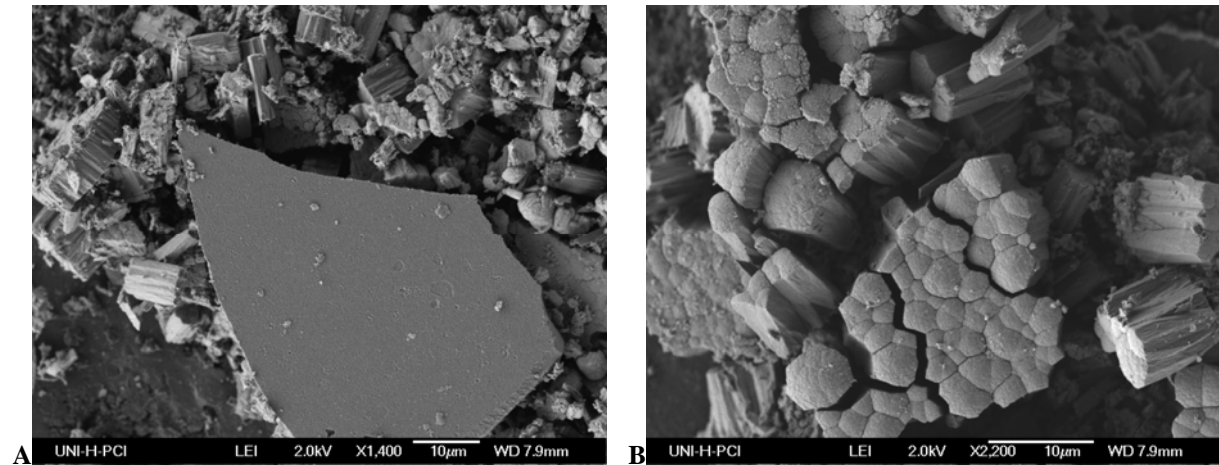


**Abb. 8-7.** Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der plasmachemischen Reaktion von SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> (schwarz) und aus der themischen Reaktion von SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> (rot).



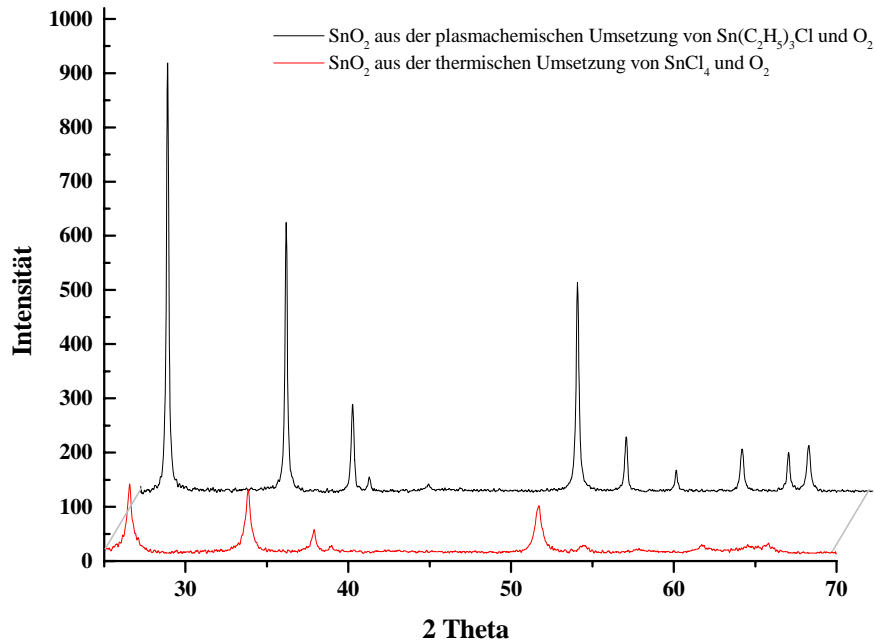
#### 8.4 Triethylzinnchlorid

Aus der Umsetzung von Triethylzinnchlorid mit Sauerstoff im Plasma wird Zinndioxid erhalten, was in seiner Morphologie dem  $\text{SnO}_2$  erhalten aus der thermischen Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  ähnelt. Die Abbildung 8-8 zeigt die REM-Aufnahmen des erhaltenen Produktes.



**Abb. 8-8.** REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  und  $\text{O}_2$ .

Es zeigt sich, dass aus der plasmachemischen Umsetzung von Zinnprecursor mit organischen und Halogenresten wie dem  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  Zinndioxid in der Modifikation *syn*-Cassiterit erhalten wird (Abb. 8-9).



**Abb. 8-9.** Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der plasmachemischen Reaktion von Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl und O<sub>2</sub> (schwarz) und aus der thermischen Reaktion von SnCl<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> (rot).

### *Kurzzusammenfassung*

Es zeigt sich, dass bei der plasmachemisch aktivierten Umsetzung von chlorhaltigen Precursoren und Precursoren mit organischen Resten und Chloranteil kristallines Zinndioxid im Rutiltyp erhalten wird. Die Reaktion von halogenfreien Ausgangsverbindungen führt zu röntgenamorphem SnO<sub>2</sub>.

Die Anwesenheit des Mineralisatorgases Chlor begünstigt demnach sowohl bei der plasmachemischen als auch bei der thermischen Umsetzung die Bildung kristalliner Feststoffe.

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung der Metalloxide Zinkoxid, Titan(IV)-oxid und Zinn(IV)-oxid aus der Gasphase systematisch untersucht. Es wurden geeignete Laborapparaturen aufgebaut, die es gestatten, diese Metalloxide im Gramm-Maßstab zu synthetisieren. Für die Bildung dieser Verbindungen wurden geeignete feste oder flüssige Precursor zunächst verdampft und dann in einem zweiten Verfahrensschritt mit Sauerstoff, in der Regel bei höheren Temperaturen, umgesetzt. Es wurde der Einfluss des für die Synthese gewählten Stoffsystems und der Reaktionsbedingungen auf die Eigenschaften der gebildeten Metalloxide untersucht. Vor dem aktuellen Hintergrund der Synthese von anorganischen Partikeln im Nanometerbereich war die Teilchengröße und -morphologie eine im Vordergrund des Interesses stehende Eigenschaft der abgeschiedenen Teilchen. Die gewonnenen Erkenntnisse sind im Einzelnen nachfolgend zusammengefasst.

**Zinkoxid** Für die Synthese von Zinkoxid wurden folgende Ausgangsverbindungen verwendet: Diethylzink, Zink, Zinkacetat und Zinkformiat. Diethylzink reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Sauerstoff. Es wird kristallines Zinkoxid in Form annähernd sphärischer Partikeln (Wurtzit-Modifikation) gebildet. Da Diethylzink aufgrund seiner hohen Reaktivität eine schwierig zu handhabende Verbindung ist, wurde versucht, es in einer vorgeschalteten Reaktion in situ aus Zink-Pulver und Ethyliodid zu synthetisieren und anschließend mit Sauerstoff zur Reaktion zu bringen. Es zeigte sich, dass dies prinzipiell möglich ist, dass die Entwicklung eines praktikablen Verfahrens jedoch einiger weiterer Entwicklungsarbeit bedarf. Die Reaktion von Zink-Dampf führte stets zu nadelförmigen Kristalliten, die aufgrund ihrer unerwünschten physiologischen Eigenschaften für praktische Anwendungen keinesfalls in Betracht kommen. Zinkacetat und -formiat erwiesen sich als ungeeignet.

**Titan(IV)-oxid** Für die Synthese von Titan(IV)-oxid wurden folgende Verbindungen verwendet: Titan(IV)-chlorid, Bis-(cyclopentadienyl)-titan(IV)-dichlorid („Titanocendichlorid“) und Titan(IV)-isopropylat. Letzteres erwies sich als ungeeignet für die Synthese von Titan(IV)-oxid.

Insbesondere die Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit Sauerstoff wurde sehr eingehend untersucht. Folgende Befunde wurden erarbeitet:

- Die so abgeschiedenen Titan(IV)-oxid-Partikel enthalten einige Gewichtsprozent Chlor.
- In der Regel wird ein Gemenge von Rutil und Anatas erhalten.
- Die Teilchengröße hängt unter den untersuchten Bedingungen nicht sehr stark von der Synthesetemperatur, der Reaktionsdauer und der Zusammensetzung des Reaktionsgases ab.
- Eine erhöhte Reaktionstemperatur führt zu einer Vergrößerung des Rutil-Anteils.
- Eine erhöhte Reaktionsdauer führt entgegen der Erwartung zu einer Verringerung des Anteils der thermodynamisch stabilen Rutil-Modifikation.
- Ein erhöhter Sauerstoffanteil im Reaktionsgas führt zu einer Erhöhung des Rutil-Anteils.
- Eine Veränderung des Titan-tetrachlorid-Anteils im Reaktionsgas hat keinen erkennbaren Einfluss auf das Rutil/Anatas-Verhältnis.

Eine bemerkenswerte Beobachtung wurde bei Variation der Geometrie des Synthesereaktors gemacht: Wird das mit Argon verdünnte Titan-tetrachlorid erst bei hoher Temperatur mit der Sauerstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht, entsteht ein Gemenge von Rutil und Anatas mit überwiegendem Rutil-Anteil. Leitet man hingegen ein Gasgemisch aus Titan-tetrachlorid und Sauerstoff gemeinsam so in den Reaktor, dass sich dieses Gemisch langsam erwärmt, bildet sich ausschließlich Anatas. Dies könnte damit zusammenhängen, dass sich bei mäßiger Temperatur im Sinne der Ostwald'schen Stufenregel ausschließlich Kristallisationskeime des metastabilen Anatas bilden, bei hohen Temperaturen hingegen Kristallisationskeime von Rutil und Anatas.

Bei Verwendung von Titanocen-dichlorid als Precursor wurden ähnliche Beobachtungen gemacht wie bei der Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Sauerstoff, jedoch war die Partikelgröße bei sonst vergleichbaren Bedingungen in der Regel geringer.

**Zinn(IV)-oxid** Für die Synthese von Zinn(IV)-oxid wurden folgende Verbindungen verwendet: Zinn(II)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid und Tetraethylzinn. Bei Verwendung von Tetraethylzinn wurden sphärische, kristalline Partikel erhalten, bei Verwendung von Zinn(II)-chlorid wurde eine heftige Reaktion mit dem aus Quarzglas gefertigten Reaktionsrohr beobachtet, die eingehendere Untersuchungen unmöglich gemacht hat. Aus der Reaktion von Zinntetrachlorid konnte Zinndioxid in Form eines transparenten Film erhalten werden.

**Dotiertes Zinn(IV)-oxid** Geeignet dotiertes Zinn(IV)-oxid erlangt zurzeit erhöhte Bedeutung als ein „transparent conductive oxide“ (TCO). Die elektrische Leitfähigkeit wird durch eine Dotierung mit  $F^-$  oder mit  $Sb^{3+}$ -Ionen hervorgerufen. Es war nahe liegend für die

Synthese dieser dotierten Stoffe, die bei der Synthese von Zinn(IV)-oxid gemachten Erfahrungen zu nutzen.

Die Idee,  $\text{SnCl}_3\text{F}$  zu synthetisieren und mit Sauerstoff umzusetzen, um mit Fluorid-Ionen dotiertes  $\text{SnO}_2$  zu erhalten, erwies sich als erfolgreich.  $\text{SnCl}_3\text{F}$  wurde in situ durch Reaktion von  $\text{SnCl}_4(\text{g})$  mit Blei(II)-fluorid hergestellt und unmittelbar nach seiner Synthese mit Sauerstoff umgesetzt. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur führt zu einem höheren Fluoridgehalt. Die Experimente zeigten, dass bei Temperaturen um  $900\text{ °C}$  maximal etwa 4 % Fluorid-Ionen in  $\text{SnO}_2$  eingebaut werden können. Auch mit Antimon dotiertes  $\text{SnO}_2$  konnte in Form dünner Filme, die sich im Reaktionsrohr abschieden, erhalten werden.

**Plasmachemische Reaktionen** An ausgewählten Beispielen wurden einige der durchgeführten Reaktionen plasmachemisch aktiviert. Es konnten jedoch keine grundlegend anderen Partikeleigenschaften beobachtet werden.

Generell lässt sich sagen, dass Precursor, die Chlor enthalten, in der Regel zu kristallinen Partikeln führen, während der Einsatz halogenfreier Precursor die Bildung sphärischer Partikel begünstigt. Chlor oder Chlorverbindungen wirken unter diesen Bedingungen offenbar als Mineralisator.

## 10 Anhang

### A1 Analytik

Für die Charakterisierung von Pulvern und Feststoffen wurden verschiedene Analysemethoden herangezogen.

#### **Pulverdiffraktometrie (XRD) [62]**

Die Pulverdiffraktometrie beruht auf dem Prinzip der Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung am periodisch geordneten Kristallgitter. Das entstandene Beugungsmuster gibt Aufschluss über die Eigenschaften der Probe. Es liefert weiterhin die Phasenzusammensetzung der Probe, den Grad der Kristallinität und die durchschnittliche Partikelgröße.

*Verwendetes Gerät:*

Stoe Pulverdiffraktometrie-System StadiP mit PDS, Anodenstrom 30 mA, 40 kV Anodenspannung, Messbereich  $15-70^\circ 2\theta$ , PSD-Schrittweite  $0,5^\circ$ , Messzeit/Step 60 s

#### **Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) [62]**

Bei der Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie löst ein Elektronenstrahl beim Fokussieren auf der Probe z.B. Rückstreuелеktronen und Sekundärelektronen aus. Die Probe wird dabei abgerastert, die Kombination der Ortskoordinaten mit dem dazugehörigen Messwerten ergibt ein Bild der Probe.

*Verwendetes Gerät:*

JEOL JSM-6700F mit Sekundärelektronendetektor,  
Beschleunigungsspannung: 0,5 – 30kV

Energiedispersives Röntgenspektrometer (EDXS),  
Oxford Instruments INCA 300



### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [62]**

Das Transmissionselektronenmikroskop ähnelt dem Durchstrahlungs-Lichtmikroskop, dabei werden zur Abbildung anstelle von elektromagnetischer Strahlung Elektronen eingesetzt. Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bestimmt die jeweilige Auflösung. Mittels eines TEM können quantitativ Gitterkonstanten, Atompositionen in der Einheitszelle, Punkt- und Raumgruppenbestimmung, Atompositionen an der Grenzflächen, elastische Spannungen, Miller-Indizes von Stapelfehlerebenen, Dichte von Kristallbaufehlern sowie die chemische Zusammensetzung auf atomarer Skala, die chemische Segregation an Grenzflächen, auf 1 at% genaue Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, bestimmt werden.

*Verwendetes Gerät:*

Oxford Instruments INCA 300, Kathodenspannung: 2 keV, Anodenstrom: 10  $\mu$ A

### **A2 Verwendetes Gerät zur plasmachemischen Umsetzung**

Mikrowellen-Stromversorgung von MUEGGE

Type: MW-GIRYJ1540-1K2-026

Frequenz: 2,46 GHz

Leistung: 1200 W

**B Chemikalienverzeichnis**

<b>Chemikalie</b>	<b>Gehalt</b>	<b>Hersteller</b>
Zink	Pulver, technisch, $\geq 97\%$	Riedel – de Haën
Ethyljodid	purum, 99 % (GC)	Sigma – Aldrich
Titan(IV)-chlorid	purum, $\geq 98\%$ (AT)	Fluka
Zinn(II)-chlorid	wasserfrei, purum, $> 98\%$ (RT)	Sigma – Aldrich
Zinn(IV)-chlorid	purum p.a., rauchend, $\geq 98\%$ (AT)	Sigma – Aldrich
Blei(II)-fluorid	98 %	Riedel – de Haën
Antimon	Puder, 99,995 %	Aldrich Chem. Co.
Diethylzink	Selbst dargestellt.	Brauer, 2. Band, 1034
Titanocen-dichlorid	Selbst dargestellt.	Brauer, 3. Band, 1940
Titan(IV)-isopropylat	Selbst dargestellt.	
Tetraethylzinn	Selbst dargestellt.	Brauer, 2. Band, 768
Triethylzinnchlorid	Selbst dargestellt.	Brauer, 2. Band, 768
Argon-Gas	5,0 N	Linde
Sauerstoff-Gas	3,0 N	Linde



### C Dampfdruckkurven der Precusoren

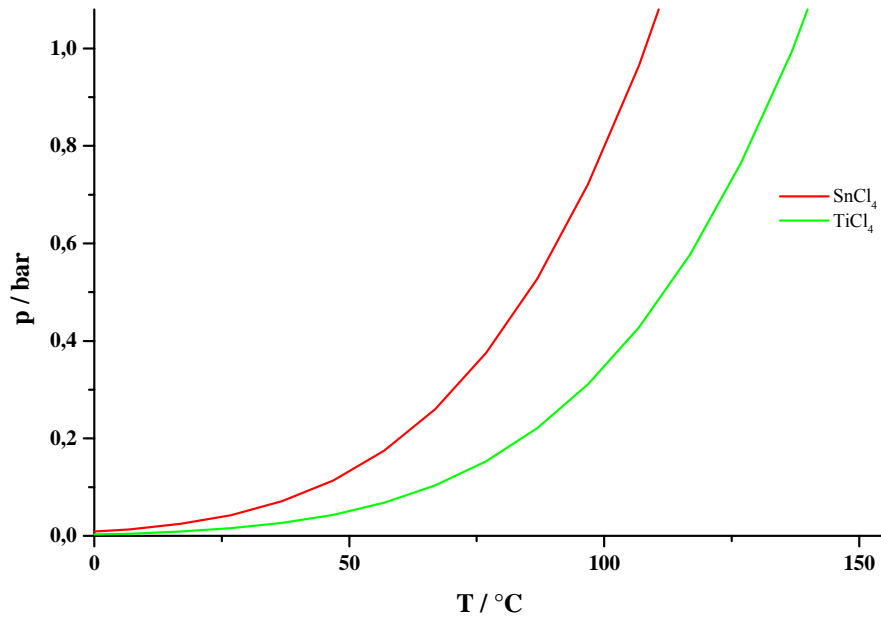


Abb. 10-1 Dampfdruckkurven von SnCl<sub>4</sub> und TiCl<sub>4</sub>

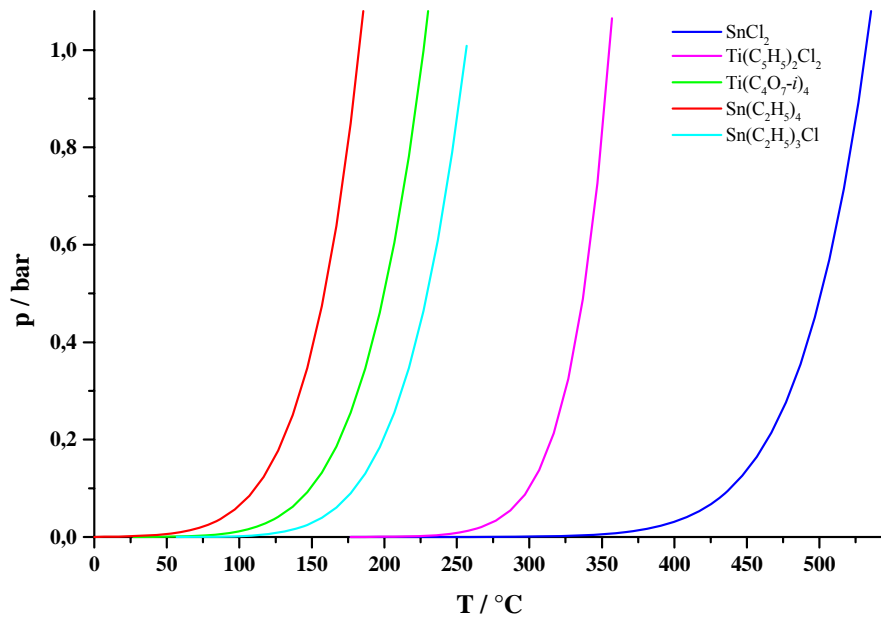


Abb. 10-2 Dampfdruckkurven von SnCl<sub>2</sub>, Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ti(C<sub>4</sub>O<sub>7-i</sub>)<sub>4</sub>, Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl

## D Synthesereihen

### *Reaktion von Diethylzink und Sauerstoff in vertikaler Versuchsführung*

**Tab. 10-1.** Synthesereihe mit Diethylzink in vertikaler Versuchsführung.

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5W
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	19	19	19	19	19
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	20	20	20	20	20
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,3	9,3	12,3	6,3	12,3
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	7,2	10,0	12,9	12,9	7,2

### *Reaktion von Diethylzink und Sauerstoff in horizontaler Versuchsführung*

**Tab. 10-2.** Synthesereihe mit Diethylzink in horizontaler Versuchsführung.

Versuch	V5	V1	V6	V7	V8	V9
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	19	19	19	19	19	19
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,0	3,9	4,8	5,9	6,9	7,9

**Tab. 10-3.** Synthesereihe mit Diethylzink in horizontaler Versuchsführung.

Versuch	V1	V0	V14	V15	V16
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	19	19	19	19	19
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	3	5	16	47	95
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9

**Tab. 10-4.** Synthesereihe mit Diethylzink in horizontaler Versuchsführung.

Versuch	V5	V10	V11	V12	V13
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	19	19	19	19	19
$p(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) / \text{mbar}$	3	3	3	3	3
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,1	3,9	4,7	5,6	6,7
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

### *Reaktion von Zink und Sauerstoff*

**Tab. 10-5.** Synthesereihe mit Zink.

Versuch	V1	V2	V3	V4
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	800	800	800	800
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	3,9	3,1	2,4
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	12,1	9,4	6,9	4,8

**Tab. 10-6.** Syntheserieihe mit Zink.

Versuch	V20	V21	V22	V11	V23	V24	V25
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	725	750	775	800	825	850	875
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163	163	163	163
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9

**Tab. 10-7.** Syntheserieihe mit Zink.

Versuch	V15	V16	V17	V11	V18	V19
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	800	800	800	800	800	800
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	55	80	115	163	227	305
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9

**Tab. 10-8.** Syntheserieihe mit Zink.

Versuch	V5	V2	V6	V7	V8
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	800	800	800	800	800
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163	163
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,1	3,9	4,7	5,6	6,7
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4

**Tab. 10-9.** Syntheserieihe mit Zink.

Versuch	V12	V11	V10	V9	V1
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	800	800	800	800	800
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	163	163	163	163	163
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	5,9	6,9	8,1	10,7	12,1

**Reaktion von Zinkacetat / Zinkformiat und Sauerstoff**

**Tab. 10-10.** Syntheserieihe mit Zinkacetat.

Versuch	V01
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	150
Verdampfungstemperatur / $^\circ\text{C}$	230
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,0

**Tab. 10-11.** Syntheserieihe mit Zinkformiat.

Versuch	V01
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	150
Verdampfungstemperatur / $^\circ\text{C}$	210
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	3,0

**Reaktion von Titan(IV)-chlorid und Sauerstoff****Tab. 10-12.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Vorversuche	VV1	VV2	VV3
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	900	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	12,0	12,0	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	11,8	11,8	6,4

**Tab. 10-13.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V0	V1	V2	V3W	V4	V5W
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	925	950	975	1000	1025	1050
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28	28	28	28
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4

**Tab. 10-14.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V6	V7	V1	V8	V9
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	950	950	950	950	950
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28	28	28
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9

**Tab. 10-15.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V10	V11	V3W	V12	V13
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	28	28	28	28
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9

**Tab. 10-16.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V38	V39	V28W	V40	V41
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9

**Tab. 10-17.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V14	V15	V28W	V16	V17
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4

## Anhang

**Tab. 10-18.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V18	V19	V28W	V20	V21
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9

**Tab. 10-19.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V37	V4	V22	V23	V24	V25W
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1025	1025	1025	1025	1025	1025
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	13	28	50	77	117	172
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4

**Tab. 10-20.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V34	V35	V36.4	V36.1	V36.2	V36.3
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	13	13	13	13	13	13
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Bemerkung	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Quarzglas, Weite Einleitung in Reaktor 8 cm	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Korund	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Korund, Weite Einleitung in Reaktor 4,0cm	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Korund, Weite Einleitung in Reaktor 4,5cm	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Korund, Weite Einleitung in Reaktor 5,0cm	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Korund, Weite Einleitung in Reaktor 5,5cm

**Tab. 10-21.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V3W	V26	V27	V28W	V29
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	1000
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	28	50	77	117	172
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4

**Tab. 10-22.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V30	V31	V24	V32	V33
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1025	1025	1025	1025	1025
$p(\text{TiCl}_4) / \text{mbar}$	117	117	117	117	117
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,0	5,2	6,2	7,3	8,6
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,4	5,3	6,4	7,6	8,9

**Tab. 10-23.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.

Versuch	V34
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	1000
$p(\text{Zn}) / \text{mbar}$	13
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4
Bemerkung	TiCl <sub>4</sub> -Einleitung aus Quarzglas, Weite Einleitung in Reaktor 0 cm

**Reaktion von Titanocen-dichlorid / Titan-isopropylat und Sauerstoff****Tab. 10-24.** Synthesereihe mit Titanocen-dichlorid und Titan-isopropylat.

Versuch	Ti(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i) <sub>4</sub>	
	V1	V2	V1	V2
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	900	900	900	900
$p(\text{Precursor}) / \text{mbar}$	101	5	100	100
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	5,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4
Bemerkungen	ohne Temperierung des Eduktes	Temperierung des Eduktes bei 240°C	ohne Temperierung der Zuleitung	Temperierung des Eduktes und der Zuleitung bei 150°C

**Reaktion von Tetraethylzinn und Sauerstoff****Tab. 10-25.** Synthesereihe mit Tetraethylzinn.

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	900	900	900	600	800
$p(\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4) / \text{mbar}$	103	103	103	103	103
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Bemerkungen	ohne Temperierung der Zuleitung	Temperierung mit der Heatgun	Temperierung der Zuleitung bei 112°C		

**Reaktion von Zinn(II)-chlorid und Sauerstoff****Tab. 10-26.** Synthesereihe mit Zinn(II)-chlorid.

Versuch	V1
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	800
$p(\text{SnCl}_2) / \text{mbar}$	300
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	4,7
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	4,8

**Reaktion von Zinn(IV)-chlorid und Sauerstoff****Tab. 10-27.** Synthesereihe mit Zinn(IV)-chlorid.

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5	V6
$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	500	800	1050	1050	800	900
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	140	30	30	140	140	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$\dot{V}(\text{Ar}) / \text{L/h}$	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4

**Reaktion von Ethyliodid, Zink und Sauerstoff****Tab. 10-28.** Synthesereihe der ZnO-Darstellung aus Ethyliodid, Zink und Sauerstoff.

Versuch	V1	V2	V3
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	230	230	600/400/230
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	300	300	300
$p(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) / \text{mbar}$	3,3	3,3	3,3
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	2,8	4,2	4,2
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	2,8	4,1	4,1
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	2,5	4,1	4,1

**Reaktion von Zinn(IV)-chlorid, Blei(II)-fluorid und Sauerstoff****Tab. 10-29.** Syntheseparameter der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Darstellung.

Versuch	V18	V16	V10	V13W
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	200	200	200	200
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	600	700	800	900
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	30	30	30	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0

**Tab. 10-30.** Syntheseparameter der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Darstellung.

Versuch	V17	V15W	V11	V14W
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	250	250	250	250
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	600	700	800	900
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	30	30	30	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0

**Tab. 10-31.** Syntheseparameter der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Darstellung.

Versuch	V20	V19	V12W	V03W
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	300	300	300	300
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	600	700	800	900
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	30	30	30	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0

**Tab. 10-32.** Syntheseparameter der SnO<sub>2</sub>:F-Darstellung.

Versuch	V10	V11	V12W	V09
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	200	250	300	350
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	800	800	800	800
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	30	30	30	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0

**Tab. 10-33.** Syntheseparameter der SnO<sub>2</sub>:F-Darstellung.

Versuch	V13W	V14W	V03W	V08	V06W
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	200	250	300	350	400
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	900	900	900	900	900
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	30	30	30	30	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

**Reaktion von Zinn(IV)-chlorid, Antimon und Sauerstoff**

**Tab. 10-34.** Syntheseparameter der SnO<sub>2</sub>:Sb-Darstellung.

Versuch	V04	V03	V02	V01
$\vartheta_{R1} / ^\circ\text{C}$	250	250	250	250
$\vartheta_{R2} / ^\circ\text{C}$	600	700	800	900
$p(\text{SnCl}_4) / \text{mbar}$	30	30	30	30
$\dot{V}(\text{O}_2) / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_1 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0
$\dot{V}(\text{Ar})_2 / \text{L/h}$	3,0	3,0	3,0	3,0



## E Abbildungsverzeichnis

### Kapitel 2

- 2-1. Phasendiagramm des Systems Zink- Sauerstoff.
- 2-2. Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff.
- 2-3. Phasendiagramm des Systems Zinn-Sauerstoff.

### Kapitel 3

- 3-1. Apparaturen für die Umsetzung flüssiger (**A, C**) und fester (**B, D**) Precursor mit Sauerstoff in senkrechter Versuchsführung sowie in waagerechter Versuchsführung.
- 3-2. Apparatur für die Umsetzung flüssiger Precursor mit Sauerstoff.
- 3-3. Apparatur **E** zur Darstellung von ZnO in einem in situ-Verfahren.
- 3-4. Apparatur **F** zur Darstellung von dotiertem SnO<sub>2</sub> in einem in situ-Verfahren.
- 3-5. Apparatur zur Darstellung von dotiertem SnO<sub>2</sub> in einem in situ-Verfahren.

### Kapitel 4

- 4-1. REM-Aufnahmen der Produkte aus den Versuchen V01 (**A-B**), V02 (**C-D**) und V03 (**E-F**).
- 4-2. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ ; sphärische Partikel ■, Blättchen ■.
- 4-3. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Sauerstoffanteil; sphärische Partikel ■, Blättchen ■.
- 4-4. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Argonanteil; sphärische Partikel ■, Blättchen ■.
- 4-5. REM-Aufnahmen der Produkte aus den Versuchen V05 (**A**), V09 (**B**) und V16 (**C-D**).
- 4-6. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Argonanteil in der Gasphase.
- 4-7. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Anteil.
- 4-8. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Sauerstoffanteil.
- 4-9. Produkt aus Versuch V10.
- 4-10. Produkte aus den Versuchen **A** V20 und **B** V25.  
In der Aufnahme **A** ist eine sternenförmige Verwachsung rot markiert.
- 4-11. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  von der Reaktionstemperatur  $\vartheta_R$ .
- 4-12. Produkte aus den Versuchen **A** V1 und **B** V4.
- 4-13. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  von der Verweilzeit  $\tau$ .
- 4-14. Produkte aus den Versuchen **A** V5 und **B** V8.
- 4-15. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Sauerstoffanteil.
- 4-16. Produkte aus den Versuchen **A** V12 und **B** V1.  
In der Aufnahme **A** ist eine sternenförmige Verwachsung rot markiert.
- 4-17. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  vom Argonanteil im Reaktionsgas.
- 4-18. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus V01.

- 4-19. Produkte aus den Versuchen **A** V16 und **B** V19.  
In der linken Aufnahme ist eine sternenförmige Verwachsung rot markiert.
- 4-20. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  / Nadellänge  $L$  vom Zinkanteil.
- 4-21. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus V01.
- 4-22. Pulverdiffraktogramm des erhaltenen ZnO im Tiegel.
- 4-23. Produkt aus den Versuchen **A** V0 und **B** V5W.
- 4-24. Pulverdiffraktogramme der Produkte V0 bis V5W.
- 4-25. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Reaktionstemperatur  $\vartheta_R$ .
- 4-26. Produkte aus den Versuchen **A** V6 und **B** V9.
- 4-27. Pulverdiffraktogramme der Produkte V6 bis V9.
- 4-28. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ .
- 4-29. Produkte aus den Versuchen **A** V10 und **B** V13.
- 4-30. Pulverdiffraktogramme der Produkte V10 bis V13.
- 4-31. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ ,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 28\text{ mbar}$ .
- 4-32. Produkte aus den Versuchen **A** V38 und **B** V41.
- 4-33. Pulverdiffraktogramme der Produkte V38 bis V41.
- 4-34. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$ ,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$ .
- 4-35. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Dampfdruck  $p(\text{TiCl}_4)$ :  $p(\text{TiCl}_4) = 28\text{mbar}$  ■ und  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{mbar}$  □.
- 4-36. Hydrolyse der  $\text{TiO}_2$ -Partikel zur Analyse des Chlorgehaltes.
- 4-37. Abhängigkeit des Chlorgehaltes von der Verweilzeit  $\tau$ .
- 4-38. Produkte aus den Versuchen **A** V30 und **B** V33.
- 4-39. Pulverdiffraktogramme der Produkte V30 bis V33.
- 4-40. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Verweilzeit  $\tau$  bei  $\vartheta_R=1000\text{°C}$  ■ und  $\vartheta_R=1025\text{°C}$  □.
- 4-41. Produkte aus den Versuchen **A** V14 und **B** V17.
- 4-42. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Sauerstoffanteil.
- 4-43. Pulverdiffraktogramme der Produkte V14 bis V17.
- 4-44. Abhängigkeit des Chlorgehaltes vom Sauerstoffanteil.
- 4-45. Produkte aus den Versuchen **A** V18 und **B** V21.
- 4-46. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom Argonanteil im Reaktionsgas.
- 4-47. Pulverdiffraktogramme der Produkte V18 bis V21.
- 4-48. Abhängigkeit des Chlorgehaltes  $w$  vom Argonanteil im Reaktionsgas.
- 4-49. Produkte aus den Versuchen **A** V3W und **B** V29.
- 4-50. Pulverdiffraktogramme der Produkte V3W bis V29.
- 4-51. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom  $\text{TiCl}_4$ -Anteil,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ .
- 4-52. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  vom  $\text{TiCl}_4$ -Anteil,  $\vartheta_R = 1025\text{ °C}$ .
- 4-53. TEM-Aufnahmen des Produktes aus V26.
- 4-54. Apparatur zur Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei variierender Precursorzuleitung

- 4-55. Produkte aus den Versuchen **A** V36.4 und **B** V36.3.
- 4-56. Pulverdiffraktogramme der Produkte V36.4 bis V36.3.
- 4-57. Abhängigkeit der Teilchengröße  $d$  von der Eintauchtiefe des Einleitungsrohres in den Reaktor.
- 4-58. Produkt aus V42 **A** 20000-, **B** 100000-facher Vergrößerung.
- 4-59. Pulverdiffraktogramme der Produkte aus V42.
- 4-60. Produkt aus V01.
- 4-61. Pulverdiffraktogramme der Produkte aus V01.
- 4-62. REM-Aufnahmen der Produkte aus der Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  mit  $\text{O}_2$  bei  $\vartheta_{\text{R}} = 900\text{ °C}$ :  
**A** ohne Heizung, **B** mit Heizung der Zuleitung zwischen Precursorvorlage und Reaktor.
- 4-63. Teilchengröße  $d$  in Abhängigkeit von  $\vartheta_{\text{R}}$ .
- 4-64. Pulverdiffraktogramme der Produkte der Reaktion  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{O}_2$ .
- 4-65. REM-Aufnahmen des Produktes aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{O}_2$  bei  $\vartheta_{\text{R}} = 800\text{ °C}$ :  
**A** 10000- **B** 20000-facher Vergrößerung.
- 4-66. Pulverdiffraktogramme des Produktes aus V01(blau), des Feststoffes aus dem Reaktionsrohr (grün) und  $\text{SnO}_2$  von Fluka (rot).
- 4-67. REM-Aufnahmen des Produktes aus V6: **A** 37000- **B** 43000-facher Vergrößerung.
- 4-68. Pulverdiffraktogramme des Produktes aus V6 (blau) und  $\text{SnO}_2$  von Fluka (rot).

### Kapitel 5

- 5-1. **A** ZnO aus Diethyl-zink und Sauerstoff, Produkt aus V04.  
**B** ZnO aus Zink und Sauerstoff, Produkt aus V13.
- 5-2. REM-Aufnahme (**A**) und Elementaranalyse (**B**) des Produktes aus Versuch V03.

### Kapitel 6

- 6-1. Produkt aus Versuch V12W.
- 6-2. REM-Aufnahmen ausgewählter Versuche.
- 6-3. Überlagerung des Reflexes 110 der Versuche V18 (blau), V16 (violett), V10 (cyan), V13W (grün),  $\text{SnO}_2$  von Fluka (rot) und  $\text{SnO}_2$  aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  (braun).
- 6-4. Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{\text{R}2}$ ,  $\vartheta_{\text{R}1} = 200\text{ °C}$ .
- 6-5. Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{\text{R}2}$ ,  $\vartheta_{\text{R}1} = 250\text{ °C}$ .
- 6-6. Produkt aus V11,  $\text{SnO}_2$ :F-Schicht, Querschnitt. Die Messpunkte sind blau markiert.
- 6-7. Produkt aus V11,  $\text{SnO}_2$ :F-Schicht, Fluor- und Chlorgehalt entlang des Querschnitts.
- 6-8. Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{\text{R}2}$ ,  $\vartheta_{\text{R}1} = 300\text{ °C}$ .
- 6-9. Produkt aus V19,  $\text{SnO}_2$ :F-Schicht, Querschnitt. Die Messpunkte sind blau markiert.
- 6-10. Produkt aus V19,  $\text{SnO}_2$ :F – Schicht, Querschnitt, Fluor- und Chlorgehalt entlang des Querschnitts.
- 6-11. Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{\text{R}1}$ ,  $\vartheta_{\text{R}2} = 800\text{ °C}$ .
- 6-12. Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{\text{R}1}$ ,  $\vartheta_{\text{R}2} = 900\text{ °C}$ .

## Kapitel 7

- 7-1. Produkt aus Versuch V02.
- 7-2. Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\vartheta_{R2}$ ,  $\vartheta_{R1} = 250^\circ\text{C}$ .
- 7-3. Produkt aus V04,  $\text{SnO}_2$ :Sb-Schicht, Querschnitts. Die Messpunkte sind blau markiert.
- 7-4. Produkt aus V04,  $\text{SnO}_2$ :Sb-Schicht, Elementgehalt entlang des Querschnitts.
- 7-5. Überlagerung des Reflexes 110 der Versuche V04 (hellgrün), V03 (dunkelgrün), V02 (cyan), V01 (blau),  $\text{SnO}_2$  von Fluka (rot) und  $\text{SnO}_2$  aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  (braun).

## Kapitel 8

- 8-1. Verwendete Apparatur zur Durchführung von plasmachemischen Reaktionen.
- 8-2. Verwendete Apparatur zur plasmachemischen Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .
- 8-3. REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .
- 8-4. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .
- 8-5. REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{O}_2$ .
- 8-6. REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$ .
- 8-7. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der plasmachemischen Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  (schwarz) und aus der thermischen Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  (rot).
- 8-8. REM-Aufnahmen des Produktes aus der plasmachemisch aktivierten Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  und  $\text{O}_2$ .
- 8-9. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der plasmachemischen Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  und  $\text{O}_2$  (schwarz) und aus der thermischen Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{O}_2$  (rot).

## F Tabellenverzeichnis

### Kapitel 4

- 4-1. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$ .
- 4-2. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$   
(Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas).
- 4-3. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$   
(Einfluss des Precursor-Dampfdrucks).
- 4-4. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 19\text{ °C}$   
(Einfluss des Sauerstoffanteils).
- 4-5. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese  
(Einfluss der Reaktionstemperatur).
- 4-6. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800\text{ °C}$   
(Einfluss der Verweilzeit).
- 4-7. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800\text{ °C}$   
(Einfluss des Sauerstoffanteils).
- 4-8. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800\text{ °C}$   
(Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas).
- 4-9. Synthesebedingungen und Ergebnisse der ZnO-Synthese,  $\vartheta_R = 800\text{ °C}$   
(Einfluss des Precursor-Dampfdrucks).
- 4-10. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese (Einfluss der Reaktionstemperatur).
- 4-11. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 950\text{ °C}$  (Einfluss der Verweilzeit).
- 4-12. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 28\text{ mbar}$   
(Einfluss der Verweilzeit).
- 4-13. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$ ,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$   
(Einfluss der Verweilzeit).
- 4-14. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$ ,  $\vartheta_R = 1025\text{ °C}$   
(Einfluss der Verweilzeit).
- 4-15. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$ ,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$   
(Einfluss des Sauerstoffanteils).
- 4-16. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $p(\text{TiCl}_4) = 117\text{ mbar}$ ,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$   
(Einfluss des Argonanteils im Reaktionsgas).
- 4-17. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$   
(Einfluss des Precursor-Dampfdrucks).
- 4-18. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1025\text{ °C}$   
(Einfluss des Precursordampfdrucks).
- 4-19. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$   
(Einfluss geometrischer Faktoren).

- 4-20. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 1000\text{ °C}$   
(Einfluss geometrischer Faktoren).
- 4-21. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 900\text{ °C}$   
(Titanocen-dichlorid und Sauerstoff).
- 4-22. Synthesebedingungen und Ergebnisse der TiO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 900\text{ °C}$   
(Titan-isopropylat und Sauerstoff)
- 4-23. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese (Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und Sauerstoff;  
Einfluss der Reaktionstemperatur).
- 4-24. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthese,  $\vartheta_R = 800\text{ °C}$  (SnCl<sub>2</sub> und Sauerstoff).
- 4-25. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>-Synthes (SnCl<sub>4</sub> und Sauerstoff).

### Kapitel 6

- 6-1. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 200\text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30\text{ mbar}$ ,  

$$\frac{n(\text{SnCl}_4)}{n(\text{Ar})} = 0,03, \dot{V}(\text{O}_2) = \dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0\text{ L/h}, \frac{\dot{V}(\text{O}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2) + \dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))} = 0,33.$$
- 6-2. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 250\text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30\text{ mbar}$ ,  

$$\frac{n(\text{SnCl}_4)}{n(\text{Ar})} = 0,03, \dot{V}(\text{O}_2) = \dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0\text{ L/h}, \frac{\dot{V}(\text{O}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2) + \dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))} = 0,33.$$
- 6-3. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 300\text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30\text{ mbar}$ ,  

$$\frac{n(\text{SnCl}_4)}{n(\text{Ar})} = 0,03, \dot{V}(\text{O}_2) = \dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0\text{ L/h}, \frac{\dot{V}(\text{O}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2) + \dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))} = 0,33.$$
- 6-4. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R2} = 800\text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30\text{ mbar}$ ,  

$$\frac{n(\text{SnCl}_4)}{n(\text{Ar})} = 0,03, \dot{V}(\text{O}_2) = \dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0\text{ L/h}, \frac{\dot{V}(\text{O}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2) + \dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))} = 0,33$$
- 6-5. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:F-Synthese,  $\vartheta_{R2} = 900\text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30\text{ mbar}$ ,  

$$\frac{n(\text{SnCl}_4)}{n(\text{Ar})} = 0,03, \dot{V}(\text{O}_2) = \dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0\text{ L/h}, \frac{\dot{V}(\text{O}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2) + \dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))} = 0,33.$$

### Kapitel 7

- 7-1. Synthesebedingungen und Ergebnisse der SnO<sub>2</sub>:Sb-Synthese,  $\vartheta_{R1} = 250\text{ °C}$ ,  $p(\text{SnCl}_4) = 30\text{ mbar}$ ,  

$$\frac{n(\text{SnCl}_4)}{n(\text{Ar})} = 0,03, \dot{V}(\text{O}_2) = \dot{V}(\text{Ar})_{1,2} = 3,0\text{ L/h}, \frac{\dot{V}(\text{O}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2) + \dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{Ar}(\text{SnCl}_4))} = 0,33$$

### Kapitel 10

- 10-1. Syntheseriehe mit Diethyl-zink in vertikaler Versuchsführung.
- 10-2. – 10-4. Syntheseriehe mit Diethyl-zink in horizontaler Versuchsführung.
- 10-5. – 10-9. Syntheseriehe mit Zink.
- 10-10. Syntheseriehe mit Zinkacetat.
- 10-11. Syntheseriehe mit Zinkformiat.

- 10-12. – 8-23.** Synthesereihe mit Titan(IV)-chlorid.
- 10-24.** Synthese mit Titanocen-dichlorid und Titan-isopropylat.
- 10-25.** Synthesereihe mit Tetraethyl-zinn.
- 10-26.** Synthesereihe mit Zinn(II)-chlorid.
- 10-27.** Synthesereihe mit Zinn(IV)-chlorid.
- 10-28.** Synthesereihe der ZnO-Darstellung aus Ethyliodid, Zink und Sauerstoff.
- 10-29. – 10-33** Syntheseparameter der SnO<sub>2</sub>:F-Darstellung.
- 10-34.** Syntheseparameter der SnO<sub>2</sub>:Sb-Darstellung.

**G Abkürzungsverzeichnis**

Abb.	Abbildung
$a, b, c$	Gitterkonstante
At.%	Atomprozent
ATO	antimony doped tin oxide
$c$	Konzentration
CVD	Chemical Vapor Deposition
°C	Grad Celsius
$d^{20}$	Dichte
$d_{max}$	maximale Teilchengröße
$d_{min}$	minimale Teilchengröße
(k)eV	(Kilo)Elektronenvolt
FTO	fluorine doped tin oxide
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HZ	Heizzone
K	Kelvin
K	Gleichgewichtskonstante
$L$	Länge
$m$	Masse
mg	Milligramm
ml	Milliliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
MS	Massenspektrometer
MW	Mikrowellen
$n$	Stoffmenge
nm	Nanometer
$p$	Druck
pm	Pikometer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDM	Schwebekörperdurchflussmesser
$\vartheta$	Temperatur in °C
$\vartheta_R$	Temperatur der Reaktionsbereiche in °C
s	Sekunden
$\tau$	Verweilzeit in s
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie



$\theta$	Winkel Theta
V	Versuchsbezeichnung
$V_{EZ}$	Volumen der Elementarzelle
VS/ $\dot{V}$	Volumenstrom/Strömungsgeschwindigkeit
w	Massenanteil

**H Literaturverzeichnis**

- [1] Holleman, Wiberg, **1995**, 101. Auflage, deGruyter Verlag Berlin
- [2] <http://www.innob.de/docs/fuellstoffe.html>
- [3] B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 6810
- [4] BASF-Gruppe, Pressemitteilung, **2004**
- [5] Dr. G. Pfaff, Merck KgaA, Produktentwicklung, Sparte Pigments, **2005**
- [6] R. Mang, J. Krutmann, *Der Hautarzt*, **2003**, *54*, 498-505
- [7] R. Seidel, M. Muhler, W. Grünert, *chemie RUBIN*, **2003**, 44
- [8] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**, *86*, 3, 385-397
- [9] K. Ellmer, FVS Workshop, **2002**, 32-37
- [10] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Thin Solid Films*, **2005**, *476*, 231-236
- [11] J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2005**, *12*, 5, 331-337
- [12] B. Gottlieb, R. Koropecski, R. Arce, R. Crisalle, J. Ferron, *Electronics and Optics*, **1991**, *199*, 13-21
- [13] S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis, M. Driess, *small*, **2005**, *1*, No. 5, 540-552
- [14] A. I. Martinez, D. R. Acosta, *Thin Solid Films*, **2005**, *483*, 107-113
- [15] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher jr., *Vapor Deposition*, **1966**, 249
- [16] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, *Materials Science and Engineering*, **1999**, B57, 127-134
- [17] Gmelin, **1956**, 32
- [18] Z.Y. Xiao, Y.C. Liu, L. Dong, C.L. Shao, *J. Colloid and Interface Science*, **2005**, *282*, 2
- [19] M. Maeda, T. Watanabe, *Thin Solid Films*, **2005**, *489*, 320 - 324
- [20] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, Zn-O*, ASM International, **1990**
- [21] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angew. Chemie*, **2003**, *115*, 5479-5482
- [22] Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, X. Bao, *Journal of Crystal Growth*, **2004**, *263*, 1-4, 447-453
- [23] L. Guo, Y.L. Ji, H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14864
- [24] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**, *86*, 3, 385-397
- [25] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, Ti-O*, ASM International, **1990**
- [26] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, **1988**, 1. Auflage, VCH Verlag Weinheim
- [27] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin, *Materials Science and Engineering A*, **2005**, *403*, 87-93
- [28] M. M. Patil, V. V. Deshpande, S. B. Deshpande, V. Samuel, V. Ravi, *Materials Letters*, **2005**, *59*, 2673-2675
- [29] Brockhaus ABC, *Chemie*, **1966**, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig
- [30] Y. Suyama, K. Ito, A. Kato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, *37*, 1883-1888
- [31] D. R. Acosta, a. I. Martinez, A. A. Lopez, C. R. Magana, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, *228*, 1-2, 183-188

- [32] K. M. P. Bandaranayake, M. K. I. Senevirathna, P. M. G. M. B. Weligamuwa, K. Tennakone, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, *248*, 1277-1281
- [33] J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2005**, *12* (5), 331-337
- [34] Y. R. Park, K. J. Kim, *Thin Solid Films*, **2005**, *484*, 34-38
- [35] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, Sn-O*, ASM International, **1990**
- [36] W. Fliegel, *Dissertation, Universität Dresden*, **1995**
- [37] T. van Mol, *Proefschrift, Universität Eindhoven*, **2003**
- [38] C. Guo, M. Cao, C. Hu, *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, *7*, 929-931
- [39] Gmelin, **1972**, 46C1
- [40] A. Teeramongkonrasmee, M. Sriyudthsak, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2000**, *66*, 1-3, 256-259
- [41] L. Krösi, J. Németh, I. Dékány, *Applied Clay Science*, **2004**, *27*, 1-2, 29-40
- [42] H. L. Ma, D. H. Zhang, S. Z. Win, S. Y. Li, Y. P. Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1996**, *40*, 371-380
- [43] D. Herrmann, *Dissertation TU Berlin*, **2001**
- [44] B. Gottlieb, R. Koropecski, R. Arce, R. Crisalle, J. Ferron, *Thin Solid Films*, **1991**, *199*, 13-21
- [45] E. Elangovan, M. P. Singh, K. Ramamurthi, *Materials Science and Engineering*, **2004**, B113, 143-148
- [46] G. Brauer, **1981**, *3*, 1940
- [47] G. Brauer, **1978**, *2*, 1034
- [48] G. Brauer, **1978**, *2*, 768
- [49] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger, C. Hubbard, *Powder Diffraction*, **1986**, *1*, 76
- [50] C. Wendt, *Diplomarbeit, Universität Hannover*, **2003**
- [51] T. Giesenberg, *Diplomarbeit, Universität Hannover*, **2001**
- [52] M. Yin, Y. Gu, I. L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G. F. Neumark, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, *20*, 6206-6207
- [53] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.*, **1969**, *25*, *7*, 82
- [54] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.*, **1969**, *25*, *7*, 83
- [55] T. Giesenberg, *Dissertation, Universität Hannover*, **2003**
- [56] L. Müller, *Diplomarbeit, Universität Hannover*, **2005**
- [57] G. McCarthy, J. Welton, *Powder Diffraction*, **1989**, *4*, 156
- [58] Riedel, *Anorganische Chemie*, **1988**, de Gruyter Verlag
- [59] J. Zhang, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, **2004**, *87* (1), 10-13
- [60] W. Stiller, **1987**, Birkhäuser Verlag Basel
- [61] K. Köhler, *Diplomarbeit, Universität Hannover*, **2003**
- [62] G. Wedler, 1997, 4. Auflage, Wiley-VCH

## LEBENS LAUF

### Persönliche Daten

---

Claudia Wendt  
Haltenhoffstr. 189B, 30419 Hannover  
13. September 1978 in Dresden geboren

### Schulischer Werdegang

---

September 1985 – August 1992	Polytechnische Oberschule, Brand-Erbisdorf (Sachsen)
September 1992 – August 1998	Gymnasium am Wall, Verden/Aller
Oktober 1998 – März 2003	Diplomstudium Chemie an der Universität Hannover Diplomarbeit im Fach anorganische Chemie „Untersuchungen zur Abscheidung von Eisenoxiden aus der Gasphase“
November 1998 – Mai 2001	Wissenschaftliche Hilfskraft beim TÜV Nord Hannover, Bereich Umweltchemie
Juni 2001 – Juli 2001	Wissenschaftliche Hilfskraft bei der Betreuung des Grundpraktikums in der physikalischen Chemie
August 2001 – September 2001	Werkstudentin bei BAYER in Leverkusen, Bereich Zentrale Forschung
Seit März 2003	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und alle verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, den 22.11.2005