

Chemische Gasphasensynthese von oxidischen Nanopartikeln

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Nils Köpper
geboren am 06.12.1982 in Datteln

2013

Referent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. Christian Buhl

Tag der Promotion: 19.12.2012

Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Chemische Gasphasensynthese von oxidischen Nanopartikeln“ selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den

(Nils Köpper)

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2009 bis Oktober 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung der interessanten Aufgabenstellung, die freundliche Unterstützung und die stetige Gesprächsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Buhl danke ich für Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Mein Dank gilt vor allem den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Arbeitskreises von Prof. Dr. M. Binnewies für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Hierbei möchte ich Dennis Schünemann, Frank Jöge sowie Christoph Hoge und Steffi Sandvoß besonders danken. Auch meinem Hiwi Benjamin Schwanda danke ich für seine freundschaftliche Art und die unkomplizierte Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt auch Marc Krey und Stephen Witte für die gemeinsame Zeit im Büro.

Auch bei meinen Kommilitonen René Frankfurter und Tobias Klande möchte ich für die vielen Gespräche abseits der Wissenschaft bedanken. Ohne Euch wäre das Studium und die Zeit als Doktorand nicht einmal halb so Spaßig und spannend gewesen. René Frankfurter gilt noch weiterer Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Priv.-Doz. Dr. Armin Feldhoff, vom Institut für Physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover, für die TEM-Aufnahmen dieser Dissertation. Auch danke ich Oliver Merka für die Messungen zur katalytischen UV-Aktivität von TiO_2 -I-Nanopartikeln.

Ich danke auch meiner Familie für die stete Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion.

Nicht genug danken kann ich meiner Frau Sarah, die mich immer in den richtigen Momenten motiviert und aufgebaut hat. Auch danke ich Ihr für das Verständnis, dass sie immer wieder aufgebracht hat, auch wenn dies sicher nicht immer einfach war. Ohne Ihren Rückhalt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Außerdem danke ich Ihr für das mehrfache Korrekturlesen dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Die Darstellung von Nanomaterialien ist aufgrund der Vielzahl ihrer neuartigen Eigenschaften in der Forschung und Technik seit langem von großem Interesse. Insbesondere Synthesemethoden die es ermöglichen verschiedene Eigenschaften, wie die Morphologie, Größe, Kristallinität und Größenverteilung von Nanomaterialien genau einzustellen stehen im Fokus der Forschung.

Ziel dieser Arbeit war es das Verfahren der chemischen Gasphasensynthese (CVS) weiter zu entwickeln und auf mit dieser Methode bisher nicht synthetisierte Verbindungen zu übertragen. Das Verfahren der chemischen Gasphasensynthese zeichnet sich durch eine kontinuierliche, lösemittelfreie Synthese hochreiner Nanopartikel aus, was insbesondere in Bezug auf eine wirtschaftliche Anwendung viele Vorteile gegenüber naßchemischen Ansätzen bietet.

In dieser Arbeit wird die Gasphasensynthese verschiedener Metalloxid-Nanopartikel beschrieben. Die Darstellung der Partikel erfolgte durch Umsetzung von geeigneten Vorläuferverbindungen mit Sauerstoff in der Gasphase in einem Heißwandreaktor. Der Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Produktbildung: Temperatur, Verweilzeit, Precursordampfdruck (Dampfdruck der Vorläuferverbindung) und Zusammensetzung der Atmosphäre wurde systematisch untersucht. Hierdurch konnten Nanopartikel von Zirkonium(IV)-dioxid, Zink(II)-oxid, Bismut(III)-oxid mit mittleren Partikelgrößen von unter 10 nm dargestellt werden. Neben diesen binären Metalloxiden konnte durch Verwendung von mehreren Vorläuferverbindungen auch eine Reihe von ternären Phasen, wie Bismutaluminiumoxid ($\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$), mit Yttrium(III)-oxid stabilisiertes Bismutoxid(III)-oxid und Gahnit (ZnAl_2O_4), aus der Gasphase abgeschieden werden. Ferner konnten auch dotierte Metalloxide mit einstellbaren Dotierungsgraden, teilweise auch über die Sättigungsgrenze hinaus, erhalten werden. Durch Verwendung von Metalliodiden als Vorläuferverbindungen konnten mit Iod dotierte Metalloxide erhalten werden.

Darüber hinaus konnte über nahezu alle verwendeten Stoffsysteme ein direkter Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Verweilzeit in der Reaktionszone hergestellt werden. Dadurch konnte die mittlere Partikelgröße zwischen 5 und 100 nm eingestellt werden. Durch Verkürzung der Verweilzeit wurde zusätzlich eine schmalere Partikelgrößenverteilung erhalten.

Stichworte: Gasphasensynthese, Nanopartikel, CVS, YSZ, AZO, ZnO:Al, ZrO₂:Y, Al₂O₃:I, TiO₂:I, Al₄Bi₂O₉, Bi₂O₃.

Abstract

The synthesis of nanomaterials has attracted considerable interest due to their variety of new properties. Especially synthesis methods with the possibility to control the morphology, crystallinity, size and size distribution are in focus of science.

The aim of this thesis was to advance the chemical vapor synthesis process and apply it to synthesize novel compounds with this method.

The process of chemical vapor synthesis is well known for the continuous, solvent free production of very pure nanoparticles, which can be an economical advantage compared to solvent utilizing methods.

This work describes the chemical vapor synthesis of different metal oxides. These metal oxide nanoparticles were prepared by gasphase reaction of a Precursors mixed with oxygen in a hot-wall reactor. The influence of process parameters like, reaction temperature, residence time, vapor pressure of the precursors and the composition of the reactor atmosphere was systematically investigated.

With this process it was possible to synthesize nanoparticles of ZrO_2 , ZnO and Bi_2O_3 with average particle sizes lower than 10 nm. In addition to these binary metal oxides nanoparticles of crystalline ternary phases like $Al_4Bi_2O_9$, YBi_3O_6 and $ZnAl_2O_4$ could be deposited. Furthermore doped metal oxides even above the saturation limit were synthesized. By using the metal iodides as starting materials in the CVS process iodine doped metal oxide particles were produced.

Moreover it was possible to find a direct relationship between the residence time in the hot-wall reactor and the average particle size in all investigated phase systems. By variation of the residence time the particle size could be adjusted between about 5 nm and 100 nm. The particle size distribution was also influenced by the residence time. Decreased residence times in the reaction zone result in narrow particle size distributions.

Keywords: chemical vapor synthesis, nanoparticles, gasphase process, CVS, YSZ, AZO, $ZnO:Al$, $ZrO_2:Y$, $Al_2O_3:I$, $TiO_2:I$, $Al_4Bi_2O_9$, Bi_2O_3 .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
2	Theoretische Grundlagen.....	7
2.1	Nanomaterialien.....	7
2.2	Keimbildung	12
2.2.1	Homogene und heterogene Keimbildung.....	14
2.2.2	Startreaktion der Keimbildung.....	16
2.3	Strömungs- und Verweilzeitverhalten von Reaktoren.....	19
2.3.1	Laminare und turbulente Strömungen	19
2.3.2	Verweilzeitverhalten	22
2.4	Chemical Vapor Synthesis (CVS).....	28
2.5	Analytische Methoden	37
2.5.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie (pXRD).....	38
2.5.2	UV-VIS-Spektroskopie (UV/VIS).....	40
2.5.3	Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM/TEM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDAX)	41
2.5.4	Massenspektrometrie (MS).....	43
2.5.5	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG/DTA)	45
2.5.6	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	46
2.5.7	BET-Oberflächenbestimmung (BET).....	47
2.5.8	Inductively coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).....	48
3	Verwendete Precursorsysteme und allgemeine Durchführung des CVS-Verfahrens.....	49
3.1	Precursorsysteme.....	49
3.1.1	Untersuchung der verwendeten Precursor	52
3.2	Apparaturen und allgemeine Versuchsdurchführung.....	56
4	Partikelsynthese im System Y/Yb/Zr/O	61
4.1	Das Stoffsystem Y/Yb/Zr/O	61
4.2	Durchgeführte Synthese im System Y/Yb/Zr/O	64
4.2.1	Einfluss der Reaktionstemperatur.....	67
4.2.2	Charakterisierung der Produkte.....	69
4.2.3	Einfluss des Sauerstoffanteils.....	74
4.2.4	Charakterisierung der Produkte.....	75

4.2.5	Einfluss der Verweilzeit	76
4.2.6	Charakterisierung der Produkte	78
4.2.7	Dotierung von Zirkonium(IV)-oxid mit Ytterbium(III)-oxid	84
4.2.8	Charakterisierung der Produkte	85
4.3	Kurzzusammenfassung - $ZrO_2:Y/Yb$	87
5	Partikelsynthese im System $Zn/Al/O$	88
5.1	Das Stoffsystem Zn/O	88
5.1.1	Durchgeführte Synthesen im System Zn/O	92
5.1.2	Einfluss der Reaktionstemperatur	93
5.1.3	Charakterisierung der Produkte	94
5.1.4	Einfluss der Verweilzeit	96
5.2	Kurzzusammenfassung - undotiertes ZnO	101
5.3	Das Stoffsystem $Zn/Al/O$	102
5.3.1	Durchgeführte Synthesen im System $Al/Zn/O$	103
5.3.2	Synthesen bei hohen Verweilzeiten	105
5.3.3	Charakterisierung der Produkte	106
5.3.4	Synthesen bei kurzen Verweilzeiten	110
5.3.5	Charakterisierung der Produkte	112
5.3.6	Partikelsynthese im System $Al/Zn/I/O$	117
5.3.7	Durchgeführte Synthesen im System $Al/Zn/I/O$	118
5.3.8	Charakterisierung der Produkte	120
5.4	Kurzzusammenfassung - $ZnO:Al$	123
6	Partikelsynthese im System $Al/Bi/Y/O$	125
6.1	Das Stoffsystem $Al/Bi/Y/O$	125
6.1.1	Durchgeführte Synthesen im System $Al/Bi/O$ bei Verwendung der Halogenide	127
6.1.2	Verwendung der Metallchloride	128
6.1.3	Charakterisierung der Produkte	131
6.1.4	Verwendung der Metalliodide	135
6.1.5	Durchgeführte Synthesen im System $Al/Bi/I/O$	136
6.1.6	Charakterisierung der Produkte	137
6.1.7	Verwendung von metallorganischen Vorläuferverbindungen	145
6.1.8	Charakterisierung der Produkte	146
6.2	Kurzzusammenfassung - $Al/Bi/O$	152
7	Partikelsynthese im System $Al/I/O$	154

7.1	Durchgeführte Synthesen im System Al/I/O	154
7.1.1	Einfluss der Reaktionstemperatur	155
7.1.2	Charakterisierung der Produkte	156
7.1.3	Einfluss der Verweilzeit	160
7.1.4	Charakterisierung der Produkte	161
7.1.5	Calcinierungsverhalten der Produkte	165
7.2	Kurzzusammenfassung - Al ₂ O ₃ :I	166
8	Partikelsynthese im System Ti/I/O	168
8.1	Das Stoffsystem Ti/I/O	168
8.1.1	Durchgeführte Synthesen im Stoffsystem Ti/I/O	169
8.1.2	Einfluss der Verweilzeit und Reaktionstemperatur	169
8.1.3	Charakterisierung der Produkte	170
8.2	Kurzzusammenfassung - TiO ₂ :I	177
9	Zusammenfassung und Ausblick	178
10	Anhang	184
10.1	Literaturverzeichnis	184
10.2	Abkürzungsverzeichnis	195
10.3	Verwendete Chemikalien	198
10.4	Verwendete Analysengeräte	199
10.5	Transportraten und Dampfdrücke	201
10.6	Kennzahlen der verwendeten Reaktoren	202
10.7	Spektren und Analysenergebnisse	212

1 Einleitung

Die Darstellung von Nanomaterialien ist aufgrund ihrer vielen neuartigen Eigenschaften in Forschung und Technik seit langem von großem Interesse. Seit den ersten Publikationen in den 1980ern [1] ist das Interesse an dem Begriff „Nano“ stetig gewachsen, was sich allein aus der massiven Zunahme an Publikationen in diesem Themenbereich ableiten lässt (1990: ≈20, 1995: ≈300, 2000: ≈2100 und 2008: ≈ 16000 Publikationen) [2].

Die Eigenschaften von Nanomaterialien liegen zwischen denen von Atomen bzw. Atomclustern und klassischen makroskopischen Festkörpern. Hieraus ergibt sich ein enormes Potential für oftmals längst bekannte Verbindungen, neue Anwendungsfelder zu erschließen [3,4,5,6]. Neben der reinen Größe ist jedoch auch die Form der Nanomaterialien häufig von entscheidender Bedeutung für deren Eigenschaften, weshalb Synthesemethoden benötigt werden mit denen Eigenschaften wie die Morphologie, Größe, Kristallinität und Größenverteilung passgenau auf die jeweilige Anwendung eingestellt werden können. Folglich ist es aus wirtschaftlicher Sicht von großer Relevanz, neue kostengünstige und flexible Strategien zur Darstellung von Nanomaterialien zu erarbeiten und weiterzuentwickeln.

Diese Arbeit beschränkt sich im weiten Feld der Nanomaterialien und -komposite auf die Untersuchung von Metalloxid-Nanopartikeln. Diese besitzen aufgrund Ihrer Vielzahl an veränderten Eigenschaften (elektronischen- [7], magnetischen- [8], optischen- [9], Oberflächeneffekten [10]) ein breites Feld potentieller Anwendungen [2,11].

Viele Forschergruppen haben gezeigt, dass sich die oben erwähnten Eigenschaften bei Metalloxid- Nanopartikeln in einer naßchemischen Verfahrensweise in vielen Fällen sehr genau einstellen lassen [12,13,14]. Diese Prozesse können jedoch in vielen Fällen nicht kontinuierlich realisiert werden, sondern müssen in einem Batchreaktor mit häufig hohen Verdünnungen im Satzbetrieb durchgeführt werden [15]. Zusätzlich müssen die erstellten Partikel in vielen Fällen in einer Nachbehandlung aufwändig getrocknet und calciniert werden, um die zunächst erhaltenen Rohprodukte in kristalline Verbindungen zu überführen [16]. Der hiermit verbundene hohe Lösungsmittelbedarf dieser Prozesse führt des Weiteren zu einer verstärkten Umweltproblematik und folglich aus wirtschaftlicher Sicht nicht zuletzt zu erhöhten Entsorgungskosten.

Ziel dieser Arbeit war es, die Methode der chemischen Gasphasensynthese (engl. Chemical Vapor Synthesis) weiter zu entwickeln und auf mit diesem Verfahren bisher nicht synthetisierte Verbindungen zu übertragen. Bei der chemischen Gasphasensynthese handelt es sich um ein modifiziertes Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung, welche besser bekannt ist unter der amerikanischen Bezeichnung *Chemical Vapor Deposition*. Die chemische Gasphasensynthese ermöglicht durch homogene Keimbildung die kontinuierliche Produktion von nanokristallinen Pulvern [15].

Zielsetzung der Untersuchung war es, bei einerseits möglichst einfacher und kostengünstiger Prozessführung, andererseits hochgradig größen- und formselektiv Nanopartikel bis in den unteren Nanometerbereich (Durchmesser < 20 nm) zu erstellen. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Partikelsynthese unter atmosphärischen Druck mit kostengünstigen Vorläuferverbindungen in einem Heißwandreaktor zu erzeugen. Hierdurch konnten aufwändige Vakuumsysteme und Energiequellen wie Plasmen oder LASER eingespart werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand dabei der Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Produktbildung: Temperatur, Verweilzeit, Precursordampfdruck (Dampfdruck der Vorläuferverbindung), Zusammensetzung der Atmosphäre und die Abhängigkeit von der verwendeten Vorläuferverbindung.

Hierfür wurden in dieser Arbeit verschiedene Metalloxidverbindungen aus der Gasphase abgeschieden, die von hoher wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Relevanz sind. Zusätzlich sollte gezeigt werden, dass auch dotierte Feststoffe und andere ternäre Phasen direkt aus der Gasphase ohne zusätzliche Calcination gebildet werden können. Bedingt durch die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist die Darstellung von übersättigten und damit metastabilen festen Lösungen ebenfalls von Interesse.

Die dargestellten Produkte können in drei Hauptgruppen unterteilt werden - Festelektrolyte, transparente leitfähige Oxide (engl. Transparent Conductive Oxide - TCO) und Katalysatoren.

In der Gruppe der Festkörperelektrolyte wurden die Sauerstoffionenleiter Bismutoxid, $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$, Yttrium stabilisiertes Bismutoxid der Zusammensetzung Bi_3YO_6 (YSB) und dotiertes Zirkoniumdioxid hergestellt. Bei Sauerstoffionenleitern ist eine starke Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit durch die Verkleinerung der Partikelgröße bekannt [6]. Zusätzlich ist dotiertes Zirkoniumdioxid eine Hochleistungskeramik [17], welche in nanoskaliger Form durch die erhöhte Oberflächenreaktivität deutlich niedrigere Sintertemperaturen benötigt, um feste und dichte Keramiken zu erstellen [18]. Die Gruppe der BiMO ($\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) besitzt durch ihre hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit bei relativ niedrigen Temperaturen [19] ein enormes Potential zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Festelektrolytbrennstoffzellen.

Im Bereich der transparent leitfähigen Oxide wird zurzeit hauptsächlich Indium-Zinn-Oxid (engl. Indium Tin Oxide - ITO) verwendet, welches die gestellten Anforderungen an Leitfähigkeit und Transparenz vollständig erfüllt. Die Anwendungsgebiete von TCOs liegen insbesondere in den wachsenden Märkten neuer Technologien wie Flüssigkristallbildschirmen, Touchscreens, Leuchtdioden und Solarzellen [20]. Der gesteigerte Bedarf an Indium kann durch die begrenzten Indium-Vorkommen auf der Erde in Zukunft nicht vollständig gedeckt werden [21], weshalb nach Alternativmaterialien gesucht wird. Zu den möglichen Ersatzmaterialien gehört Aluminium dotiertes Zinkoxid (AZO), welches in dieser Arbeit aus der Gasphase abgeschieden wird. Die bisher niedrigere spez. Leitfähigkeit von AZO gegenüber ITO [22,23] könnte durch die Darstellung in Form von Nanopartikeln verbessert werden.

Zur Gruppe der Katalysatorverbindungen gehören Titan(IV)-oxid und Aluminium(III)-oxid, welche beide für ihre hohe katalytische Aktivität bekannt sind [24,25]. Bei der Darstellung von Bismutaluminiumoxid ist während der Untersuchung aufgefallen, dass bei Verwendung von iodhaltigen Vorläuferverbindungen ein Teil des eingesetzten Iods thermisch sehr stabil in den Produkten gebunden wird. Dieser unerwartete Effekt könnte die katalytische Aktivität der genannten Verbindungen noch steigern [26], weshalb in diesem Zusammenhang weitergehende Untersuchungen durchgeführt wurden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe dieser Arbeit zur Darstellung von nanoskaligen Partikeln behandelt. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf die Synthese aus der Gasphase gelegt. Ferner werden die wichtigsten analytischen Methoden dieser Arbeit kurz erläutert.

2.1 Nanomaterialien

Die Nanotechnologie beschäftigt sich mit Materialien deren Durchmesser im Nanometerbereich ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) liegen. Es existiert hingegen keine allgemeingültige Definition von Nanomaterialien, häufig werden jedoch Partikel als Nanomaterialien bezeichnet, die in mindestens einer Dimension Ausmaße zwischen 1 und 100 nm besitzen [27]. Es kann sich folglich um dünne Schichten, nadelförmige oder sphärische Partikel handeln. Makroskopische Stoffe mit einer Größe von mehr als $1 \mu\text{m}$ werden im Weiteren als Bulkmaterialien bezeichnet. Nanoskalige Stoffe liegen von Ihrer Größenordnung und ihrem Verhalten zwischen Molekülen und Bulkmaterialien. Daher werden Ihre Eigenschaften nicht nur von den Gesetzen der klassischen Physik bestimmt sondern es müssen auch quantenphysikalische Betrachtungen einbezogen werden, wie es auch bei Molekülen der Fall ist.

Diese signifikanten Unterschiede gegenüber Bulkmaterialien begründen auch das große Interesse an der Erforschung von Methoden zur Darstellung von Nanomaterialien [11].

Zunächst einmal soll geklärt werden, worin die signifikanten Unterschiede in den Eigenschaften und deren Ursachen zwischen Nanoteilchen und Bulkmaterialien liegen. Die einfachste Differenzierung zwischen Bulk- und Nanomaterialien bezieht sich auf die vergrößerte Oberfläche von Nanomaterialien. Dieses kann an Hand eines Würfels veranschaulicht werden. Ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm besitzt eine Oberfläche von 6 cm^2 . Wenn man sich diesen Kubus aus vielen kleineren Würfeln der Kantenlänge $1 \mu\text{m}$ zusammengesetzt vorstellt, besitzen diese eine Gesamtoberfläche von $6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$. Bei einer Kantenlänge von 1 nm ergibt sich sogar eine Oberfläche von $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2$. Hierdurch verändert sich nicht nur die Gesamtoberfläche, sondern auch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. So liegen beispielsweise bei einem Nanopartikel mit einem Durchmesser von 10 nm ca. 20 % der Atome an der Oberfläche, während es bei einem Partikel mit einem Durchmesser von einem nm ca. 90 % sind [2]. Oberflächenflächenatome besitzen weniger Bindungspartner als innere Atome und befinden sich aus diesem Grund in einem energetisch erhöhten Zustand [2], der zu einer deutlich erhöhten Reaktivität führt. Viele makroskopische Eigenschaften von Nanomaterialien

sind daher durch ihre Oberfläche bestimmt. So ist eine erhöhte Neigung zur Bildung von Agglomeraten typisch für Nanopartikel [28]. Auch besitzen Nanopartikel verbesserte Sinterereigenschaften, die beispielsweise zur Darstellung von dichten Keramiken unterhalb ihrer Schmelztemperaturen genutzt werden können [18].

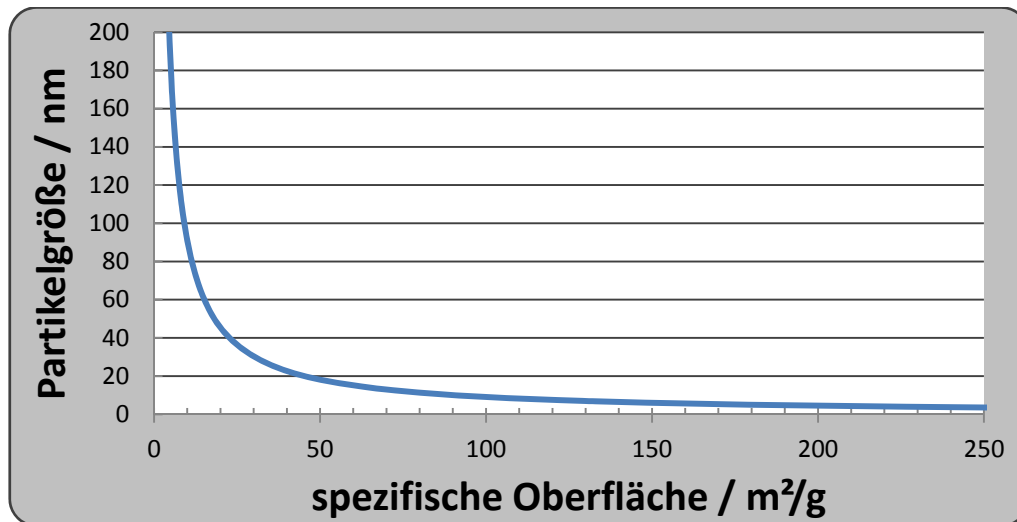


Abbildung 2-1: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Partikelgröße.

Das Verhältnis von Partikelgröße zur spezifischen Oberfläche von sphärischen Nanomaterialien ist in Abbildung 2-1 gezeigt. Es kann beobachtet werden, dass sich die Oberfläche exponentiell mit abnehmendem Partikeldurchmesser erhöht. Im Allgemeinen nimmt die Reaktivität der Nanomaterialien mit steigender Oberfläche zu, sodass die Eigenschaften von Nanomaterialien - wie der Schmelzpunkt - direkt über die Partikelgröße gesteuert werden können (s. Abbildung 2-2).

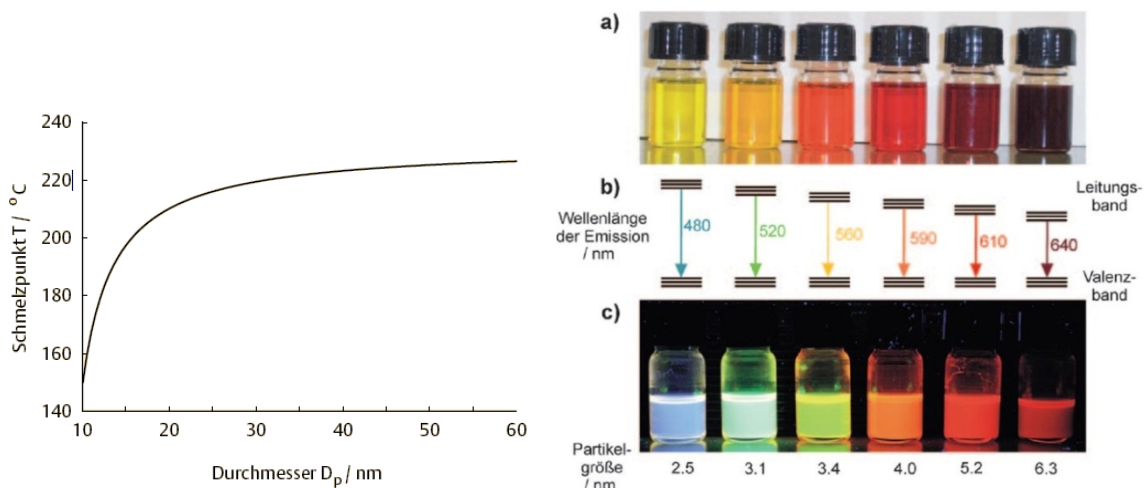


Abbildung 2-2: Änderung des Schmelzverhaltens von Zinn-Nanopartikeln in Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser (links) [2]. Einstellung der Fluoreszenzfarbe von Cadmiumselenid-Nanopartikeln durch Variation der Partikelgröße [2,29].

Im Prinzip können alle Effekte, die an der Grenzfläche von Stoffen stattfinden, durch Erhöhung der Oberfläche beeinflusst werden. Demnach nehmen auch die heterogene katalytische Aktivität [1] und das Adsorptionsvermögen [2] bei Nanomaterialien zu.

Elektrische und magnetische Eigenschaften

Neben den Eigenschaften, die über die Oberflächen bestimmt werden, können sich auch die elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften von Nanomaterialien verändern. In einem Nanopartikel sind im Vergleich zu Bulkmaterial nur wenige Atome agglomeriert, wodurch sich die Elektronenzahl deutlich verkleinert. Hierdurch vergrößert sich der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus und man kann nicht mehr von einem quasi kontinuierlichen Zustand eines Festkörpers sprechen, sondern muss wieder zu diskreten Energiezuständen übergehen [12,30]. Dieser, auch als Volumeneffekt bezeichnete Übergang vom Atom bis zum Bulkmaterial, ist in Abbildung 2-3 gezeigt.

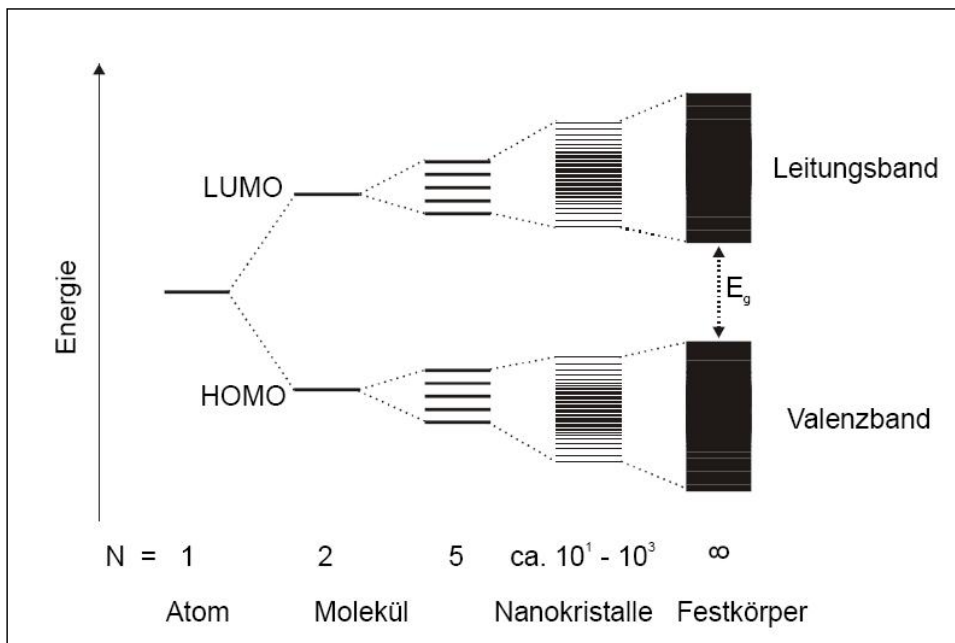


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Energieniveaus beim Übergang vom Atom zum kontinuierlichen Festkörper [12].

Durch geschickte Anpassung der Bandlücke lassen sich neuartige Effekte bei Nanopartikeln beobachten, so kann beispielsweise die Fluoreszenzfarbe von Cadmiumselenid allein durch eine Änderung der Größe von blau, über grün, nach gelb und schließlich nach rot verändert werden. Dazu muss jedoch die Partikelgröße exakt zwischen 2 nm (blau) und 8 nm (rot) eingestellt werden (s. Abbildung 2-2), weshalb eine größenselektive Darstellungsmethode hier der Schlüssel zum Erfolg ist. Diese Art von Nanopartikeln wird aufgrund gequantelter Energieniveaus auch als „Quantum-Dots“ bezeichnet.

Für die genaue Einstellung von elektronischen und optischen Eigenschaften muss folglich neben der Verkleinerung der Materialien auch die Größenverteilung beachtet werden. Auch die elektrischen Eigenschaften von Metallen können durch die Größe verändert werden, sodass diese bei sehr geringen Teilchengrößen zu Isolatoren werden [7].

Mögliche Anwendungen

Aus diesen vielen Änderungen der Eigenschaften von Nanomaterialien ergibt sich eine Vielzahl von potenziellen Anwendungen. Das Spektrum reicht hier von Alltagsanwendungen, wie Füllstoffen in Polymeren (Ruße, Kieselsäuren) [31], zu Sonnencremes [32] (Halbleiter wie Zinkoxid oder Titandioxid) bis zu Spezialgebieten, wie Quanten-Computern [33] oder medizinischen Anwendungen [34]. Insbesondere die Materialwissenschaft verspricht sich verbesserte Eigenschaften von nanokristallinen Keramiken und Metallen, wie verbesserte Festigkeits- und Härtewerte [17].

Neben diesen positiven Eigenschaften von Nanomaterialien dürfen die Hinweise auf eine gesundheitliche Gefahr ausgehend von Nanomaterialien nicht missachtet werden. Viele

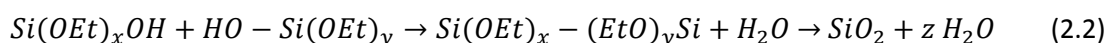
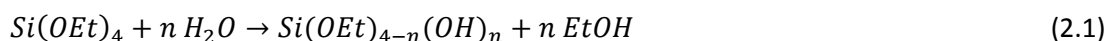
Abwehrmechanismen des menschlichen Organismus, wie die Blut-Hirnschranke oder die Sedimentation von Partikeln im Nasen- und Rachenbereich funktionieren bei Nanopartikeln nicht oder deutlich schlechter. Feine Aerosole von Nanopartikeln sind daher lungengängig und können dort durch Ihre erhöhte Reaktivität Gewebeschäden verursachen [27]. Auch ein Übergang in den Blutkreislauf ist möglich, wo diese aufgrund ihrer geringen Größe die Blut-Hirnschranke passieren können, was zu ungewollten Komplikationen führen kann. Das Gefährdungspotenzial ist aber immer noch abhängig von der chemischen Zusammensetzung und Geometrie der Stoffe und muss im Einzelfall durch Studien geklärt werden. So wird das nadelförmige Silicat - Asbest - durch seine Morphologie krebserregend, wogegen feine Steinsalz-Aerosole als gesundheitsförderlich gelten [35,27,11].

Darstellung von Nanopartikeln

Es existieren zwei mögliche Strategien zur Darstellung von Nanomaterialien. Entweder die Verkleinerung von größerem Material, welches auch als „Top-Down-Methode“ bezeichnet wird, oder der „Bottom-Up-Ansatz“, bei dem die Darstellung von nanoskaligem Material aus kleineren Bausteinen erfolgt.

In technischen Mahlprozessen sind derzeit keine Partikelgrößen unterhalb der μm -Skala erreichbar [36,37]. Im Labormaßstab kann die Zerkleinerung von makroskopischen Feststoffen oder Kristallen zu Nanomaterialien jedoch in Kugel- bzw. Planetenmühlen erreicht werden [38]. Hierbei wird das Mahlgut mit Kugeln meistens aus harten Keramiken wie Korund, Zirkoniumdioxid oder metallischen Werkstoffen wie Stahl und Wolfram in eine zylindrische Mahlkammer gegeben. Diese besteht häufig aus dem gleichen Material wie die Mahlkugeln. Das Ausgangsmaterial wird anschließend durch hochfrequente Schüttelbewegungen zerkleinert. Durch diese Methode ist die Erzeugung nanokristalliner Materialien möglich, wobei die gewonnenen Produkte vorwiegend stark aggregiert vorliegen [13]. Aber auch die Halbleiter-Industrie kann durch Ätzverfahren mittlerweile Strukturen im Nanometerbereich aus mikrokristallinen Feststoffen erzeugen [27].

Für den „Bottom-Up-Ansatz“ aus kleineren Bausteinen existieren diverse mögliche Ansätze. Vielfach genutzt werden naßchemische Methoden wie Sol-Gel-Prozesse [28,13,39,40,41], oder kontrollierte Fällungsreaktionen [42,43]. Diese sollen stellvertretend an einem der bekanntesten Sol-Gel-Prozesse, der Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS), erläutert werden [44]. Aus dem Alkoholat bilden sich im ersten Schritt durch Hydrolyse in Wasser oder Alkohol lösliche Hydrate. Durch erste Kondensationsschritte der gebildeten Monomere bildet sich ein Sol, welches durch Alterung zu einem Gel weiterreagiert.



Dieses nasse Gel kann anschließend getrocknet werden, um Mikro- und Mesoporöse Silicate zu erhalten. Durch Anhalten der Reaktion im Sol-Zustand können gezielt Nanopartikel erhalten werden, die durch Einstellung der Reaktionsparameter wie Temperatur und Zeit auch in ihrer Größe variiert werden können. Dieses Verfahren wird beispielsweise großtechnisch zur Darstellung von Kieselsäuren angewendet [45].

Auch die Darstellung von Nanomaterialien durch Gasphasenprozesse wird großtechnisch beispielsweise im Furnace-Verfahren zur Darstellung von Rußen [46], oder bei der Produktion von pyrogenen Kieselsäuren und Titandioxid-Partikeln genutzt [47]. Die Triebkraft aller Gasphasenprozesse ist die Bildung eines übersättigten Gases. Dieses wird entweder durch eine rapide Unterkühlung oder stetige chemische Produktsynthese aus einem Precursorgas erzeugt. Die wichtigsten Gasphasenprozesse werden im folgenden Kapitel 2.2. genauer beschrieben. Für beide Ansätze ist eine genaue Kenntnis über die Vorgänge bei der Keimbildung und dem Keimwachstum hilfreich.

2.2 Keimbildung

Zur Darstellung von Nanopartikeln müssen die nach der Reaktion der Vorläuferverbindungen gebildeten Intermediate oder Produkte vom gasförmigen in den festen Zustand übergehen. Hierzu muss es zunächst zur Ausbildung von Kristallkeimen kommen, welche im Folgenden zu Nanopartikeln weiterwachsen. Für die Darstellung nanoskaliger Produkte ist es wichtig, die Grundmechanismen der Keimbildung zu verstehen. Durch dieses Verständnis ist es dann möglich, die Parameter der Reaktion soweit anzupassen, dass die gewünschten Produkte erhalten werden. Die klassische Nukleationstheorie wurde für Lösungen entwickelt, die grundsätzliche Theorie sollte sich aber auch auf die Gasphase übertragen lassen, da die zugrundeliegenden Vorgänge des Phasenübergangs auch beim Übergang von gasförmig zu fest bestehen bleiben.

Eine erste Betrachtung der Keimbildung erscheint recht einfach, da der Aggregatzustand eines Stoffes durch sein Phasendiagramm gegeben sein sollte. Folglich sollte ein Stoff sich bei der Überschreitung der Gleichgewichtskurve im Zustandsdiagramm durch Änderung der Zustandsvariablen Temperatur, Druck oder Zusammensetzung unmittelbar und vollständig in die neue thermodynamisch stabilere Phase umwandeln. Diese ideale Phasenumwandlung findet jedoch in realen Systemen nicht immer statt. Beispielsweise, wenn eine Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt abgekühlt wird, oder eine übersättigte Lösung eines Salzes erstellt wird, beobachtet man in beiden Fällen einen metastabilen Übergangsbereich, in dem es nicht zur spontanen Keimbildung kommt, falls keine Verunreinigungen oder anders geartete Störungen vorliegen. Erst bei noch stärkerer Abkühlung bzw. Übersättigung kommt es zur spontanen Keimbildung. Dieser metastabile Übergangsbereich der Keimbildung wird auch nach seinen

Entdeckern, Ostwald-Miers-Bereich genannt [48,49], und ist in Abbildung 2-4 als Funktion der Konzentration und Temperatur gezeigt.

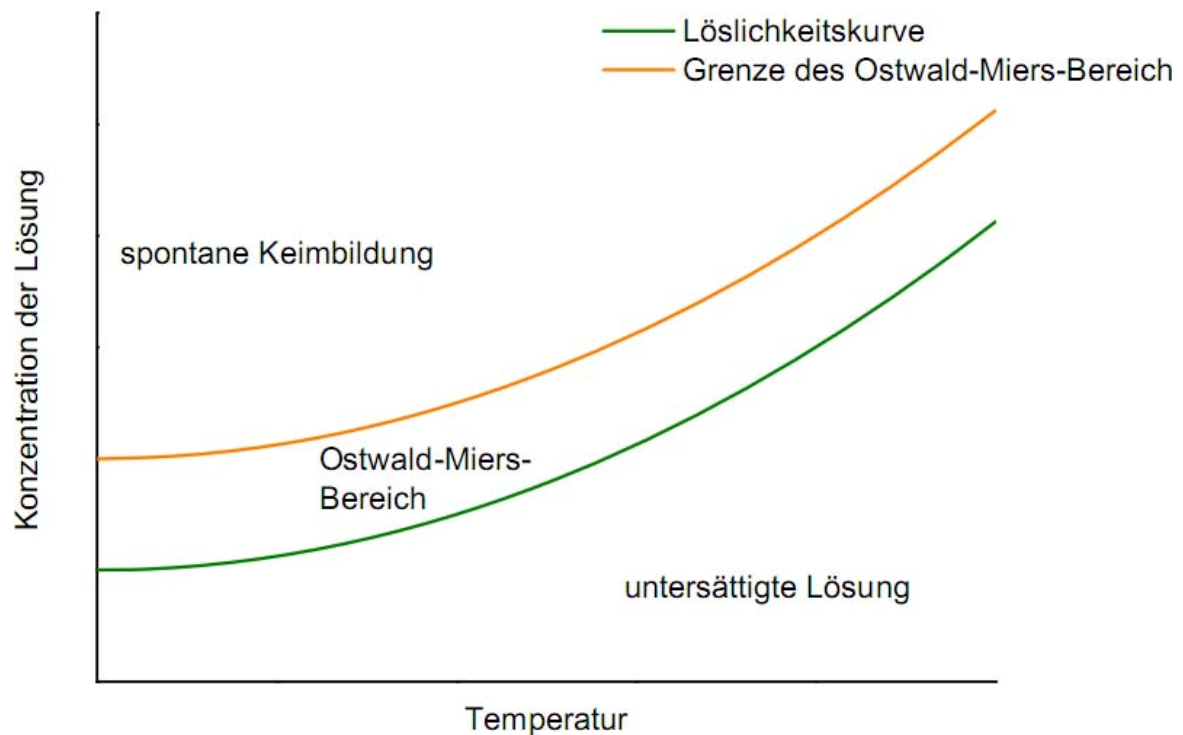


Abbildung 2-4: Schematisches Löslichkeitsdiagramm in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur mit eingezeichnetem Ostwald-Miers-Bereich [50].

Innerhalb des Ostwald-Miers-Bereiches kommt es nicht zur spontanen Ausbildung von neuen Kristallkeimen, aber schon vorhandene Keime können weiter wachsen. Dieses Phänomen spielt besonders in der Kristallzucht eine entscheidende Rolle. Für die Darstellung von nanoskaligem Material ist der Ostwald-Miers-Bereich jedoch ungeeignet, da dieser das Wachstum weniger Kristallite fördert und dadurch zur Ausbildung von größeren Kristallen führt.

Zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge im Ostwald-Miers-Bereich kann als Modell übersättigter Wasserdampf betrachtet werden. Zur Keimbildung ist es nötig, dass sich mehrere Wassermoleküle zusammenlagern. Der gebildete winzige Wassertropfen besitzt eine sehr große Grenzfläche, die zu einem erhöhten Dampfdruck führt. Der Tropfen verdunstet schneller als er wächst und verdunstet wieder. Es existieren zwei Möglichkeiten wie es dennoch zur Bildung von stabilen Keimen kommt. Erstens bilden sich Tropfen, die groß genug sind, um stabil zu sein, was auch als spontane Keimbildung bzw. homogene Keimbildung bezeichnet wird. Zweitens können sich die Wassermoleküle an Fremdstoffe anlagern, die als Kondensationskeime dienen, welches auch als heterogene Keimbildung bezeichnet wird [51].

2.2.1 Homogene und heterogene Keimbildung

Zur homogenen Keimbildung kommt es wie oben beschrieben erst, wenn sich das System oberhalb des Ostwald-Miers-Bereichs befindet. Grundsätzlich ist die spontane Bildung eines Keimes aus einer homogenen Lösung mit einer Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie verknüpft. Diese wird als freie Keimbildungsenthalpie bezeichnet und setzt sich additiv aus drei Termen zusammen. Der erste Term wird durch die Enthalpieänderung der an dem Phasenübergang beteiligten Teilchen hervorgerufen und wird als ΔG_n bezeichnet. Dieser Term ist aufgrund des Überganges in die thermodynamisch stabile Phase negativ. Bedingt durch die Bildung eines Keimes wird jedoch eine neue Phasengrenze geschaffen, welche die Aufbringung der Grenzflächenenthalpie ΔG_γ erfordert und folglich einen positiven Wert annimmt. Der dritte Term ΔG_E ist aus elastischen Kräften zusammengesetzt, die während seiner Bildung auf den Keim einwirken. Dieser positive Term ist bei der Keimbildung aus einem Fluid meistens vernachlässigbar klein, spielt aber bei der Kristallisation von Gläsern eine Rolle. Damit ergibt sich die freie Keimbildungsenthalpie zu Gleichung 2.3.

$$\Delta G_K = \Delta G_n + \Delta G_\gamma + \Delta G_E \quad (2.3)$$

Der erste Term ΔG_n ist abhängig von der Stoffmenge n_K der keimbildenden Teilchen; unter der Annahme eines kugelartigen Habitus folgt:

$$\Delta G_n = \alpha_1 n_K = \alpha_2 r^3 \quad (2.4)$$

Die freie Grenzflächenenthalpie ΔG_γ ist proportional zu seiner Fläche, die unter Verwendung der des Keimradius r_K angenähert werden kann. Zusätzlich ist auch die die Oberflächenspannung γ des Keimes zu berücksichtigen. Die freie Grenzflächenenthalpie des Keimes berechnet sich dann zu

$$\Delta G_\gamma = \alpha_3 \gamma \cdot n_K^{2/3} = \alpha_4 \gamma \cdot r_K^2 \quad (2.5)$$

Durch Addition der linear abfallenden freien Phasenübergangsenthalpie ΔG_n mit der abflachenden freien Grenzflächenenthalpie ΔG_γ ergibt sich der in Abbildung 2-5 gezeigte Kurvenverlauf. Die freie Keimbildungsenthalpie nimmt mit steigender Keimgröße zu bis sie ein Maximum durchläuft, welche auch als kritische Keimgröße n_K^* bezeichnet wird. Im Folgenden nimmt die freie Keimbildungsenthalpie immer weiter ab.

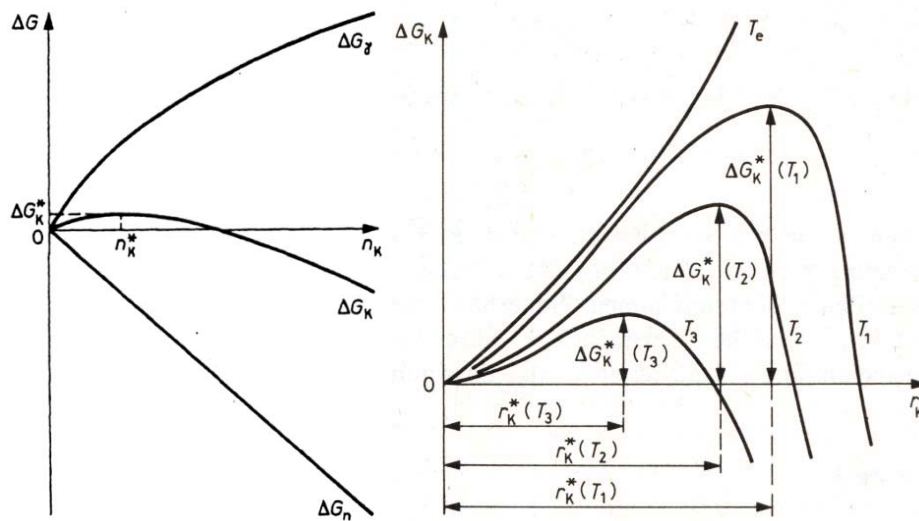


Abbildung 2-5: Beiträge zur freien Keimbildungstemperatur in Abhängigkeit von der Keimgröße (links) und die Keimbildungsarbeit in Abhängigkeit vom Keimradius und der Temperatur (rechts). Hierbei gilt für die Temperaturen $T_e > T_1 > T_2 > T_3$ [50].

Die zur kritischen Keimbildung zugehörige freie Keimbildungsenthalpie wird als Keimbildungsarbeit ΔG_K^* definiert. Sie kann auch als eine Art Aktivierungsenergie der Keimbildung betrachtet werden. Bis zur kritischen Keimgröße befindet sich der Keim in einem thermodynamisch instabilen Zustand, der den Zerfall des Keims begünstigt. Mit Erreichen der kritischen Keimgröße befindet sich der Keim in einem Gleichgewichtszustand und weder das Wachstum noch der Zerfall sind begünstigt. Erst die Überschreitung der kritischen Keimbildungsarbeit geht mit einer Verringerung der freien Enthalpie einher. Der Zerfall wird dabei mit zunehmender Größe aus thermodynamischer Sicht stabiler. Die Keimbildungsarbeit ist natürlich auch stark von der Temperatur des Systems abhängig und wird mit sinkender Temperatur kleiner. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 2-5 gezeigt, wobei T_e der Schmelztemperatur des Stoffes entspricht. Hierbei existiert kein Maximum für die Keimbildungsarbeit und es kommt somit auch nicht zur Bildung von thermodynamisch stabilen Keimen. Dadurch wird auch deutlich, dass sich im Ostwald-Miers-Bereich durch zu geringe Stoffmengen nur instabile Keime bilden, gleichwohl ist die Anlagerung an bereits vorhandenen stabilen Keimen bevorzugt.

Zusätzlich ist noch die von Tammann ermittelte Keimbildungsrate J für den Keimbildungsprozess bedeutend [52]. Sie gibt die Anzahl an wachstumsfähigen Keimen in einem bestimmten Volumen pro Zeit an. Die stationäre Keimbildungsrate kann durch einen Arrhenius ähnlichen Ansatz in Gleichung 2.6 beschrieben werden.

$$J = A e^{\frac{-\Delta G_K^*}{kT}} \quad (2.6)$$

Der Faktor A wird mithilfe der kinetischen Keimbildungstheorie hergeleitet. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeiten für die Anlagerung und Abtrennung einzelner Atome oder Moleküle an

einem Subkeim. Der Faktor A ist abhängig von der Konzentration und Temperatur, da beides die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß zwischen Keim und Atomen bzw. Molekül beeinflusst. Diese ist natürlich abhängig von der Größe des Keims und bis zur kritischen Keimgröße ist die Abtrennung und damit auch die Auflösung des Keimes bevorzugt. Bei größeren Keimen als es der kritischen Keimgröße entspricht, wird nicht mehr von Subkeimen gesprochen und die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung ist höher als die Abtrennung von Atomen bzw. Molekülen.

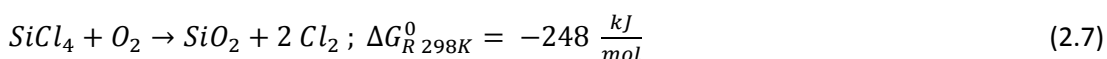
Die heterogene Keimbildung wird in dieser Arbeit nicht verwendet, basiert aber auf ähnlichen Annahmen wie die homogene Keimbildung. Zusätzlich wird sie noch von der Adsorption an einem Substrat, der Keim-Substrat-Grenzflächenspannung und geometrischen Faktoren, beeinflusst. Hierdurch wird die kritische Keimbildungsarbeit ΔG_K^* herabgesetzt und die Bildung von Keimen kann bei niedrigeren Temperaturen und Konzentrationen stattfinden.

Zur Darstellung von Nanopartikeln sollte das System folglich schlagartig in einen Zustand oberhalb der Überlöslichkeitskurve gebracht werden. Hierdurch wird die sofortige Bildung vieler wachstumsfähiger Keime bevorzugt. Diese sollten im Anschluss für eine definierte Zeit wachsen, um im Folgenden das System in einen Zustand unterhalb des Ostwald-Miers-Bereichs zu überführen. Beides kann entweder durch schlagartige Temperaturänderungen oder Variation der Konzentration erreicht werden.

2.2.2 Startreaktion der Keimbildung

Neben der eigentlichen, eher physikalischen Keimbildung stellt sich noch eine zweite Frage: Welche chemischen Reaktionen finden im verwendeten Reaktor statt? Diese Frage ist noch nicht vollständig geklärt und ist von Stoffsystem zu Stoffsystem unterschiedlich zu beantworten. Insbesondere bei metallorganischen Verbindungen werden sich die Reaktionsschritte, je nachdem welcher organische Ligand verwendet wird, stark unterscheiden. Daher soll in diesem Abschnitt die Reaktion von Metallhalogeniden mit Sauerstoff näher erläutert werden, um ein tieferes Verständnis für die komplexen chemischen Vorgänge und Übergangszustände zu erlangen.

Hierbei ist die Reaktion von SiCl_4 mit O_2 sicherlich eines der am besten untersuchten Systeme. Selbst wenn diese Reaktion noch nicht vollständig verstanden ist, gibt es in der Literatur einige Beiträge die sich mit den Intermediaten theoretisch und praktisch beschäftigen und so zu einem besseren Verständnis der Reaktion führen. Die grundsätzliche Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff führt zu den Endprodukten SiO_2 und Cl_2 und ist thermodynamisch stark bevorzugt ($\Delta G_{R, 298K}^0 = -248 \text{ kJ/mol}$).



Dennoch findet bei Raumtemperatur ohne Anwesenheit von Wasser keine Reaktion zwischen SiCl_4 und O_2 statt. Es scheint also eine Aktivierungsenergie für diese Reaktion nötig zu sein, die in der Bildung von energiereichen Intermediaten begründet liegt. Die Reaktion wurde aus diesem Grunde von BINNEWIES und JUG et al. durch ab initio Berechnungen näher untersucht und auch praktisch durchgeführt [53,54]. Dazu wurde ein mit SiCl_4 beladener Sauerstoffstrom durch ein 30 cm langes beheiztes Rohr geleitet. Hierbei konnte erst bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C eine merkliche Reaktion festgestellt werden. Zwischen 800 und 1000 °C wurden die aufgefangen Produkte näher untersucht und es wurde nicht das erwartete Siliciumdioxid gefunden, sondern eine Mischung aus verschiedenen Chlorsiloxanen der Form $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$. Diese Verbindungen können als Intermediate der Gesamtreaktion gesehen werden. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C kommt es dann tatsächlich zur Bildung der Endprodukte Chlor und Siliciumdioxid, ohne dass nennenswerte Mengen an Nebenprodukten erhalten werden. Für den ersten Reaktionsschritt nehmen POWERS und FRENCH et al. eine radikalische Reaktion an [55,56].

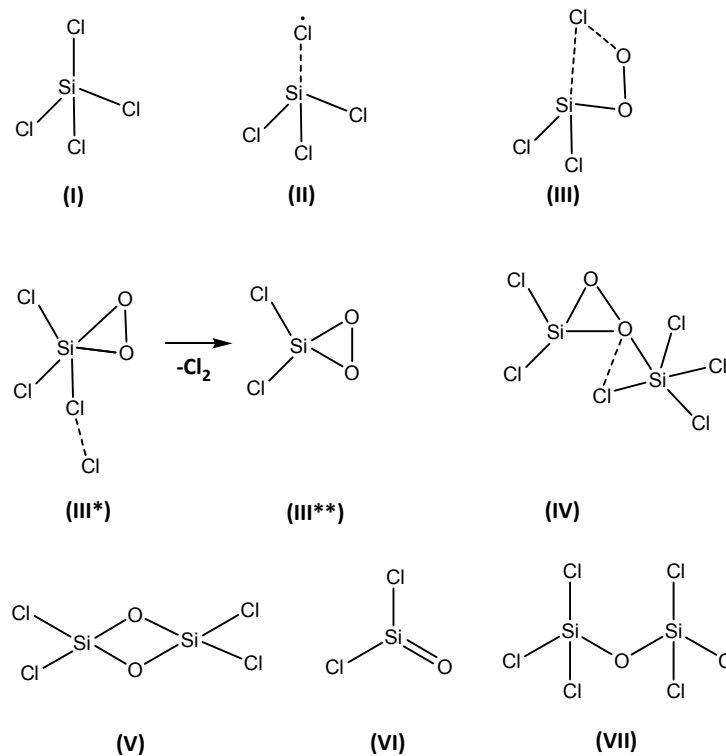


Abbildung 2-6: Mögliche Intermediate bei der Reaktion von SiCl_4 mit O_2 nach BINNEWIES und JUG et al. [53].

Vermutlich kommt es zur homolytischen Spaltung einer Silicium-Chlor-Bindung, wobei im Anschluss das SiCl_3 -Radikal (II) (s. Abbildung 2-6) mit dem Diradikal Sauerstoff zu $\text{SiCl}_3\text{OO}(\text{Cl}\cdot)$ (III) reagiert. Dieses kann unter Abspaltung von Cl_2 mit SiCl_4 (I) reagieren. Unter Bildung von $\text{Cl}_2\text{SiO}(\text{OCl})\text{SiCl}_3$ (IV) als Intermediat bildet sich schließlich $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ (V) [53]. Dieser Weg wurde durch theoretische Berechnungen von JUG et al. nahegelegt, wobei auch weitere Intermediate diskutiert und als möglich erachtet wurden. Anschließend kommt es durch Spaltung von

Verbindung (V) zur Bildung von Silaphosgen (VI), welches laut den Autoren zwischen 1100 K und 1700 K laut thermodynamischen Berechnungen entstehen kann [54]. Dieses sehr reaktive Intermediat kann im Folgenden mit SiCl_4 (I) zu Si_2OCl_6 (VII) weiterreagieren. Die Verbindung (VII) kann wiederum mit Silaphosgen (VIII) unter Kettenwachstum reagieren und so immer längere Chlorsiloxan Ketten bilden. Unter Abspaltung von SiCl_4 bilden sich im Folgenden sauerstoffreichere Chlorsiloxane. Durch den weiteren Kettenaufbau und Chlorabbau bilden sich im späteren Verlauf der Reaktion Ringe, Oligocyclen, Siloxan-Netzwerke, und schließlich SiO_2 -Festkörper [57].

Der exakte Reaktionsweg von SiCl_4 über Chlorsiloxane zu SiO_2 kann nicht direkt auf andere Metallhalogenide übertragen werden. Jedoch könnten die Startreaktionen ähnlich verlaufen, weil auch in anderen Systemen eine kinetische Hemmung beobachtet werden kann. Beispielweise erscheint eine homolytische Spaltung der M-X-Bindung und die damit verbundene Bildung eines MX_x -Radikals sehr wahrscheinlich. Einen Hinweis hierauf erhält man durch den Vergleich verschiedener Aluminiumhalogenide. Aus thermodynamischer Sicht sollten AlCl_3 , AlBr_3 und AlI_3 bei Raumtemperatur mit Sauerstoff zu Aluminium(III)-oxid und Chlor reagieren. Diese Reaktion kann jedoch bei allen genannten Verbindungen nicht festgestellt werden. In Vorversuchen konnte Aluminiumchlorid erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden, während Aluminiumiodid schon bei 500 °C mit Sauerstoff reagiert (Verwendete Reaktionsparameter: $\tau = 3,8$ s; $\text{Re} = 25$).

Tabelle 2-1: Vergleich der Bindungslängen von AlCl_3 , AlBr_3 und AlI_3 [58]

Atombindung	Bindungslänge [Å]
Al-Cl bei 400 °C	2,05
Al-Br bei 330 °C	2,21
Al-I bei 300 °C	2,45

Die Neigung zur Reaktion steigt folglich mit der Ordnungszahl des Halogens an. Die kinetische Hemmschwelle lässt sich vermutlich durch die homolytische Spaltung des Halogens und der damit verbundenen Bildung eines AlX_2 -Radikals als Intermediat deuten. Dieses wäre analog zum SiX_3 -Radikal und würde sich mit steigender Ordnungszahl des Halogens leichter bilden, da in dieser Reihenfolge die Bindungslängen zunehmen und damit auch die Bindungsenergie der Al-X Bindung abnimmt (s. Tabelle 2-1).

2.3 Strömungs- und Verweilzeitverhalten von Reaktoren

Für ein besseres Verständnis der physikalischen Vorgänge in einem CVS-Verfahren sollten die theoretischen Grundlagen der Reaktortechnik genauer betrachtet werden. Dieser Abschnitt soll keinesfalls vollständig die Reaktortechnik beleuchten, sondern vielmehr dazu dienen, die Vorgänge in dem experimentell verwendeten Reaktor besser zu verstehen. Für tiefere Einblicke in die Strömungs- und Verfahrenstechnik muss die gängige Fachliteratur genutzt werden [59,60,61,62]. Grundsätzlich soll zunächst das Strömungsverhalten von Strömungsrohren behandelt werden um anhand dessen das Verweilzeitverhalten von idealen und realen Reaktoren zu erläutern. Hierbei wird das gesamte Kapitel auf ein allgemeines Newton'sches Fluid bezogen, wobei es sich bei einem Fluid um ein Gas oder eine Flüssigkeit handeln kann. Das Strömungsverhalten und die Vorhersage der Verweilzeit eines Reaktors haben einen direkten Einfluss auf die Reaktionszeit und somit auf die Keimbildung und das Keimwachstum.

2.3.1 Laminare und turbulente Strömungen

Die denkbar einfachste Form von Strömung ist die sogenannte Pfropfenströmung. Hierbei geht man davon aus, dass auf das Fluid keine Scher- bzw. Schubkräfte wirken und es sich deshalb in Schichten ohne axiale Vermischung durch ein Rohr bewegt. Des Weiteren befindet sich das System in einem stationären Zustand. Aus diesen Überlegungen bildet sich das in Abbildung 2-7 gezeigte Strömungsprofil aus, woraus ersichtlich wird, dass alle Fluidteilchen, die gleichzeitig in den Reaktor eintreten, diesen nach der Zeit t wieder verlassen.

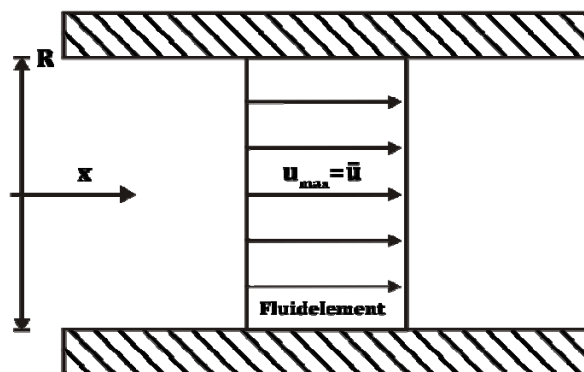


Abbildung 2-7: Strömungsrohr mit idealer Pfropfenströmung.

Die oben getroffenen Annahmen sind stark vereinfacht und führen zu einem idealisierten Strömungsprofil, welches mit der Realität nur wenig gemein hat. Daher wird im Folgenden zunächst eine laminare Strömung berechnet, um auf dieser Grundlage noch kompliziertere Strömungen abschätzen zu können.

Eine laminare Strömung durch ein glattes Rohr mit einem Newton'schen Fluid kann durch die Gleichung von Hagen-Poiseuille (2.16.) beschrieben werden.

Um die Strömungsgeschwindigkeit einer laminaren Rohrströmung zu berechnen, müssen jedoch einige Vereinfachungen angenommen werden.

- Es findet keine axiale Vermischung des Fluids statt.
- Das Fluid bewegt sich auf parallelen Schichten in x-Richtung durch das betrachtete Rohr.
- Die Strömung befindet sich in einem stationären Zustand, es findet keine zeitliche Änderung der Geschwindigkeit statt. Ferner befinden sich die Druckkräfte und Reibungskräfte im Gleichgewicht.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitsprofils wird der Impulssatz auf einen Fluidzylinder, wie er in Abbildung 2-8 zu sehen ist, angewendet.

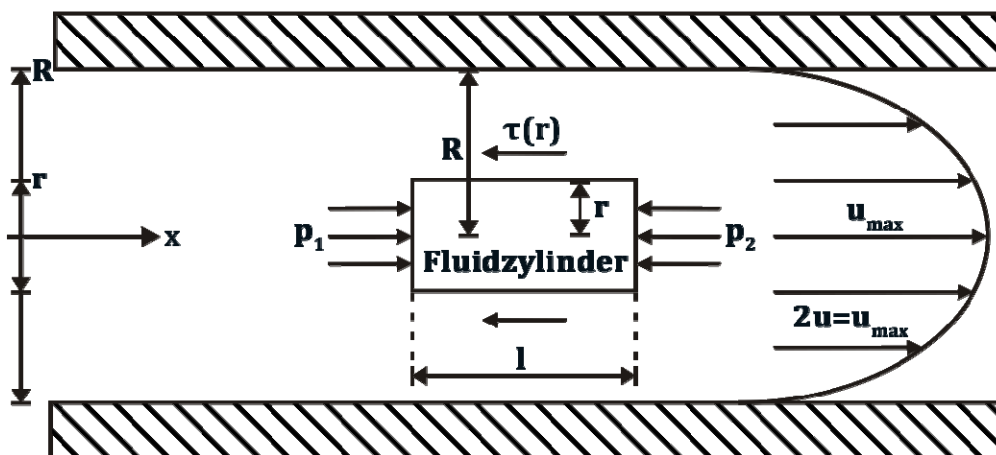


Abbildung 2-8: Anwendung des Impulssatzes auf die laminare Rohrströmung nach Hagen-Poiseuille.

Hierbei befinden aufgrund des stationären Zustands die Druck- und Reibungskräfte im Gleichgewicht, es gilt also folgender Zusammenhang:

$$\Delta p \pi r^2 = |\tau| 2\pi r l \quad (2.8)$$

Δp ist dabei der Druckunterschied vor und hinter dem Fluidzylinder und τ die Schubspannung eines Newton'schen Fluids, welche proportional zu der Geschwindigkeit des Fluids ist.

$$|\tau| = -\eta \frac{du(r)}{dr} \quad (2.9)$$

Durch Integration und Annahme der Haftbedingung ($r = R, u = 0$) an der Wandung erhält man die maximale Geschwindigkeit u_{\max} einer laminaren Rohrströmung.

$$\frac{du}{dr} = -\frac{\Delta p r}{2l\eta} = -\frac{\Delta p}{2l\eta} \int_0^R r dr \Rightarrow -\frac{\Delta p}{2l\eta} \left| \frac{r^2}{2} \right|_0^R \Rightarrow u_r = -\frac{\Delta p R^2}{4l\eta} + C \Rightarrow C = \frac{\Delta p R^2}{4l\eta} \quad (2.10)$$

Hieraus ergibt sich, dass die Geschwindigkeit in der Mitte des Rohres ($r = 0$) am höchsten ist und mit einem parabolischen Profil zur Wandung hin abnimmt und dort keine Strömung mehr vorhanden ist (s. Abbildung 2-8). Dieses ist durch die abnehmende Schubspannung in Richtung der Rohrmittte begründet.

$$u_{max} = \frac{\Delta p R^2}{4l\eta} \quad (2.11)$$

Um den Volumenstrom zu erhalten, muss u_{max} lediglich über den gesamten Querschnitt integriert werden. Die Querschnittsfläche A ergibt sich aus dem Integral $\int_0^R 2\pi r \, dr$.

$$\dot{V} = \bar{u}A = \int_0^R u_{max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) 2\pi r \, dr = u_{max} 2\pi \left[\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4R^2}\right]_0^R \quad (2.12)$$

$$\dot{V} = \bar{u}A = \frac{u_{max}A}{2} \Rightarrow \bar{u} = \frac{u_{max}}{2} \quad (2.13)$$

$$\bar{u} = \frac{\Delta p \pi R^2}{8\eta l} \quad (2.14)$$

Die durchschnittliche Geschwindigkeit \bar{u} der laminaren Rohrströmung entspricht also der Hälfte der maximalen Geschwindigkeit. Ebenfalls ist an der Wandung, aufgrund der Haftbedingung, keine Strömung festzustellen. Ferner zeigt sich, dass der Volumenstrom proportional zum Druckverlust und dem Radius hoch 4 ist.

$$\dot{V} \sim \Delta p, \dot{V} \sim R^4 \quad (2.15)$$

Diese beiden Aussagen werden auch als Hagen-Poiseuille-Gesetz bezeichnet [49]. Eine Veränderung des Rohrdurchmessers hat also eine starke Wirkung auf die Geschwindigkeit des Fluids. Wenn nun der Druckverlust bei konstantem Volumenstrom berechnet wird, kann der durch die Reibung bedingte Druckverlust des Rohrsystems berechnet werden. Durch Einführung der dimensionslosen Reynoldszahl Re und der ebenfalls dimensionslosen Reibungszahl (λ), können nun weitere Abschätzungen über die Art der Strömung gemacht werden.

$$\Delta p = \frac{8\eta l}{r^2} \bar{u} \Rightarrow \Delta p = \frac{32\eta l}{D^2} \bar{u} \Rightarrow \Delta p = \frac{32l}{Re D} \bar{u}^2 \rho \quad (2.16)$$

$$\lambda = \frac{64}{Re}, Re = \frac{\bar{u} \rho D}{\eta} \quad (2.17)$$

Die Reibungszahl gibt die Rauigkeit des Rohres an und kann aus Tabellen entnommen werden. Die Reynoldszahl kann bei glatten Rohren aus Materialien wie Glas und Stahl empirisch das Auftreten von Turbulenzen angeben. Reynoldszahlen von unter 2400 zeigen laminare Strömungen an, die sich nach den oben genannten Gesetzen berechnen lassen [60]. Bei erhöhter Rauigkeit kann es schon bei kleineren Reynoldszahlen zu einem Umschwung auf eine turbulente Strömung kommen. Bei Reynoldszahlen von mehr als 2400 kommt es vermehrt zum Auftreten von Wirbeln, die wiederum zu einer Reynold'schen Turbulenz führen. Durch die

Verwirbelungen muss mehr Energie aufgewendet werden, wodurch ein erhöhter Druckverlust erzeugt wird. Ferner gibt es eine axiale Vermischung des Fluids, folglich kommt es zu einer Abflachung des Strömungsprofils. Die genaue Berechnung des turbulenten Strömungsprofils ist sehr kompliziert und überhaupt nur im Mittel möglich. Es existiert jedoch nach Prantl und Kármán ein empirischer Ansatz, um zumindest den Mittelwert der turbulenten Strömung zu bestimmen [61]. Dieser hat einen recht weiten Gültigkeitsbereich, der bis zu Reynoldszahlen von 10^5 gilt und führt zu dem in Abbildung 2-9 gezeigten abgeflachten Strömungsprofil mit einem Verhältnis von u_{\max}/\bar{u} von ungefähr $1,2 \bar{u}$.

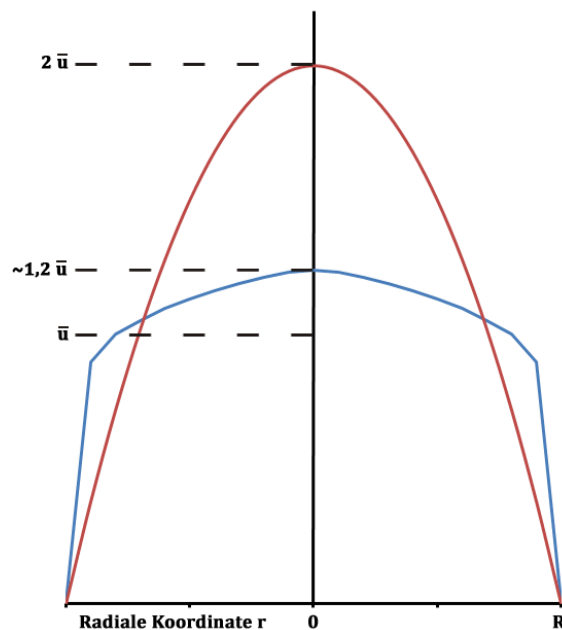


Abbildung 2-9: Die blaue Kurve zeigt das turbulente Strömungsprofil nach Kármán, während die rote Kurve ein typisches laminares Strömungsprofil abbildet.

Das gezeigte Profil kann durch den folgenden empirischen Ansatz berechnet werden [61].

$$\frac{\bar{u}}{u_{\max}} = \left(\frac{R-r}{R}\right)^{\frac{1}{7}} \quad (2.18)$$

Der deutlich flachere Kurvenverlauf führt zu einer schmaleren Verweilzeitverteilung, worauf im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird.

2.3.2 Verweilzeitverhalten

Zunächst soll das Verweilzeitverhalten idealer Reaktoren dargestellt werden. Hiervon ausgehend wird dann das Verhalten auf reale Reaktoren übertragen.

Die Verweilzeit eines Fluidelements bezeichnet dabei die individuelle Aufenthaltsdauer eines

Fluidelements im Reaktor. Die einfachste Annahme zur Berechnung der Verweilzeit geht von der Verdrängung aus. Wenn einmal das Gesamte Volumen ausgetauscht ist, haben alle Fluidelemente im Mittel den Reaktor wieder verlassen. Dieses wird auch als mittlere hydrodynamische Verweilzeit bezeichnet und berechnet sich aus folgender Gleichung 2.19:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (2.19)$$

Hierbei entspricht V dem Reaktorvolumen und \dot{V} dem Volumenstrom. Die hydrodynamische Verweilzeit τ muss nicht zwangsläufig der Realität für ein einzelnes Fluidteilchen entsprechen, da es sich um einen Mittelwert handelt. Jedes einzelne Fluidelement kann eine davon stark abweichende Aufenthaltsdauer im Reaktor besitzen. Dieses führt zu einer, in der Realität sehr häufig vorkommenden, Verweilzeitverteilung. Bei der in Kapitel 2.4 beschriebenen CVS-Reaktion werden die gebildeten Produkte stark von der Reaktionszeit beeinflusst. Daher ist es wichtig, diese möglichst genau vorhersagen zu können.

Um diese vorauszusagen, muss die Eigenheit eines jeden Reaktortyps beachtet werden. Es gibt verschiedene Typen idealer Reaktoren, die grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden können, kontinuierliche und diskontinuierliche Reaktoren.

Im Fall von diskontinuierlichen Reaktoren, wie dem Satzreaktor, werden alle zur Reaktion nötigen Stoffe für eine bestimmte Zeit in den Reaktor gegeben, zur Reaktion gebracht und nach einer Zeit wird der komplette Reaktorinhalt gegen neue Edukte ausgetauscht. Die Verweilzeit aller Teilchen entspricht folglich der Reaktionszeit.

Das Verweilzeitverhalten kontinuierlicher Systeme ist deutlich komplexer. Im Folgenden werden der ideale kontinuierliche Rührkesselreaktor und das ideale Strömungsrohr, welches dem experimentell genutzten Reaktor sehr ähnlich ist, beschrieben. Alle hier aufgeführten Reaktoren sind in Abbildung 2-10 schematisch gezeigt.

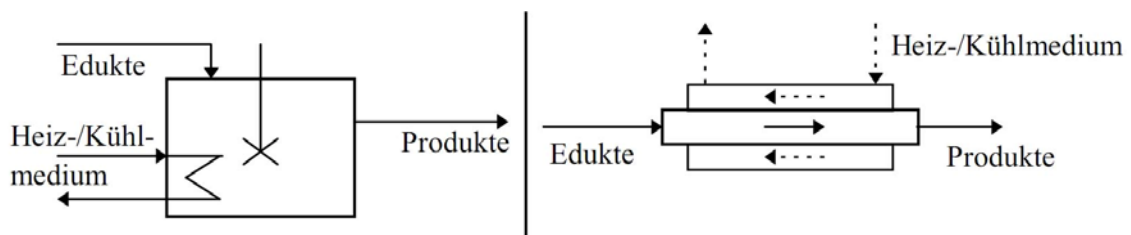


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung eines idealen Rührkesselreaktors (links) und eines idealen Strömungsrohres (rechts) [60].

Um das Verweilzeitverhalten von idealen und realen Reaktoren darstellen zu können, benötigt man eine Hilfsfunktion, die durch den Reaktor charakteristisch beeinflusst wird. Bei Betrachtung eines kontinuierlichen Reaktors besitzt dieser immer einen Zu- und einen Abfluss.

Wenn nun ein kurzer Puls eines Spurstoffes mit der definierten Stoffmenge n über den Zufluss in den Reaktor gegeben wird, kann man aus dem Signal am Abfluss, der sogenannten Antwortkurve, das Verweilzeitverhalten des Reaktors bestimmen (s. Abbildung 2-11) Dieses

Experiment wird auch als Pulsfunktion bezeichnet. Der Spurstoff kann ein Farbstoff, eine Säure bzw. Base, ein radioaktiver Stoff oder ein anders messbarer Stoff sein. Im idealen Fall verfügt das Eingangssignal über keine zeitliche Breite Δt . Die Antwortkurve gibt nun an, wann Elemente des Spurstoffes den Reaktor wieder verlassen, oder besser gesagt wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Spurstoffelement die Verweilzeit $t \dots t + \Delta t$ besitzt. Diese Wahrscheinlichkeit wird auch als Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ bezeichnet und wird durch folgenden mathematischen Zusammenhang wieder gegeben.

$$E(t) = \frac{\dot{n}(t)}{n_0} = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n_0} \quad (2.20)$$

$\dot{n}(t)$ ist dabei der Stoffmengenstrom der am Reaktorausgang wieder aufgefunden wird. Dieser Wert muss bei ausreichender Wartezeit ($t \rightarrow \infty$) der Eingangsstoffmenge n_0 entsprechen.

$$n_0 = \dot{V} \int_0^\infty c(t) dt \quad (2.21)$$

Wenn man die Gleichung 2.21 nun in die obere Gleichung 2.20 einsetzt, erhält man:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t) dt} \quad (2.22)$$

Das bedeutet, dass die Verweilzeitdichtefunktion allein aus der Spurstoffkonzentration am Reaktorausgang berechnet werden kann. Wenn die Verweilzeitdichtefunktion in den Grenzen $(0, \infty)$ integriert wird, ergibt sich

$$\int_0^\infty E(t) dt = 1 \quad (2.23)$$

da das Integral $\int_0^\infty c(t) dt$ bei $t \rightarrow \infty$ zu $c(t)$ wird und daher die Fläche unter der Verweilzeitdichtefunktion 1 wird.

Dieses Integral gibt also an, wie viele der Spurstoffelemente den Reaktor bereits verlassen haben und nähert sich für $t \rightarrow \infty$ dem Wert 1 an. Dies wird auch als Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ bezeichnet und lässt sich wiederum durch ein Experiment, der sogenannten Sprungfunktion, direkt bestimmen (s. Abbildung 2-11).

$$F(t) = \int_0^\infty E(t) dt \quad (2.24)$$

Bei diesem Experiment wird ein Spurstoff ab dem Zeitpunkt $t = 0$ mit konstanter Konzentration c_0 in den Reaktor gegeben. Das Signal am Reaktorausgang ergibt sich also zu.

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (2.25)$$

Nach gewisser Zeit wird sich der Reaktor der Konzentration c_0 annähern. Wenn die Konzentration c_0 zu dem Wert 1 definiert wird, ergibt sich Gleichung 2.22.

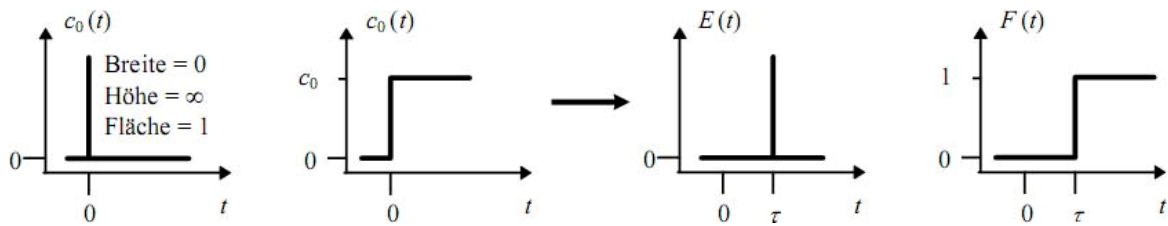


Abbildung 2-11: Anwendung einer Puls- (links) bzw. Sprungfunktion (mitte links) auf ein ideales Strömungsrohr ergibt eine Verweilzeitdichte- (mitte rechts) bzw. Verweilzeitsummenfunktion (rechts) [60].

Diese mathematischen Hilfsfunktionen können nun auf Reaktoren angewandt werden, um deren Verweilzeitverhalten zu ermitteln.

Bei der Betrachtung eines idealen Strömungsrohres werden zunächst einige Vereinfachungen getroffen, um ein möglichst leichtes mathematisches Modell zu erhalten. Es handelt sich um ein glattes Rohr mit dem Durchmesser $2r$, welches von einem Newton'schen Fluid mit konstanter Geschwindigkeit durchströmt wird. Dabei wirken keine Scherkräfte auf das Fluid und es kommt zur Ausbildung der oben beschriebenen Pfropfenströmung.

Hierbei sind alle Fluidelemente gleich schnell und fließen quasi in Scheiben durch den Reaktor. Es kommt folglich zu keiner Verweilzeitverteilung, sondern alle Fluidelemente besitzen die gleiche Verweilzeit. Die Verweilzeit eines idealen Strömungsrohr entspricht folglich der hydrodynamischen Verweilzeit.

Bei einem laminar durchströmten Rohr kommt es bedingt durch das Strömungsprofil zu einer Verweilzeitverteilung, da die Fluidelemente den Reaktor mit unterschiedlicher Geschwindigkeit passieren und sich nicht vermischen. Durch Anwendung einer Pulsfunktion auf ein laminar durchströmtes Rohr kann überprüft werden, wann der Spurstoff den Reaktor wieder verlässt. Hierbei sollte die Verweilzeitdichtefunktion je nach Reaktorlänge immer weiter abflachen (s. Abbildung 2-14).

Durch einfache Überlegungen kann die Verweilzeitdichtefunktion hergeleitet werden. Die durchschnittliche Geschwindigkeit entspricht der hydrodynamischen Verweilzeit. Die Hälfte des Tracers verlässt den Reaktor also nach der Zeit τ wieder. Die Geschwindigkeit in der Mitte ist doppelt so hoch wie die mittlere Geschwindigkeit; daher verlässt der erste Teil des Spurstoffs den Reaktor nach $\tau/2$. Nach der mittleren Zeit nähert sich die Tracerkonzentration langsam Null an. Das Integral der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ ergibt nun die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$. Mathematisch ergibt sich die Verweilzeit eines Fluidelementes aus,

$$t = \frac{L}{u} = \frac{L}{u_{max}(1-(\frac{r}{R})^2)} = \frac{t_{min}}{(1-(\frac{r}{R})^2)} \quad (2.26)$$

mit der kürzesten Verweilzeit t_{min} in der Rohrmitte, welche durch folgenden Zusammenhang gegeben ist. Hierbei ist u die Geschwindigkeit des Fluids an der Position r/R und L beschreibt die Länge des Rohres.

$$t_{min} = \frac{L}{u_{max}} = \frac{L}{2\bar{u}} = \frac{\tau}{2} \quad (2.27)$$

Der Anteil des Gesamtfluids, der sich an der Position r/R befindet, ergibt sich aus Fläche des Rohres mit dem Radius R . Der Abstand von der Rohrmitte wird durch den Radius r beschrieben. Hierbei ist R der Abstand von der Mitte bis zum Rand des Rohres, daher beschreibt $r = R$ den Rand des Rohres und $r = 0$ die Rohrmitte.

Die Verweilzeit ist wie erwähnt in der Rohrmitte mit $\tau/2$ am kürzesten und nimmt zunächst nur langsam Richtung Rohrrand zu. Mit steigendem Abstand von der Rohrmitte wird die Verweilzeit dann deutlich länger, bis sie am Rohrrand aufgrund der Haftbedingung gegen unendlich geht. Im Prinzip folgt die Verweilzeit in einem laminar durchströmten Rohr also seinem oben beschriebenen Geschwindigkeitsprofil. Dieses gilt demzufolge auch für ein turbulent durchströmtes Rohr.

Es sollte einem jedoch bewusst sein, dass ein ideal laminares Verhalten in der Realität nicht auftritt. Es wird auch bei Reynoldszahlen unterhalb von rein turbulenter Strömung Rückvermischungen der Fluidteilchen geben. Infolgedessen wird auch das Verweilzeitverhalten von der Modellvorstellung abweichen.

Die gängigsten Modelle zur Simulation realer Reaktorsysteme sind das Dispersions- bzw. Kaskadenmodell. Im Folgenden wird dafür ganz kurz ein idealer Rührkesselreaktor beschrieben, um anhand dessen das Prinzip des Kaskadenmodells zu erläutern. Die genaue Herleitung wäre an dieser Stelle nicht zweckmäßig, weshalb für ein vertiefendes Wissen auf die zugrundeliegende Literatur verwiesen sei [59,60,61,62].

Bei einem idealen Rührkesselreaktor handelt es sich um ein gerührtes Gefäß mit einem Reaktoraus- und -eingang. Dabei wird ständig die Reaktionsmasse ausgetauscht, da kontinuierlich Reaktionsmasse zu und abgeführt wird. Der idealisierte Reaktortyp wird durch die folgenden drei Aussagen umfassend beschrieben.

- Die Reaktionsmasse ist vollständig homogen.
- Alle dem Reaktor zugeführten Komponenten werden beim Eintritt in den Reaktor sofort mit der gesamten Reaktionsmasse vermischt. Es bilden sich also keine Konzentrations- bzw. Temperaturgradienten.
- Der Ablauf entspricht vom Volumen dem Zulauf

Das Kaskadenmodell beschreibt eine Reihe von hintereinander geschalteten idealen Rührkesselreaktoren (s. Abbildung 2-12).

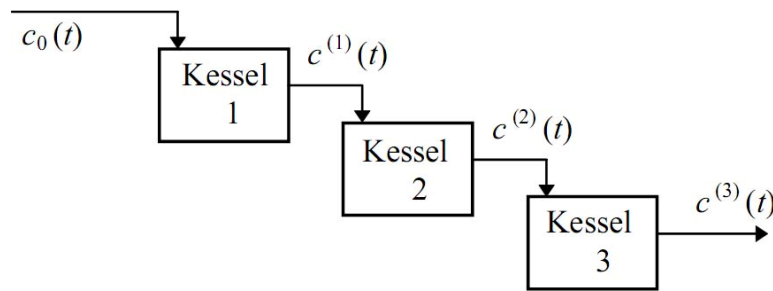


Abbildung 2-12: Schematische Abbildung des Kaskadenmodells [60].

Durch Anpassen der Anzahl n an Reaktoren kann nun das Verhalten von realen Reaktoren angenähert werden. Wenn n hierbei gegen unendlich geht, verhält sich das System wie ein ideales Strömungsrohr mit Pfropfenströmung. Falls n dem Wert eins entspricht, verhält sich der reale Reaktor wie ein einzelner Rührkessel. Durch Anwendung der Sprung- bzw. Pulsfunktion auf einen realen Reaktor kann so die Anzahl an Rührkesseln gefunden werden, welche den realen Reaktor beschreibt. In Abbildung 2-13 wird die Abhängigkeit von n gezeigt.

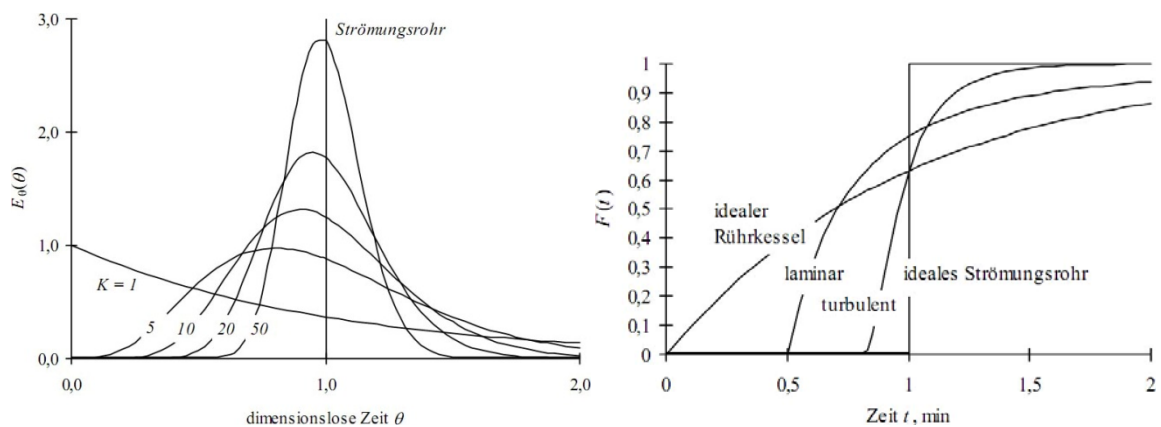


Abbildung 2-13: Verweilzeitdichtefunktion vom Kaskadenmodell mit unterschiedlichen Kesselzahlen im Vergleich zu einem idealen Strömungsrohr(links). Verweilzeitsummenfunktion verschiedener idealer Reaktortypen im Vergleich [60].

Neben dem Reaktortyp beeinflusst eine längere Aufenthaltsdauer ebenfalls die Verweilzeit der einzelnen Fluidteilchen. Je länger die Fluidteilchen in einem Reaktor sind, desto stärker werden diese vom Reaktor beeinflusst. In Abbildung 2-14 wird ein reales Pulssignal in einen Reaktor gegeben. Dieses wird nun an verschiedenen Meßstellen im Reaktor gemessen.

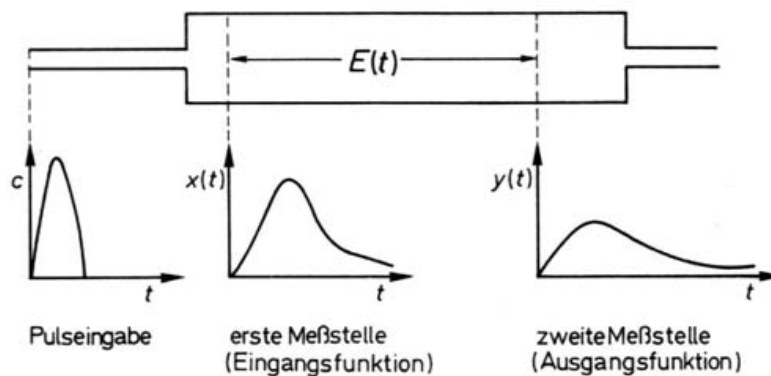


Abbildung 2-14: Einfluss eines realen Reaktors auf eine reale Pulsfunktion [62].

Je länger die Fluidteilchen im Reaktor bleiben desto breiter und flacher wird die Verweilzeitdichtefunktion. Eine lange Verweilzeit führt folglich auch zu einer breiten Verweilzeitverteilung, trotz gleicher Reaktorverhältnisse. Zur Übersicht sind in Abbildung 2-13. die Sprungfunktionen der verschiedenen Reaktortypen gezeigt.

2.4 Chemical Vapor Synthesis (CVS)

In diesem Abschnitt werden zunächst kurz die Grundlagen, das Prinzip und die möglichen Synthese-Produkte des CVS-Verfahrens beschrieben. Anschließend wird die chemische Gasphasensynthese von weiteren Syntheseverfahren aus der Gasphase abgegrenzt. Im Folgenden wird auf die Details der Reaktionsführung eingegangen.

Die Chemische Gasphasensynthese, im weiteren Verlauf in Form der englischen Abkürzung „CVS“ (= Chemical Vapor Synthesis) bezeichnet, ist eine Methode zur Darstellung von mikro- und nanoskaligen Partikeln aus der Gasphase. Weitere gängige Bezeichnungen für das CVS-Verfahren in der Literatur sind Chemical Vapor Precipitation (CVP, [64]) und Chemical Vapor Condensation (CVC, [65]).

Bei der Chemischen Gasphasen Synthese handelt es sich um ein flexibles Verfahren zur Erzeugung von Partikeln. Für ein CVS-Experiment werden grundsätzlich drei Einheiten benötigt, eine Überführung der Vorläuferverbindungen (engl. Precursor) in die Gasphase, eine chemische Reaktion dieser Vorläufer und schließlich ein Abscheidesystem für die gebildeten Partikel (s. Abbildung 2-15).

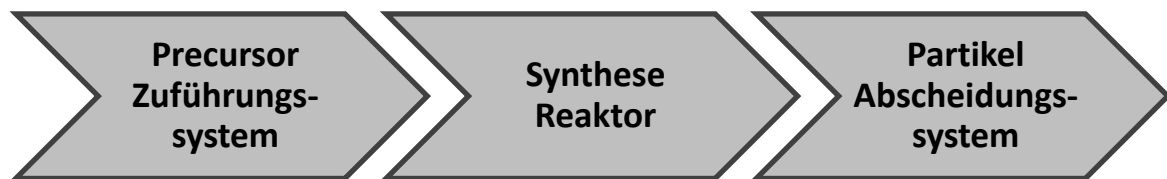


Abbildung 2-15: Flow-Chart einer chemischen Gasphasensynthese.

Es kann eine Vielzahl von Verbindungen wie Oxide [66], Nitride [67], Sulfide [68], Carbide [69], Metalle [65] und weitere, synthetisiert werden. Ebenso ist die Darstellung von ternären Phasen über ein CVS-Verfahren möglich. So konnten ITATANI et al. [70] und Binnewies et al. [71] beispielsweise durch die Reaktion SiCl_4 mit AlCl_3 und Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen kristallinen Mullit erhalten. Ferner ist die Darstellung von Nanokompositmaterialien wie Kern-Mantel-Partikeln mithilfe einer chemischen Gasphasenabscheidung bereits gelungen [72,73]. Core-Shell-Partikel besitzen einen Kern und einen Mantel mit abweichenden Zusammensetzungen. Diese zu den Nanokompositmaterialien gehörenden Feststoffe, können die Eigenschaften von Ihrem Kern und dem Mantel miteinander vereinen. KODAS et al. haben Titanoxid-Partikel mit einer amorphen Schicht aus Siliciumdioxid ummantelt und konnten damit, bei gleichwertigen Farbeigenschaften, die UV-Aktivität von Titanoxid senken [70]. Als Voraussetzung für das CVS-Verfahren wird eine verdampfbare bzw. sublimierbare Vorläuferverbindung benötigt, welche sich auch zu dem gewünschten Produkt umsetzen lässt. Es existieren noch weitere Gasphasenprozesse zur Darstellung von Nanopartikeln und Schichten, die zur besseren Abgrenzung hier kurz erläutert werden sollen. Im Anschluss wird auf die einzelnen Prozessschritte und die möglichen Produkte des CVS-Verfahrens nochmals genauer eingegangen.

CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition)

Eine zum CVS-Verfahren eng verwandte Methode ist die Chemische Gasphasenabscheidung. Bei dem CVD-Verfahren wird versucht, eine Vorläuferverbindung in Form einer Schicht auf einem Substrat abzuscheiden [74,75]. Hierzu werden Bedingungen eingestellt, bei denen die heterogene gegenüber der homogenen Keimbildung bevorzugt wird. Die entscheidenden Parameter sind die Reaktionstemperatur, die Sättigung und die Verweilzeit. Die homogene Keimbildung wird dabei bei niedrigen Temperaturen, Sättigungsgraden und kurzen Verweilzeiten bevorzugt. Je nachdem wie man die Bedingungen einstellt, kommt es zu einer Partikel- oder Schichtabscheidung, wobei der Übergang fließend ist. Häufig kommt es auch gleichermaßen zur Bildung von Schichten und Partikeln, wodurch die Homogenität der Schichtabscheidung leiden kann. Dies ist insbesondere in der Halbleiterindustrie unerwünscht. Um die Partikelbildung zu unterdrücken, wird deshalb häufig nur das Substrat erhitzt, damit die Reaktion lediglich direkt am Substrat stattfinden kann.

Flammenpyrolyse

Bei der Flammenpyrolyse wird eine Lösung [76,77] oder direkt ein flüssiger Precursor [1] in eine Flamme gespritzt. Die Produktbildung wird über die Temperatur und Geometrie der Flamme, sowie die Menge an zugespritzten Precursors beeinflusst. Diese Methode führt durch die hohen Temperaturen der Flammen meistens zu stark verwachsenen und aggregierten Partikeln, jedoch können hohe spezifische Oberflächen und Durchsätze erzielt werden [76]. Durch ein einfaches Upscaling eignet sich dieser Prozess besonders in großindustriellen Anwendungen für Pulver mit hohen spezifischen Oberflächen. Auf diese Weise werden beispielsweise ungefähr 50 % der jährlichen Titandioxid-Produktion mithilfe des Chlorid-Verfahrens hergestellt [78].

Sprühtrocknung und -pyrolyse

Die Sprühtrocknung bzw. -pyrolyse erfolgt in einem Heißwandreaktor. In diesem wird ein Aerosol mit dem gewünschten Produkt oder den Vorläuferverbindungen eingebracht. Durch die Hitze wird das Wasser verdampft und das Produkt fällt aus. Falls es im Anschluss noch zu einer Zersetzung der Vorläuferverbindung kommt, handelt es sich um eine Sprühpyrolyse, ansonsten nur um eine Sprühtrocknung. Die Generierung des Aerosols kann mithilfe einer Düse realisiert werden, welche die Vorläuferlösung fein vernebelt und so Tröpfchengrößen zwischen wenigen μm und teilweise sogar unter einem μm produziert [79]. Da die Partikelgröße in vielen Fällen ungefähr der Tröpfchengröße entspricht wird für nanoskalige Produkte versucht diese möglichst klein zu halten. Noch feinere Aerosole sind beispielsweise durch die Ultraschallvernebelung möglich, wobei Tröpfchendurchmesser von unter 500 nm erhalten werden können [80]. Die Produktmenge ist bei der Ultraschallvernebelung jedoch meistens sehr gering. Bei der Sprühtrocknung bzw. -pyrolyse werden überwiegend sphärische Produkte erhalten, die jedoch je nach Konzentration der Lösung auch Hohlkörper bilden können.

Physical vapor deposition (Sputtern) und Inertgaskondensation

Wie der Name dieser Verfahrenstechniken schon andeutet, werden rein physikalische Vorgänge zur Produktbildung genutzt. Hierbei können je nach gewählten Bedingungen ebenfalls Schichten bzw. Partikel erhalten werden. Zur Darstellung von Partikeln wird meistens ein Hochvakuumbereich benötigt. In diesen wird eine geringe Menge des Produktes thermisch verdampft und an einem Kaltfinger kondensiert. Durch die geringen Dampfdrücke des Produktes werden nicht aggregierte Partikel erhalten und es können Partikelgrößen von deutlich unter 20 nm erhalten werden [81]. Beim Sputtern werden Atome aus einem Target durch Beschuss mit energiereichen Ionen (meistens Edelgasionen) ausgeschlagen und in einem elektrischen Feld auf einem Substrat abgeschieden.

Vergleich zwischen den Verfahren

Der wirtschaftliche Vergleich zwischen diesen Verfahren zeigt (s. Tabelle 2-2), dass die Flammenpyrolyse bisher zur Darstellung von Nanomaterialien bevorzugt wird.

Tabelle 2-2: Marktvolumina für eine Auswahl der industriell bedeutendsten Nanopartikeln, welche mithilfe von Gasphasenprozessen hergestellt werden [82].

Produkt	Marktgröße / Mio. t · a ⁻¹	Marktwert / Mrd. US-\$ · a ⁻¹	Industrieller Prozess
Ruß	8	8	Flammenreaktor
Titanoxid	2	4	Flammenreaktor
Zinkoxid	0,6	0,7	Verdampfung/Oxidation von Zn
Pyrogene Kieselsäure	0,2	2	Flammenreaktor
Nickel	0,04	≈0,1	Ni(CO) ₄ Zersetzung
Fe, Pt, Zn ₂ SiO ₄ /Mn	≈0,02	≈0,3	Fe(CO) ₅ Zersetzung, Sprühpyrolyse

Dieses liegt in den niedrigen Kosten, sehr hohen Durchsätzen und gleichzeitig hohen Produktoberflächen begründet. Die Chemische Gasphasensynthese verfügt über eine deutlich höhere Flexibilität und auch hinsichtlich der Produktqualität (keine Aggregation) bietet sie einige Vorteile. Neben Oxiden können auch Nitride und ebenfalls Metalle erzeugt werden. Insbesondere letzteres ist durch die benötigte reduktive Atmosphäre in einer Flamme nur schwer realisierbar. Die Inertgascondensation bietet zwar eine hohe Produktqualität, jedoch ist sie durch die aufwändigen Reaktionsbedingungen (Hochvakuum, Stickstoffkühlung) eher ein Nischenverfahren [81]. Auch die Sprühtrocknung wird sehr selten verwendet, da diese wie die naßchemischen Verfahren je nach Produkt Schwermetallabwässer anfallen und lediglich große Partikeldurchmesser erhalten werden.

Detailliertes CVS-Verfahren

In diesem Abschnitt sollen die folgenden einzelnen Prozesse des CVS-Verfahrens näher beleuchtet werden.

- Überführung in die Gasphase und Homogenisierung der Vorläuferverbindungen
- Mögliche Reaktortypen
- Abscheidungssysteme
- Kontrolle der Produkte

Überführung in die Gasphase und Homogenisierung der Vorläuferbindungen

Die Überführung der Precursor in die Gasphase erfolgt meistens thermisch, wobei für Flüssigkeiten auch andere Möglichkeiten bestehen, die im Folgenden näher erläutert werden.

Der Stofftransport in die Reaktionszone kann mit einem Trägergasstrom aus Schutzgas, üblicherweise Stickstoff, Helium oder Argon erfolgen. Es sind jedoch auch Luft, CO₂, N₂O und weitere Gemische bzw. Gase im Einzelfall denkbar, solange keine ungewünschte Reaktion der Vorläuferverbindungen eintritt.

Für die thermische Verdampfung von Feststoffen werden diese in einem Schiffchen vorgelegt und in einen beheizten Ofen gegeben. Da die benötigten Dampfdrücke für eine CVS-Synthese häufig unter 200 mbar und damit weit unter dem Atmosphärendruck liegen, wird der Precursor entweder mit einem inerten Trägergasstrom oder mithilfe eines Pumpensystems in die Reaktionszone geleitet. Höhere Dampfdrücke können zu stark verwachsenen Produkten führen und sollten deshalb vermieden werden, während niedrigere Dampfdrücke die Ausbeuten pro Stunde senken. Deshalb muss stets ein Kompromiss aus Ausbeute und Produkteigenschaften gefunden werden.

Flüssigkeiten können ebenfalls in einem Schiffchen vorgelegt werden, jedoch erreichen andere Vorrichtungen eine höhere Sättigung und werden deshalb bevorzugt eingesetzt. Beispielsweise können Flüssigkeiten in einem Dampfdrucksättiger (engl. *Bubbler*) mit einem Trägergasstrom durchströmt, mit einer Düse vernebelt oder mit einem Ultraschallgerät fein vernebelt werden. Da in einer Chemischen Gasphasensynthese ausschließlich gasförmige Verbindungen in der Reaktionszone umgesetzt werden, müssen bis zum Übergang in die Reaktionszone auch feine Tröpfchen verdampft werden, damit die Produktbildung nicht durch die Geometrie der Tropfen beeinflusst wird.

Gasförmige Vorläuferverbindungen können einfach mit einem Nadelventil in den Reaktor eingeleitet werden.

Damit homogene Produkte erhalten werden, sollten die Vorläufer im gesamten Einleitungsrohr gleichmäßig verteilt werden, sodass keine lokalen Konzentrationsunterschiede herrschen. Die dafür benötigte Wegstrecke liegt je nach Stärke des Trägergasstroms bei wenigen Zentimetern und wird im Allgemeinen empirisch ermittelt. Insbesondere können Verwirbelungen am Schiffchen die Strömung beeinflussen und dadurch eine exakte Berechnung der Wegstrecke erschweren.

Falls mehrere Vorläuferverbindungen in die Gasphase überführt worden sind, ist die Art der Zuführung entscheidend für die Produktbildung. In Abbildung 2-16 sind drei verschiedene Möglichkeiten gezeigt wann die Precursor gemischt werden.

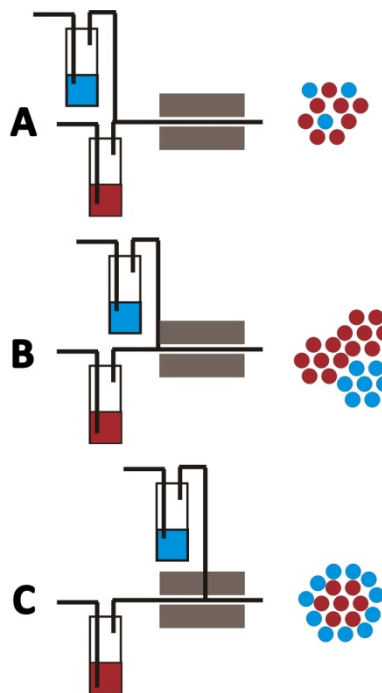


Abbildung 2-16: Schematische Abbildung verschiedener Möglichkeiten der Precursorzuführung bei zwei verschiedenen Vorläuferverbindungen (rot und blau). Es können je Mischungsort, dotierte Produkte (A), Feststoffgemenge (B) und ummantelte Core-Shell Partikel (C) erhalten werden.

Im Fall A werden beide Vorläuferverbindungen etwas vor der Reaktionszone vermischt, sodass diese genügend Zeit zum Homogenisieren besitzen. Hierbei entstehen auf atomarer Ebene fein verteilte Produkte, wenn es nicht aus thermodynamischen Gründen zu einer anschließenden Segregation durch Diffusionsprozesse kommt. Es können dementsprechend dotierte Produkte oder ternäre Phasen erhalten werden. Die Dotierung kann in diesem Fall sogar deutlich höher ausfallen, als es die Löslichkeit erlaubt. Weil es sich um ein nicht vollständig equilibriertes Verfahren (kinetische Produktsteuerung) handelt, können auch metastabile Produkte erhalten werden.

Im Fall B wird der zweite Precursor (blau) erst kurz vor der Reaktionszone zugegeben, sodass dieser keine Zeit mehr hat, sich vollständig im Reaktionsraum zu verteilen und somit keine vollständige Durchmischung beider Precursor vorliegt. Durch die lokalen Konzentrationsunterschiede kommt es zur Bildung von inhomogenen Produkten und daraus resultierend zu einem Phasengemisch. Bei langen Reaktionszeiten und hohen -temperaturen kann eine Homogenisierung der Produkte durch Diffusionsvorgänge erreicht werden, wobei häufig stark verwachsene Aggregate erhalten werden. Dieser Fall ist üblicherweise unerwünscht und wird deshalb vermieden.

Im Fall C wird zunächst nur eine Vorläuferverbindung (rot) in dem Reaktor zur Reaktion gebracht. Das sich bildende Aerosol wird im Anschluss mit dem zweiten Precursor (blau) vermischt. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsparameter kommt es zur Bildung von Kern-Mantel Partikeln (engl. Core-Shell Particle), da es zur heterogenen Keimbildung auf dem Aerosol kommt.

Reaktortypen

Entscheidend für die Wahl des Reaktors ist, dass durch den Reaktor die Umwandlung vom Precursor zum Produkt erfolgt. Hieraus resultiert eine Vielzahl an möglichen Reaktortypen, deshalb muss der für den jeweiligen Anwendungszweck optimale Reaktor ausgewählt werden. Die Unterscheidung der Reaktortypen erfolgt in der Art ihrer Energieeinkopplung. Die für die Initiierung der Reaktion benötigte Energie wird häufig thermisch in einem Heißwandreaktor eingebracht, kann aber auch durch einen LASER induziert werden oder im Plasma erfolgen. Bei sehr reaktiven Vorläufern kann allein durch das Zufügen eines Reaktionsgases, wie Wasser oder Sauerstoff, die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen. Beispiele für Reaktionen ohne zusätzliche Energiezuführung sind die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid, Titan-tetrachlorid oder Diethylzink mit Wasserdampf [83].

Entscheidend für den Erfolg der Synthese von Nanopartikeln ist ein möglichst kurzer Energieeintrag, wodurch eine kurze Reaktionszeit erhalten wird. Hierdurch können ungewünschte Effekte wie ein zu schnelles Wachstum oder eine Aggregation bzw. ein Versintern der Partikel vermieden werden [84]. Die Verkürzung der Reaktionszeit ist jedoch limitiert, da für die vollständige Umsetzung der Edukte zu den gewünschten Produkten eine gewisse Reaktionszeit benötigt wird.

Neben der Qualität der Produkte spielen selbstverständlich auch wirtschaftliche Aspekte bei der Wahl des Reaktortyps eine Rolle. Beispielsweise können in einem Plasmareaktor höherwertige Produkte erhalten werden, falls jedoch die Produkte aus einem Heißwandreaktor günstiger und qualitativ ausreichend in Bezug auf die Anwendung sind, sollte dieser Reaktortyp bevorzugt werden.

Abscheidung

Zur Abscheidung der Produkte können verschiedene Methoden verwendet werden. Vorteilhaft sind Verfahren, bei denen ein konstanter und möglichst geringer Druckverlust entsteht. Da ein Druckverlust die Strömung und dadurch die Produktbildung negativ beeinflussen kann, wodurch inhomogene Produkte erhalten werden. Deshalb eignen sich Filtersysteme nur bedingt, da mit steigender Produktabscheidung der Druckverlust zunimmt. Ferner müssen bei Nanopartikeln sehr feine Filtersysteme genutzt werden. Zyklone und elektrostatische Abscheidungssysteme haben konstante Druckverluste und eignen sich daher besser für das CVS-Verfahren. Im Labormaßstab können auch thermophoretische Abscheidungssysteme genutzt werden, wie sie von WINTERER et al. verwendet wurden [66].

Kontrolle der Produkte

Die Produkte besitzen eine Reihe von Eigenschaften, die über die Reaktionsparameter beeinflusst werden können. Die wichtigsten Produkteigenschaften sind:

- Partikelgröße
- Größenverteilung
- Phasenreinheit
- Kristallinität
- Morphologie

Zusätzlich existieren noch einige weitere, sekundäre produktspezifische Eigenschaften. Beim CVS-Verfahren ergeben sich prozessbedingt einige Möglichkeiten, um diese Eigenschaften zu verändern. Beispielsweise kann durch Anpassung des Volumenstroms oder Veränderung des Reaktionsvolumens die Verweilzeit in der Reaktionszone verkürzt werden. Durch Veränderung der Gaszusammensetzung kann eine Vielzahl an Produkteigenschaften verändert werden. Zum Einen können durch einen Wechsel von einer oxidativen zu einer reduktiven Atmosphäre vollständig unterschiedliche Produkte erhalten werden. Zum Anderen kann durch Variation des Verhältnisses der Volumenströme von Oxidations- und Inertgas das chemische Gleichgewicht verschoben werden. Durch Verwendung von unterschiedlichen Reaktionsgasen sind neben Oxiden auch Produkte wie Nitride, Carbide, Halogenide, Sulfide und Metalle zugänglich.

Zusätzlich kann durch Variation der Reaktionstemperatur die Produktbildung beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperaturen kann die Produktbildung überhaupt erst ermöglichen, aber auch zu unerwünschten Nebeneffekten wie Aggregation und Versinterung führen.

Die Wahl der Vorläuferverbindung kann auch entscheidenden Einfluss auf die Produktbildung ausüben und ist darüber hinaus ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit eines CVS-Prozesses. Auch kann sich durch die Wahl des Precursors der benötigte Aufbau verändern, da Feststoffe andere Precursorzuführungen benötigen als beispielsweise Gase. In einem CVS-Verfahren werden in der Regel metallorganische bzw. kohlenwasserstoffhaltige oder Metallhalogenid-Vorläuferverbindungen verwendet. Beide Precursorgruppen besitzen eine Reihe von Vor- und Nachteilen, auf die im Kapitel 3.1 näher eingegangen wird. Zu den metallorganischen Verbindungen zählen im deutschen Sprachgebrauch, ausschließlich Verbindungen mit einer direkten Metall-Kohlenstoffbindung, wie sie beispielsweise bei Dimethylzink, Trimethylaluminium und Triphenylbismutan vorkommt. In der englischen Literatur wird diese Begrifflichkeit jedoch häufiger weniger streng angewendet, und es werden auch Verbindungen wie Alkoxide, Metallacetylacetonate und Metallacetate zu den metallorganischen Verbindungen gezählt. Diese besitzen zwar einen Kohlenwasserstoffanteil, verfügen jedoch über keine direkte Metall-Kohlenstoffbindung. Deshalb handelt es sich um Salze oder Komplexverbindungen zwischen einem Metall(-ion) und einem organischen Liganden und nicht um metallorganische

Verbindungen. Zur Trennung der Begrifflichkeiten werden derartige Verbindungen in dieser Arbeit als kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen bezeichnet.

Die Produkte können auch durch die Verdampfungsrate des Precursors beeinflusst werden, wobei zu hohe Dampfdrücke ein Verwachsen der Partikel verursachen. Bei sehr niedrigen Precursorkonzentrationen in der Reaktionszone kann die heterogene Keimbildung bevorzugt sein.

Auch der verwendete Reaktortyp kann die Eigenschaften der Produkte stark verändern. Damit die verschiedenen Reaktoren miteinander verglichen werden können, gibt es verschiedene Reaktorkennzahlen, die den Reaktor charakterisieren und ein Upscaling des Prozesses ermöglichen.

Gas-Partikel-Umwandlung

Die Umwandlung vom Gas zum Partikel kann man sich modellhaft in mehreren Teilschritten vorstellen [84], die in Abbildung 2-17 schematisch dargestellt sind. Zunächst wird die Vorläuferverbindung in die Gasphase überführt **(1)** und mit einem Trägergasstrom in die Reaktionszone transportiert. Dabei homogenisiert sich der Precursor im gesamten zur Verfügung stehenden Volumen **(2)**. Im Anschluss kommt es durch Zufügen von Energie und einem Reaktionsgas zu einer chemischen Reaktion. Infolge der chemischen Reaktion bildet sich ein Produktdampf. Bei Überschreitung der Überlöslichkeitskurve kommt es zur spontanen Keimbildung **(3)**. Falls diese Keime über der kritischen Keimgröße r^* liegen, können diese durch die fortlaufende chemische Reaktion weiter wachsen **(4)**. Im Folgenden können diese Keime koagulieren und so zu größeren Agglomeraten heranwachsen **(5)**. Falls die Temperaturen ausreichend sind, kommt es zu Koaleszenz (Sintervorgängen) und dadurch zur Ausbildung von Aggregaten **(6)**. Nach Verlassen der Heizzone kommt es zu keiner weiteren Reaktion zwischen den Partikeln und die gebildeten Produkte **(7)** können abgeschieden werden. In der realen Synthese können die Schritte **(4)** - **(6)** parallel ablaufen und auch nach dem Verlassen der Heizzone kann es zu einer weiteren Agglomeration der Partikel kommen. Trotzdem hilft dieses einfache Modell dem Verständnis und bei der Einstellung der Reaktionsparameter. Bei der Darstellung von nicht aggregierten Nanopartikeln ist es günstig, das System zwischen Reaktionsschritt **(3)** und **(4)** einzustellen. Dieses könnte beispielsweise durch Verkürzung der Verweilzeit in der Heizzone realisiert werden, wobei dadurch die Gefahr besteht, dass eine nicht vollständige Umsetzung der Vorläuferverbindung zu Verunreinigung des Produktes führt.

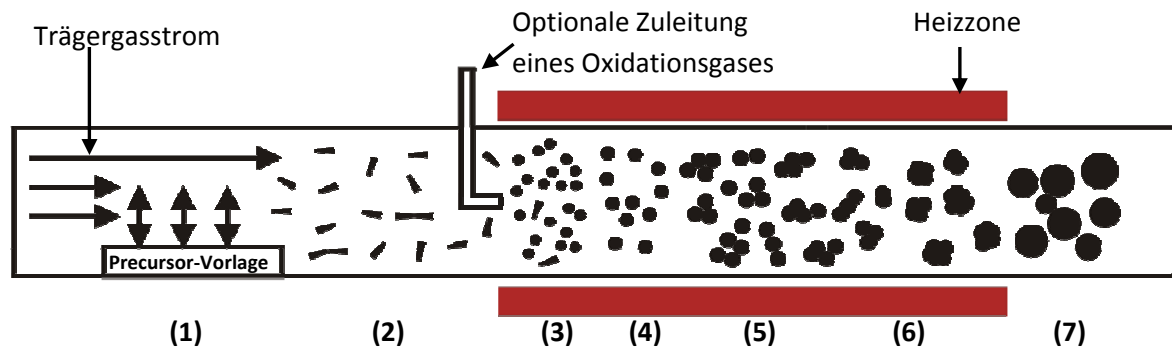


Abbildung 2-17: Schematischer Ablauf einer CVS-Synthese.

▲ Precursor-Monomer

● Produktpartikel

Zusammengefasst findet die Partikelbildung also in folgenden Einzelschritten statt, die teilweise nebeneinander ablaufen können.

- (1) Überführung der Vorläuferverbindung in die Gasphase
- (2) Homogenisierung des Precursors
- (3) Reaktion des Vorläufers zum Produkt und Bildung von Keimen
- (4) Keimwachstum
- (5) Agglomeration
- (6) Koaleszenz (Sintervorgänge)
- (7) Produktabscheidung

Die Steuerung dieser Reaktionsschritte lässt sich durch eine Vielzahl von Parametern realisieren, die sich teilweise auch gegenseitig beeinflussen. Die wichtigsten Parameter sind Temperatur, Verweilzeit, verwendete Vorläuferverbindung/en, dessen Konzentration und die Gaszusammensetzung.

2.5 Analytische Methoden

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden kurz vorgestellt werden. Ziel dieses Abschnitts ist dabei nicht eine genaue Beschreibung der Verfahren, sondern eine kurze Erläuterung der physikalischen Grundlagen, Prinzipien und möglichen Anwendungen. Für ein tiefergehendes Verständnis sei auf die jeweils angegebene Literatur verwiesen.

2.5.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie (pXRD) [51,63,85,86,87,88,89]

Die Röntgendiffraktometrie ist eine vielseitige Methode zur Untersuchung von kristallinen Substanzen, insbesondere zur Ermittlung der räumlichen Anordnung ihrer Atome. In dieser Arbeit wurde sie hauptsächlich zur qualitativen Bestimmung der kristallinen Phasen und der mittleren Korngrößen genutzt.

Bei der Bestrahlung einer kristallinen Probe mit Röntgenstrahlen werden diese an den Gitterebenen gebeugt. Ein früher Ansatz zur Erklärung der entstehenden Beugungsmuster betrachtet jede Gitterebene als Spiegel und einen Kristall als einen geordneten Stapel von reflektierenden Spiegeln mit dem regelmäßigen Abstand d_{hkl} zueinander. Die Miller-Indizes h , k und l können genutzt werden, um die Gitterabstände anzugeben und so die Gitterkonstanten zu bestimmen. Bei Einfall eines Röntgenstrahls auf einen Kristall wird dieser im Einfallswinkel θ (auch Bragg- bzw. Glanzwinkel genannt) wieder reflektiert. Die Weglänge der gezeigten Strahlen ist nach Abbildung 2-18.

$$AB + BC = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (2.28)$$

Nur für Winkel θ , bei denen die Weglänge einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, kommt es zu einer positiven Interferenz der Wellen. Bei allen anderen Winkeln werden die Wellen durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Als Beugungsbedingung für einen Glanzwinkel kann folglich das Braggsche Gesetz genutzt werden.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (2.29)$$

In dieser Arbeit wurden ausschließlich polykristalline Proben mit statistisch orientierten Kristalliten untersucht. Hierzu wird ein monochromatischer Röntgenstrahl an der Probe gebeugt, dabei wird angenommen, dass stets einige der Kristallite so orientiert sind, dass die Beugungsbedingung erfüllt wird.

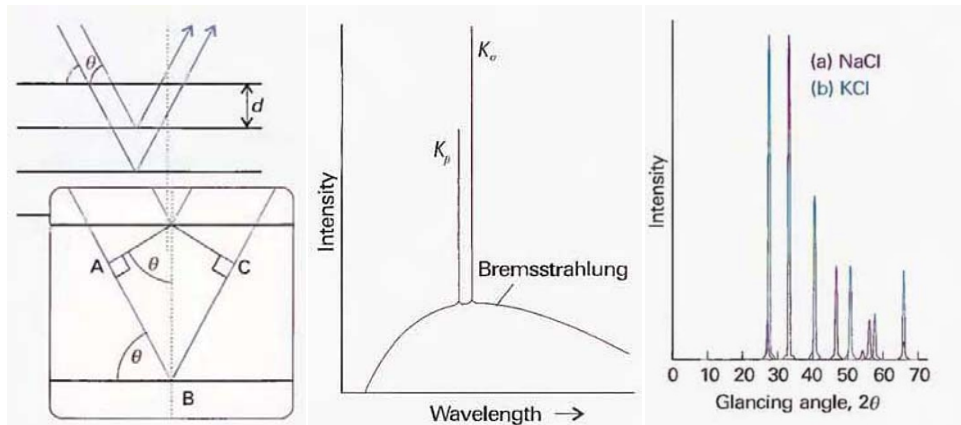


Abbildung 2-18: Wegstrecke einer Röntgenwelle in einem Kristallgitter (links), charakteristische Röntgenstrahlung von Kupfer (mitte) und Röntgenspektrum von NaCl und KCl (rechts) [51].

Durch Variation des Winkels zwischen Röntgenquelle, Probe und Detektor können nun alle Glanzwinkel bestimmt werden. Die detektierten Signale werden auch als Reflexe bezeichnet. Diese sind dabei charakteristisch für die jeweilige Anordnung der Atome. Bei einem idealen Kristall ohne Fehler sind die entstehenden Signale unendlich schmale Linien, wobei bei realen Bedingungen immer Reflexe mit einer endlichen Breite bestimmt werden. Diese Reflexverbreiterung hat im Wesentlichen drei verschiedene Ursachen, erstens Messungenauigkeiten des Pulverdiffraktometers, zweitens Fehler des Kristalls und drittens eine Verbreiterung bei nanokristallinen Proben.

Da im Fall von nanokristallinen Proben nur eine begrenzte Menge an Netzebenen pro Kristallit zur Beugung beiträgt, führt dieses zu einer Reflexverbreiterung. Diese Verbreiterung der Reflexe kann zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße nach der empirischen Scherrer-Gleichung 2.30 genutzt werden.

$$D_{\text{Kristallit}} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{\text{Kristallit}} \cdot \cos(\theta)} \quad (2.30)$$

Hierbei entspricht $D_{\text{Kristallit}}$ dem Durchmesser des Kristalliten, K ist ein empirischer Formfaktor, welcher die Morphologie der Teilchen berücksichtigt und bei sphärischen Kristalliten zwischen 0,8 und 0,9 liegt. $B_{\text{Kristallit}}$ ist die Halbwertsbreite und θ entspricht dem Beugungswinkel des Reflexes. Zur Bestimmung des Gerätefehlers wird ein möglichst idealer Kristall mit ähnlichem Beugungswinkeln vermessen und die Reflexverbreiterung bestimmt. Hierzu sollte im besten Fall ein Einkristall der zu vermessenden Substanz verwendet werden. Da dieser häufig nicht zur Verfügung steht, wird meistens in guter Näherung ein Si-Einkristall zur Bestimmung des Gerätefehlers verwendet. Die eigentliche Halbwertsbreite ergibt sich folglich aus:

$$B_{\text{Kristallit}} = B_{\text{Probe}} - B_{\text{Si}} \quad (2.31)$$

B_{Probe} ist dabei die Halbwertsbreite eines Reflexes der Probe und B_{Si} entspricht der Halbwertsbreite eines Reflexes des Si-Einkristalls. Der genutzte Reflex des Si-Einkristalls sollte

mindestens in einem Fenster von $2\theta \pm 10^\circ$ um den Reflex der Probe liegen, damit eine ausreichende Genauigkeit der Methode gewährleistet werden kann. Außerdem muss beachtet werden, dass verfahrensbedingt ausschließlich mittlere Kristallitgrößen bestimmt werden können und eine ausreichende Reflexverbreiterung erst bei Proben unter 100 nm vorliegt. Auch können bei sehr fehlerhaften Kristallen Reflexverbreiterungen auftreten, die mit einer Verbreiterung durch die Größe verwechselt werden könnten. Zusätzlich könnten die Partikel teilweise aus mehreren kristallinen Domänen bestehen, was große Messfehler zur Folge hätte. Diese Methode sollte daher stets mit weiteren Verfahren zur Größenbestimmung angewandt werden, um die Messergebnisse zu bestätigen.

2.5.2 UV-VIS-Spektroskopie (UV/VIS) [90,91,92,93,94]

Mithilfe der UV/VIS Spektroskopie können elektronische Übergänge im sichtbaren, nahen und fernen UV angeregt und beobachtet werden. Bei halbleitenden Feststoffen liegt die Anregungsenergie der Elektronen für den Übergang vom Valenz- ins Leitungsband im UV-Bereich. Deshalb wird die UV/VIS-Spektroskopie in dieser Arbeit zur Bestimmung der Bandlücken E_g von aluminiumdotiertem Zinkoxid, nanokristallinem Zinkoxid und ioddotiertem Titandioxid genutzt.

In dieser Arbeit wurde die Methode der diffusen Reflexion von Strahlung im UV/VIS Bereich genutzt. Dabei wird BaSO_4 als Standard für totale Reflexion genutzt, da es im betrachteten Bereich der Wellenlängen keine Absorption aufweist. Die Absorption $F(R)$ der Probe wird dabei nach der KUBELKA-MUNK-Theorie aus der spektralen Reflexion R berechnet. Die Bestimmung der Bandlücke E_g erfolgt nach dem TAUC-Verfahren, wobei die Wurzel des Produktes aus Absorption $F(R)$ und Planckschem Wirkungsquantum und der Wellenzahl ν gegen die Photonen Energie E aufgetragen wird. Es ergibt sich ein charakteristischer Kurvenverlauf, der in Abbildung 2.19. beispielhaft dargestellt ist. Die Bandlücke wird durch lineare Extrapolation des Bereiches um den Wendepunkt bestimmt, die Bandlücke E_g entspricht dabei dem Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse (s. Abbildung 2-19).

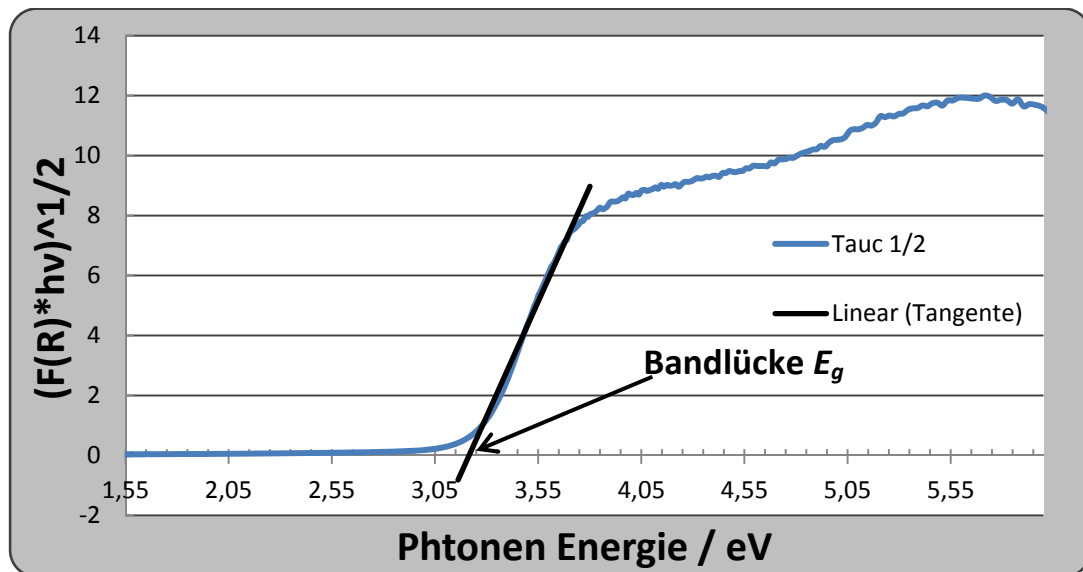


Abbildung 2-19: Bestimmung der Bandlücke von einem TiO_2 -Standard (Millenium PC-50) mithilfe des Tauc-Verfahrens [93,94].

2.5.3 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM/TEM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDAX) [95,96]

Die Elektronenmikroskopie ist eine häufig verwendete Methode zur Aufnahme von Objekten zwischen 100 μm und 0,1 nm. Es wird grundsätzlich zwischen der Transmissions- und der Rasterelektronenmikroskopie unterschieden. In beiden Methoden werden im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop, beschleunigte Elektronen zur Bilderzeugung genutzt. Ein schematischer Aufbau eines Transmissions- und Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 2-20 gezeigt.

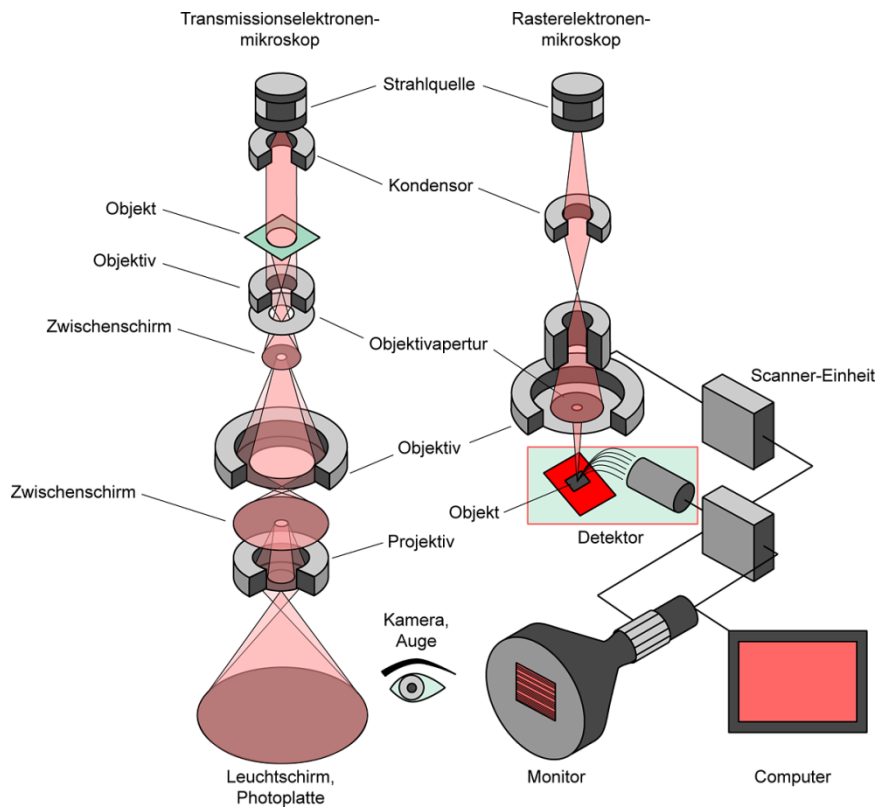


Abbildung 2-20: Schematischer Aufbau eines Transmissions- (links) und Rasterelektronenmikroskops (rechts) [95].

Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops wird nach Abbe durch Gleichung 2.32 beschrieben.

$$\Delta x = \frac{\lambda}{NA} = \frac{\lambda}{n \cdot \sin(\alpha)} \quad (2.32)$$

Hierbei entspricht Δx dem dichtesten Abstand zweier Punkte, die noch als solche erkennbar sind, λ ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und NA ist die Numerische Apertur. Diese setzt sich aus dem Brechungsindex n und dem Akzeptanzwinkel α zusammen und beträgt bei einem typischen Mikroskop $NA \approx 1/3$. Hieraus wird ersichtlich, dass kürzere Wellenlängen der genutzten Strahlung das Auflösungsvermögen verbessern. Bei einem Lichtmikroskop wird die Auflösung durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts beschränkt und daraus ergibt sich ein maximales Auflösungsvermögen von 500 nm. In einem Elektronenmikroskop kann die Wellenlänge der Elektronen über die Beschleunigungsspannung des Mikroskops eingestellt werden. In einem zeitgemäßen Rasterelektronenmikroskop kann die Beschleunigungsspannung zwischen 1 - 30 kV variiert werden, während ein TEM Beschleunigungsspannungen von bis zu 200 kV nutzt. Dadurch ergibt sich für ein REM ein Auflösungsvermögen von wenigen Nanometern und bei einem TEM sogar von unter einem Nanometer.

Im Unterschied zu einem TEM, bei dem die Strahlungsquelle das Objekt wie bei einem Lichtmikroskop „durchleuchtet“, wird der Elektronenstrahl auf einen kleinen Bereich der Probe

fokussiert (≈ 10 nm). Zur Bilderzeugung wird nun ähnlich wie in einer Bildröhre das Objekt zeilenweise abgerastert. Dabei wird jeweils die emittierte Strahlung (meistens die Sekundärelektronen) detektiert und dadurch das Bild berechnet. Zusätzlich können noch weitere Informationen durch emittierte Strahlung über die Probenzusammensetzung liefern. In einem REM können die meisten Proben, sofern sie geometrisch in die Probenkammer passen, direkt vermessen werden. Bei Isolatoren und Halbleitern können diese zur Verbesserung der möglichen Vergrößerung mit einem dünnen Film, einer leitfähigen Substanz, besputtert werden (meistens Gold oder Kohlenstoff). Die Probenpräparation für ein TEM ist in vielen Fällen sehr aufwendig, da sehr dünne Schichten benötigt werden, die ein „Durchleuchten“ der Probe ermöglichen. Im Falle von Nanopartikeln ist es jedoch meistens möglich, diese in einem flüchtigen Lösungsmittel zu dispergieren und im Anschluss auf einem Kupfergitter zu verteilen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels kann die Probe eingeschleust und vermessen werden.

Durch Wechselwirkung mit den beschleunigten Elektronen können Elektronen aus kernnahen Schalen herausgeschlagen werden. Die entstehenden Vakanzen werden durch Elektronen aus höheren Schalen wieder aufgefüllt, wobei eine für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird. Dieser Effekt kann bei der EDX-Analyse (energie dispersive x-ray) zur Bestimmung der Probenzusammensetzung ausgenutzt werden. Dabei ist zu beachten, dass nur Elemente mit einer Ordnungszahl > 4 detektiert werden können. Ferner bezieht sich die Analyse immer auf ein Probenvolumen, das von der Eindringtiefe der Elektronen abhängig ist, welche durch Dichte und Ordnungszahl der zu vermessenden Elemente beeinflusst wird.

2.5.4 Massenspektrometrie (MS) [90,97,98]

In einem Massenspektrometer (kurz MS) können Ionen entsprechend ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) aufgetrennt und detektiert werden. Zum besseren Verständnis der Methode können die Quellen [90,98] genutzt werden. In dieser Arbeit wurden ein Quadrupol- und ein Sektorfeld- Massenspektrometer zur Analyse der Vorläuferverbindungen und der Produkte genutzt. Ein schematischer Aufbau beider Typen von Massenspektrometern ist in Abbildung 2-21 gezeigt.

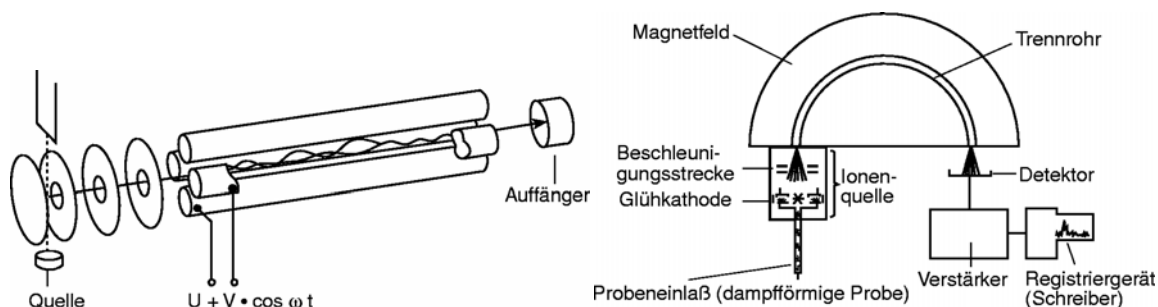


Abbildung 2-21: Schematischer Aufbau eines Quadrupol- (links) und eines Sektorfeld-Massenspektrometers (rechts).

Ein Massenspektrometer lässt sich in vier Funktionsabschnitte unterteilen: Probenzuführung, Ionenerzeugung, Massentrennung und Detektoreinheit. Die Erzeugung der Ionen und Massentrennung erfolgt bei den verwendeten Geräten im Hochvakuum, um unerwünschte Stöße mit Atmosphärgasen zu vermeiden. Für die Probenzuführung gibt es eine Vielzahl von Methoden, die hier nicht alle genannt werden können. Häufig werden die Proben über einen Gas-Einlass in die Ionisierungskammer eingebracht, in den genutzten Massenspektrometern erfolgte die Zuführung über einen Direkt-Einlass. Dem Gas-Einlass wird in der Regel ein Gaschromatograph zur Auftrennung von Stoffgemischen vorausgeschaltet. Der Direkt-Einlass kann entweder über ein Schleusensystem, beispielsweise mit einer beheizbaren Schubstange, erfolgen oder durch Belüften und anschließendem Evakuieren der Schleusenkammer mit einer beheizbaren Knudsenzelle. Das Probengas kann im Anschluss auf verschiedene Arten (Elektronenstoß-, chemische-Ionisation, Fast-Atom-bombardment Elektronenspray, usw.) ionisiert werden. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Elektronenstoß-Ionisation (EI) verwendet wurde, wird diese hier exemplarisch erklärt. Bei der Elektronenstoß-Ionisation wird ein Molekularstrahl der Probe senkrecht zu einem Elektronenstrahl (zwischen Glühkathode und Anode) gebracht. Die zwischen der Kathode und Anode angelegte Spannung beträgt bei der EI üblicherweise ca. 70 eV. Bei dem Zusammenstoß der beschleunigten Elektronen mit den Molekülen der Probe wird Energie auf die Moleküle übertragen und es werden Ionen gebildet. Diese häufig sehr instabilen primären Ionen können zu kleineren Fragmenten zerfallen. Diese charakteristischen Fragmentierungsmuster können neben den Isotopenmustern zur Identifizierung der Produkte genutzt werden.

Die fragmentierten Ionen werden im nächsten Schritt in einem elektrischen Feld beschleunigt und anschließend durch die Ablenkungskraft im Magnetfeld nach ihrem m/z -Verhältnis aufgetrennt. Die Trennung der beschleunigten Ionen kann auf verschiedene Arten realisiert werden, wobei hier nur die Methoden eines elektrischen Quadrupolfeldes und die Auftrennung im Sektorfeld erläutert werden.

In einem Sektorfeld-Massenspektrometer werden die beschleunigten Ionen in einem homogenen Magnetfeld nach ihrem Verhältnis aus m/z aufgetrennt und detektiert.

Bei einem Quadrupol handelt sich um vier parallel zueinander angeordnete Stabelektroden (s. Abbildung 2-21). An jedes Paar von gegenüberliegenden Elektroden wird eine Gleichspannung U

angelegt, die mit einer hochfrequenten Wechselspannung $V \cdot \cos(\omega \cdot t)$ überlagert wird. Der Ionenstrahl im Inneren des Quadrupols wird in massenabhängige Schwingungen versetzt. Nur für Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis ist eine stabile Flugbahn möglich, alle anderen treffen auf die Stäbe und werden hierdurch entladen. Durch Variation von Gleich- und Wechselspannung kann das Masse/Ladungs-Verhältnis für die stabile Flugbahn verändert werden.

Der Ionennachweis erfolgt meist in einem Sekundärelektronenvervielfacher, der die Ladung auftreffender Ionen nach Vervielfachung in einen messbaren Strom umwandelt. Das resultierende Signal wird von einem Computer detektiert und grafisch als Intensität gegen m/z -Verhältnis ausgegeben.

2.5.5 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG/DTA)

[99,100,101,102]

Die Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse werden zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Proben genutzt. Die Probe wird dabei in kontrollierter Atmosphäre in einem Korundtiegel erhitzt und kontinuierlich gewogen. Bei einer Differenzthermoanalyse wird zusätzlich die Temperatur direkt unterhalb des Tiegels mithilfe eines Thermoelements bestimmt und mit der in einem Referenztiegel verglichen. Falls die Probe eine endotherme oder exotherme Reaktion, durch eine chemische Reaktion, Änderungen des Aggregatzustandes oder Phasenumwandlungen erfährt, wird dieses in Form einer Temperaturänderung detektiert (s. Abbildung 2-22).

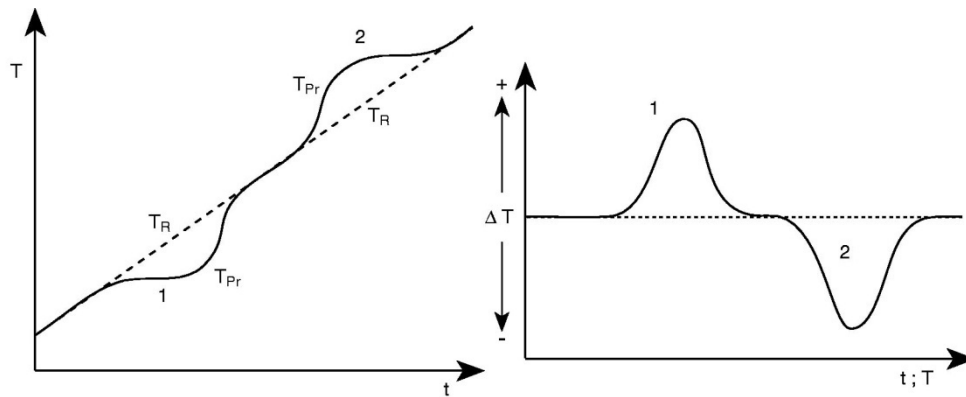


Abbildung 2-22: Zeitlicher Signalverlauf einer DTA-Messung, dabei entspricht T_{Pr} der Proben­temperatur und T_R der Referenz­temperatur. Signal 1 zeigt einen exothermen Vorgang und Signal 2 entspricht einem endothermen Vorgang [99].

Ein vertiefendes Hintergrundwissen kann der folgenden Literatur entnommen werden [100,101,102]. In dieser Arbeit wurde die TG und DTA hauptsächlich zur Untersuchung der Precursorverbindungen genutzt. Insbesondere der Massenverlust, die Verdampfungstemperatur und die Menge an Rückständen der einzelnen Vorläuferverbindungen konnten so bestimmt werden. Eine schematische Abbildung eines kombinierten TG/DTA-Gerätes ist in Abbildung 2-23 gezeigt.

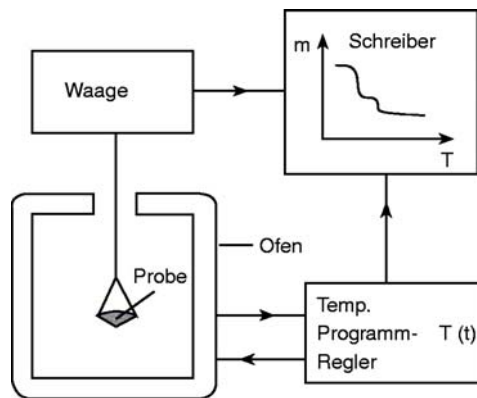


Abbildung 2-23: Schematischer Aufbau einer Thermowaage, in der eine Probe in bekannter Atmosphäre erhitzt wird. Die Masse der Probe wird dabei kontinuierlich bestimmt, um den thermischen Verlust von flüchtigen Substanzen zu verfolgen [99].

2.5.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [103,104,105]

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse handelt es sich um eine zerstörungsfreie Analyse zur Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen. Die Methode basiert auf der Fluoreszenzspektroskopie und nutzt dabei Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge λ zwischen 2

und 0,02 nm zur Fluoreszenzanregung.

Durch Bestrahlung einer Probe mit polychromatischer Röntgenstrahlung werden Elektronen aus der inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen. Unter Abgabe von Fluoreszenzstrahlung werden diese Vakanzen durch Elektronen höherer Schalen wieder aufgefüllt. Die Fluoreszenzstrahlung ergibt ein für jedes Element charakteristisches Linienspektrum, wobei die Intensität der emittierten Strahlung vom Gehalt des Elements abhängig ist. Durch Ermittlung der Peakflächen können deshalb quantitative Aussagen der Elementzusammensetzung gemacht werden.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die μ -RFA-Analyse verwendet; hierbei wird der Röntgenstrahl mittels Röntgenoptiken auf wenige Mikrometer fokussiert. Dadurch kann eine Auflösung im Mikrometerbereich erhalten werden, wodurch orts aufgelöste Mappings der Elementzusammensetzung von Oberflächen möglich werden. Die Methode kann Elemente ab Bor (Ordnungszahl = 4) detektieren, wobei eine hinreichende quantitative Analyse erst ab Natrium möglich ist.

Die benötigte energiereiche Röntgenstrahlung wird mittels einer Röntgenröhre mit einem Anodentarget aus Rhodium, Wolfram, Molybdän, Chrom oder Gold erzeugt. Die hierdurch entstehende energiereiche Röntgenstrahlung liegt mit Anregungsenergien von häufig mehr als 40 kV über denen eines typischen Rasterelektronenmikroskops. Infolgedessen können auch Übergänge mit höherer Anregungsenergie angeregt werden. Dieses kann vorteilhaft sein, wenn bei niedrigen Anregungsenergien Überlagerungen zwischen verschiedenen Elementen vorliegen, die eine quantitative Messung ungenau oder gar unmöglich machen. Beispielsweise können Yttrium und Zirkonium nicht mithilfe der EDX-Analyse quantitativ bestimmt werden, da die L-Banden beider Elemente sich teilweise überlappen. Die K-Banden liegen ausreichend getrennt vor, benötigen aber Anregungsenergien von über 15 kV. Diese können mit 30 kV nicht quantitativ angeregt werden, da hierfür Röntgenstrahlen mit mehr als der doppelten Anregungsenergie benötigt werden. In einer Rhodium-Röntgenröhre mit 40 kV ist eine quantitative Bestimmung deshalb ohne Weiteres möglich.

2.5.7 BET-Oberflächenbestimmung (BET) [51,105,106,107]

Die spezifische Oberfläche eines Festkörpers wurde mithilfe der Stickstoff-Adsorption nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode bestimmt. Die Methode basiert auf der Adsorption von Gasmolekülen an einem Festkörper.

Die Probe wird zunächst im evakuierten Zustand erhitzt um alle anhaftenden Gase vollständig zu desorbieren. Die Probe befindet sich dabei in einem Probenraum mit bekanntem Volumen. Dieser wird anschließend evakuiert und die Probe mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C abgekühlt. Im Folgenden wird das Volumen mit bekannten Mengen an Stickstoff gefüllt und jeweils der

Druck bestimmt. Die Abweichung zwischen dem bestimmten Druck p und p_0 wird durch die Adsorption von Stickstoff an der Oberfläche verursacht. Das Verhältnis aus p/p_0 ist in einem bestimmten Druckbereich proportional zur Menge an adsorbiertem Gas n_{Ads} .

Durch Bestimmung der spezifischen Oberfläche können Aussagen über die mittlere Größe von Partikeln mit bekannter Morphologie und Dichte getroffen werden. Bei Annahme von sphärischen Partikeln ergibt sich der Partikeldurchmesser D_{BET} zu

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (2.33)$$

Hierbei ist S die spezifische Oberfläche und ρ ist die Dichte des Materials, wobei meistens in guter Näherung die Dichte des Bulk-Materials verwendet werden kann [18]. Zur Verifizierung der Morphologie müssen REM- oder TEM-Aufnahmen der Partikel angefertigt werden.

2.5.8 Inductively coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) [108,109]

Die Optische Emissionsspektrometrie (OES) ist eine Methode zur simultanen Multielement Analyse. Die benötigte Anregungsenergie zur optischen Emission wird in diesem Fall durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) bereit gestellt. Die ICP-OES hat sich in den letzten Jahren zu einer Standardmethode zur quantitativen Multielementanalyse entwickelt.

Prinzipiell wird eine in Wasser gelöste Probe verdampft und mithilfe eines Inertgasstroms in das Plasma eingebracht. Im Plasma wird die Probe verdampft, dehydratisiert, atomisiert und schließlich zur Emission der elementspezifischen Strahlung angeregt. Vorwiegend wird ein Argonplasma verwendet, welches hohe Temperaturen von 6000 - 12000 K erlaubt und als einatomiges Gas nur wenige Linien emittiert. Durch die hohen Temperaturen können auch gebildete schwer zersetzliche Oxide atomisiert und angeregt werden. Die emittierte Strahlung kann mithilfe eines Monochromators aufgespalten und anschließend detektiert werden. Moderne Geräte nutzen meistens Polychromatoren, welche die Strahlung auffächern und auf einen CCD-Flächendetektor leiten. Dadurch ist es möglich, das gesamte Emissionsspektrum simultan zu detektieren. Bei der quantitativen Analyse wird eine Kalibrierung mit einem Referenzstandard benötigt.

3 Verwendete Precursorsysteme und allgemeine Durchführung des CVS-Verfahrens

In diesem Kapitel werden die Versuchsreihen zur Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Metalloxid-Nanopartikel beschrieben. Zunächst werden die verwendeten Vorläuferverbindungen kurz vorgestellt. Im Folgenden wird eine allgemeine Durchführung eines CVS-Experimentes beschrieben, wobei nahezu jedes Stoffsystem leichte Abweichungen in der Darstellung benötigt. Aus diesem Grunde wird die tatsächliche Reaktionsdurchführung in den einzelnen Versuchsreihen nochmals gesondert beschrieben. Ferner wird für jedes der in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme eine kurze Einführung in die Literatur gegeben und der aktuelle Stand der Forschung beschrieben.

3.1 Precursorsysteme

Für die Gasphasensynthese von Metalloxiden werden Vorläuferverbindungen benötigt, welche erstens unzersetzt verdampfbar sein müssen und sich zweitens zum gewünschten Metalloxid umsetzen lassen. Ohne diese primären Eigenschaften lässt sich eine chemische Gasphasensynthese nicht realisieren.

Zusätzlich existiert noch eine Reihe von sekundären Eigenschaften, die diese Precursor erfüllen sollten, um eine geeignete Vorläuferverbindung für die CVS-Methode darzustellen. Zu den wichtigsten Sekundäreigenschaften zählen eine möglichst hohe Flüchtigkeit bei niedrigen Temperaturen, eine niedrige Reaktivität bei Raumtemperatur (selbst an feuchter Luft), der Aggregatzustand bei Synthesebedingungen und eine möglichst kostengünstige Darstellung des Vorläufers. Als Maß für die Flüchtigkeit einer Substanz dient die Temperatur, bei der sie einen Dampfdruck von 100 mbar hat, im Folgenden als $T_{DD,100}$ bezeichnet. Da eine CVS-Synthese in der Regel einen Gesamtdampfdruck (Summe aller Precursor-Partialdrücke) zwischen 10 mbar und 200 mbar benötigt. Hierbei handelt es sich lediglich um einen empirisch ermittelten Sättigungsbereich, der für eine Synthese optimal ist. Bei der Verwendung niedrigerer Partialdrücke verschlechtert sich das Verhältnis von Partikel- zu Schichtbildung und auch der Stoffmengenumsatz pro Zeit wird geringer. Im Falle höherer Partialdrücke kann es vermehrt zu Verwachsungen zwischen den primären Partikeln kommen [1]. Die nötigen Precursor-Partialdrücke können in realen Stoffsystemen signifikant hiervon abweichen, trotzdem haben sich 10 mbar - 200 mbar als Faustregel für eine erfolgreiche CVS-Synthese bewährt [73,83,110].

Zusammenfassend hat ein optimaler Precursor die folgenden Eigenschaften:

- $T_{DD,100} \approx 40 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- Bei RT keine Reaktion mit Luft (auch feucht)
- Umsetzung zu kristallinen Produkten bei möglichst geringen Temperaturen
- Bei der gesamten Synthese keine Bildung giftiger oder korrosiver Gase
- Günstig kommerziell erwerblich

Alle Eigenschaften vereinen jedoch nur die wenigsten Substanzen und deshalb müssen häufig Kompromisse bei der Wahl des Precursors eingegangen werden.

Grundsätzlich stellt sich die Frage, ob ein metallischer-, metallorganischer-, kohlenwasserstoffhaltiger oder ein metallhalogenid Precursor verwendet werden soll. Alle Precursorgruppen bieten eine Reihe von Vor- und Nachteilen. Beispielsweise sind reine Metalle aufgrund der starken Metallbindung meistens wenig flüchtig und eignen sich nur in Ausnahmefällen als Precursor für das CVS-Verfahren. Beispiele für geeignete metallische Vorläufer sind Zink, Quecksilber, Bismut und die Alkalimetalle, weil alle genannten Elemente eine ausreichend niedrige Verdampfungstemperatur $T_{DD,100}$ besitzen. Trotzdem sind auch in diesen Fällen die Halogenide häufig deutlich flüchtiger (s. Tabelle 3-1). Auch einige metallorganische Substanzen dieser Elemente besitzen eine höhere Flüchtigkeit, wie zum Beispiel die Dialkylzinkverbindungen.

Tabelle 3-1: Flüchtigkeit einiger ausgewählter Metalle und Metallchloride [111].

Element/Verbindung	$T_{DD,100} / \text{ }^\circ\text{C}$	Siedepunkt / $^\circ\text{C}$
Zink	716	907
Zink(II)-chlorid	592	731
Quecksilber	250	356
Bismut	1267	1562
Bismut(III)-chlorid	329	439

Die Frage, ob sich ein halogenhaltiger bzw. -freier Precursor eignet, lässt sich nicht pauschal für alle Metalloxide herleiten. Einerseits wird die großtechnische Darstellung von Titan(IV)-oxid unter Verwendung von TiCl_4 durchgeführt [196], andererseits ist beispielsweise die Bildung von Zinkoxid bei 1000 K aus gasförmigen Zinkchlorid und Sauerstoff thermodynamisch nicht bevorzugt ($\Delta G_R^{1000\text{K}} = 26,4 \text{ kJ}$). Auch die Verdampfungstemperaturen liegen bei einigen Metallhalogeniden, im Vergleich zu metallorganischen Verbindungen, sehr hoch (s. Tabelle 3-1). In Hinsicht einer wirtschaftlichen Nutzung des Verfahrens ist eine Verwendung der Halogenide jedoch von besonderem Vorteil, da das Halogen in dem in Abbildung 3-1 gezeigtem Kreisprozess immer wieder verwendet werden kann, während organische Vorläuferverbindungen zu CO_2 und Wasser oxidiert werden. Als einzige Rohstoffe werden bei Metallhalogenid-

Vorläuferverbindungen folglich das Metall und eine Sauerstoffquelle benötigt, da das verwendete Halogen im Kreislauf genutzt wird.

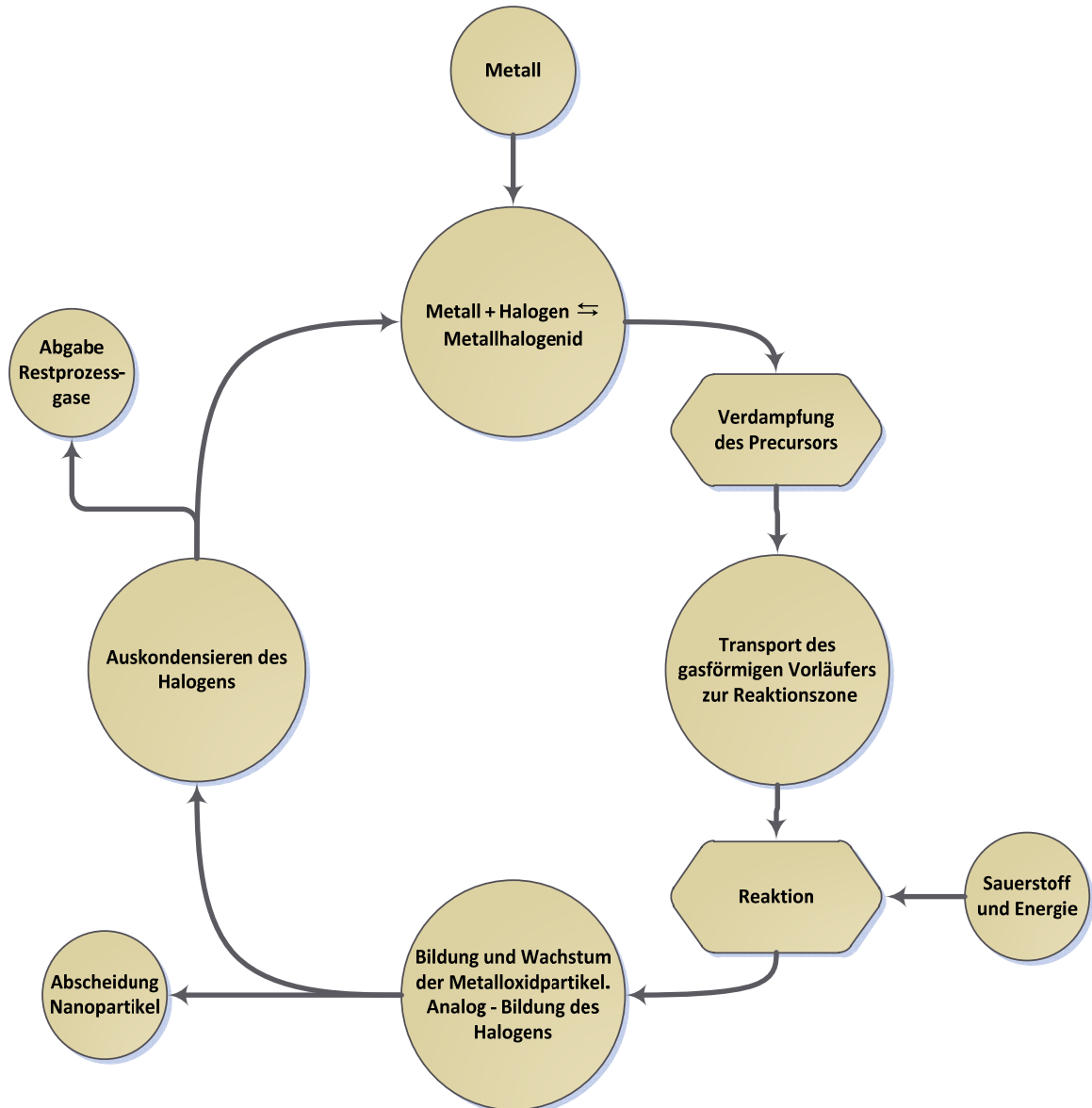


Abbildung 3-1: Mögliche Prozessführung einer Gasphasensynthese von Metalloxiden unter Verwendung von Metallhalogenid-Vorläuferverbindungen.

Gerade in Zeiten, in denen Umweltaspekte immer größere Bedeutung erlangen, ist ein solcher Kreisprozess durchaus anzustreben. Die Verwendung von metallorganischen Verbindungen ist in den meisten Fällen nicht erstrebenswert und sollte nur genutzt werden, wenn die Halogenverbindungen bzw. die reinen Metalle nicht die benötigten Eigenschaften aufweisen. Metallorganische Verbindungen sind häufig sehr reaktiv und können deshalb nur unter Schutzgas gehandhabt werden. Zusätzlich werden bei ihrer Darstellung große Mengen an Lösungsmitteln verbraucht und es können bei der Synthese giftige Nebenprodukte entstehen.

Daraus folgt, dass metallorganische Verbindungen häufig deutlich kostenintensiver als die entsprechenden Halogenide sind, welche oft schon bei der Herstellung des Metalls als Nebenprodukt anfallen [112]. Bedingt durch die häufig erhöhte Reaktivität von metallorganischen Verbindungen ergeben sich jedoch auch einige Vorteile. Zum Einen können kristalline Produkte häufig schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen erhalten werden, da durch die Bildung des sehr stabilen Kohlenstoffdioxids das thermodynamische Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben wird. Deshalb können die meisten metallorganischen und kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C zu den Metalloxiden umgesetzt werden. Zum Anderen kommt es nicht zur Bildung von korrosivem Halogen, wodurch neben keramischen auch günstige metallische Reaktormaterialien verwendet werden können. Darüber hinaus können die bei der thermischen Zersetzung von metallorganischen und kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen gegebenenfalls entstehenden Ruße das Keimwachstum hemmen und so zu kleineren Partikeln führen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass die Vorteile der Halogenide überwiegen. In einigen Fällen können diese jedoch aus thermodynamischen Gründen nicht eingesetzt werden oder es sind sehr niedrige Synthesetemperaturen nötig um z.B. ein Substrat nicht zu beschädigen (Schichtabscheidung auf Polymerfolien). In diesen Fällen muss auf kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen zurückgegriffen werden.

3.1.1 Untersuchung der verwendeten Precursor

In diesem Abschnitt werden alle in dieser Arbeit verwendeten Vorläuferverbindungen nochmals kurz vorgestellt. Insbesondere wird Ihr Verdampfungsverhalten kurz beschrieben. Im Anhang dieser Arbeit sind alle Dampfdruckkurven zu finden. Falls keine Dampfdruckkurve bekannt war, wurden die Verbindungen in einem Quarzrohr mit einem Durchmesser von 25 mm bei verschiedenen Temperaturen für ca. 1 h verdampft. Hierbei wurden die Precursor mit einem konstanten Argon-Volumenstrom von 20 l/h überströmt. Der verdampfte Precursor wurde in einem mit Eis gekühltem Kolben wieder auskondensiert. Anschließend wurde die transportierte Stoffmenge der Vorläuferverbindung bestimmt und hieraus die überführte Stoffmenge pro Zeit [mol/h] ermittelt.

Precursor im Stoffsyst em Al/Y/Yb/Zr/O

Für die Darstellung von dotiertem Zirkoniumdioxid wurden ausschließlich die Metallchloride (AlCl_3 , YCl_3 , YbCl_3 , ZrCl_4) als Vorläuferverbindungen verwendet. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um hygroskopische Salze, wobei ausschließlich die wasserfreien Salze verwendet wurden. Die hydratisierten Salze bilden teilweise unter Abspaltung von Halogenwasserstoff die

zugehörigen Metalloxide und können deshalb nicht ohne Weiteres in die Gasphase überführt werden. Deshalb wurden die Salze stets in gasdichten Gefäßen unter Argon aufbewahrt. Die Schmelz- und Siedepunkte, sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Zusammenfassung der Schmelz- und Siedepunkte der Vorläuferverbindungen zur Darstellung von dotiertem Zirkoniumdioxid [111].

Verbindung	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C
Aluminium(III)-chlorid	193	181*
Yttrium(III)-chlorid	721	1484
Ytterbium(III)-chlorid	875	1313**
Zirkonium(IV)-chlorid	437	336*

*Sublimationspunkt, ** Extrapoliert aus Dampfdruckkurve

Aluminiumchlorid ist aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit in vielen CVS-Synthesen zur Darstellung von Aluminiumoxid [110], Mullit [70], und zur Beschichtung von Metalloxid-Partikeln verwendet worden [72]. Zirkoniumtetrachlorid ist von Y. SUYAMA et al. zur Darstellung von Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln angewendet worden [113]. Zusätzlich wurde es zusammen mit YCl_3 zur Schichtabscheidung in einem patentierten CVD-Verfahren der Firma Westinghouse Electric Corp. [114] verwendet. Für die Darstellung von ytterbiumdotiertem Zirkonium(IV)-oxid wurden keine Veröffentlichungen einer Gasabscheidungsreaktion gefunden.

In den Massenspektren wurde bei allen hier aufgeführten Verbindungen neben den Monomeren auch Dimere vorgefunden, wie es auch schon von H. SCHÄFER et al. beobachtet wurde [115]. Zusätzlich wurde im System Yttriumtrichlorid/Zirkoniumtetrachlorid untersucht, ob eine Reaktion beider Verbindungen in der Gasphase beobachtet werden kann. Dazu wurde Zirkoniumtetrachlorid Dampf in einer Doppelknudsenzelle über heißes Yttriumchlorid geleitet und anschließend in ein Massenspektrometer überführt. Hierbei konnten jedoch keine gasförmigen Heterokomplexe beobachtet werden, sondern ausschließlich die monomeren und dimeren Gaskomplexe der einzelnen Verbindungen.

Die Dampfdruckkurven und Massenspektren ($ZrCl_4$) der verwendeten Precursor sind im Anhang abgebildet.

Precursor im Stoffsystem Zn/Al/O

Für die Synthese von Zinkoxid und zur Darstellung von aluminiumdotiertem Zinkoxid wurden verschiedene Vorläuferverbindungen verwendet. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen, kohlenwasserstoffhaltige und anorganische Precursor.

Als anorganischer Zink-Precursor wurde metallisches Zink verwendet, dessen Dampfdruckkurve im Anhang abgebildet ist. Zink hat einen Schmelzpunkt von 419,5 °C und einen Siedepunkt von 907 °C, sodass es sich in ausreichenden Mengen für eine chemische Gasphasensynthese unterhalb von 800 °C verdampfen lässt. Als Aluminiumprecursor der Synthesen wurde

Aluminium(III)-iodid verwendet, welches einen Schmelzpunkt von 191 °C und einen Siedepunkt von 360 °C hat. Durch seine hohe thermische Stabilität zersetzt es sich unter Schutzgasatmosphäre, auch oberhalb von 800 °C, nicht. Diese thermische Stabilität ist entscheidend für den Erfolg der Synthese, da es, bedingt durch den verwendeten Versuchsaufbau, vor der Umsetzung mit Sauerstoff über heißes Zink geleitet wird. Metallorganische bzw. kohlenwasserstoffhaltige Aluminiumverbindungen würden sich unter diesen extremen Bedingungen unter Abspaltung der organischen Reste zersetzen. Eine spätere Mischung der Precursor ist apparativ aufwändiger und hätte gleichzeitig eine kürzere Homogenisierungsphase zur Folge. Hierdurch könnte die Bildung von Phasengemischen aus Aluminium- und Zinkoxid gegenüber der Bildung von Mischkristallen der Form $Zn_{1-x}Al_xO_{1+2x}$ bevorzugt sein. Die verwendeten Stoffmengen wurden über die Dampfdrücke der Verbindungen eingestellt.

Als kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen wurden zwei verschiedene Zinkverbindungen ausgewählt. Zum Einen Zink(II)-acetylacetonat ($Zn(acac)_2$) welches häufig in CVD-Synthesen zur Zinkoxidschicht-abscheidung eingesetzt wird [116,117,118,119] und zum Anderen Zink(II)-acetat ($Zn(ac)_2$) als ungiftige Alternativverbindung. Beide Precursor sind kostengünstig kommerziell erwerblich. Sie zersetzten sich unterhalb der Siedetemperatur und es sind keine Dampfdruckkurven der Verbindungen bekannt. Die überführbare Stoffmenge der Verbindungen wurde in dieser Arbeit experimentell bestimmt. Die ermittelten Werte in mol/h dienen als Grundlage für die gewählten Reaktionsbedingungen, sie sind im Anhang zu finden.

Als kohlenwasserstoffhaltige Aluminium-Vorläuferverbindung wurde Aluminium(III)-acetylacetonat verwendet, zumal es den gleichen organischen Liganden wie $Zn(acac)_2$ aufweist bei gleichzeitig hoher Stabilität. Die Verbindung ist kostengünstig kommerziell zu erwerben, kann unzersetzt verdampft werden und hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von 191 °C und Siedepunkt von 315 °C. Untersuchungen im Massenspektrometer zeigen die Existenz von dimeren und trimeren Gaskomplexen, wie sie auch bei Zink(II)-acetylacetonat beobachtet worden sind. Beim gemeinsamen Erhitzen einer 1 zu 1 Mischung aus Aluminium(III)-acetylacetonat und Zink(II)-acetylacetonat wurden auch gasförmige Heterokomplexe gefunden, wodurch der Einbau von Aluminiumionen ins Zinkoxidgitter begünstigt werden könnte (s. Anhang). Von Aluminium(III)-acetylacetonat wurde ebenfalls die überführbare Stoffmenge bestimmt (s. Anhang).

Die Verbindungen $Zn(acac)_2$, $Zn(ac)_2$, $Al(acac)_3$, AlI_3 und Zink konnten käuflich erworben werden. AlI_3 , $Zn(acac)_2$ und $Zn(ac)_2$ wurden für die Synthese durch Sublimation vor der Reaktion auf gereinigt.

Precursor im Stoffsystem Bi/Al/O

Für die Darstellung von $Al_4Bi_2O_9$ wurden verschiedene Vorläuferverbindungen gewählt. Hierbei kamen metallorganische, kohlenwasserstoffhaltige und metallhalogenid Verbindungen zum

Einsatz. Die verwendeten Aluminiumvorläuferverbindungen Aluminiumacetylacetonat, Aluminiumchlorid und Aluminiumiodid sind schon in den vorherigen Abschnitten näher erläutert worden, weshalb hier ausschließlich die Bismutverbindungen beschrieben werden.

Als Metallhalogenid-Precursorverbindungen wurden Bismut(III)-chlorid und Bismut(III)-iodid verwendet. Bismutchlorid hat deutlich niedrigere Schmelz- und Siedepunkte, es lässt sich folglich bei tieferen Temperaturen in die Gasphase überführen. Die hohe thermodynamische Stabilität von Bismutoxidchlorid könnte die Synthese jedoch erschweren. Bismutiodid hat einen Schmelzpunkt von 409 °C [111] und zersetzt sich vor dem Sieden bei Temperaturen von etwa 475 °C zu Bismut(I)-iodid und Iod [120]. Durch die hohen benötigten Verdampfungstemperaturen von über 400 °C bei einer gleichzeitig niedrigen Zersetzungstemperatur von 475 °C wird die Durchführung einer CVS-Synthese deutlich erschwert. Die Dampfdruckkurven beider Verbindungen sind im Anhang zu finden. Beide Precursor konnten kommerziell erworben werden.

Als metallorganische Vorläuferverbindungen wurde die Triaryl-Bismutanverbindungen - Bi(o-tolyl)₃ verwendet. Die Gruppe der Triaryl-Bismutverbindungen sind bekannt für ihre hohe thermische Stabilität [121]. Zur Bestimmung der optimalen Verdampfungstemperaturen wurde die überführte Stoffmenge bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt (s. Anhang). Die massenspektrometrische Analyse zeigte die Bildung von dimeren und trimeren Gaskomplexen. Die Massenspektren und das Ergebnis einer thermogravimetrischen Analyse von Bismut(o-tolyl)₃ sind im Anhang zu finden. Da dieser Precursor nicht kommerziell erhältlich ist, wurde er über eine einstufige Grignard-Synthese dargestellt und in Isopropanol umkristallisiert, was ebenfalls im Anhang beschrieben wird.

Für die Synthese von mit Yttrium dotiertem Bismutoxid konnte zur Vermeidung der Bildung von Bismutoxidchlorid kein Yttriumchlorid als Precursor eingesetzt werden. Deshalb wurde als Yttriumprecursor die kohlenwasserstoffhaltige Verbindung Y(tmhd)₃ (Yttrium(Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat))₃) verwendet, welche sich rückstandsfrei verdampfen lässt (s. Anhang) [122]. Im Massenspektrum wurden von Y(tmhd)₃ neben dem Monomer, auch Dimere der Verbindung nachgewiesen (s. Anhang).

Precursor im Stoffsystem Ti/I/O und Al/I/O

Für die Darstellung von ioddotiertem Titanoxid wurde Titan(IV)-iodid als Single-Source-Precursor verwendet. Titaniodid hat einen Schmelzpunkt von 155 °C und einen Siedepunkt von 378 °C [111]. Die verwendete Dampfdruckkurve und das Massenspektrum von Titaniodid sind im Anhang abgebildet. Die Darstellung des Titaniodids erfolgte aus den Elementen und ist ebenfalls im Anhang beschrieben.

Für die Darstellung von ioddotiertem Aluminiumoxid wurde das weiter oben schon beschriebene Aluminiumtriiodid als Precursor verwendet.

3.2 Apparaturen und allgemeine Versuchsdurchführung

Aufgrund der Vielzahl an Zielverbindungen ist eine einheitliche Reaktionsführung nicht möglich gewesen. Für viele Versuchsreihen wurden abweichende Reaktionsbedingungen benötigt, weshalb der Reaktionsaufbau jeweils angepasst wurde. Auf die spezielle Reaktionsführung der einzelnen Synthesereihen wird deshalb in den einzelnen Kapiteln gesondert eingegangen. In diesem Abschnitt wird nur die grundsätzliche Vorgehensweise beschrieben, die Reaktionsparameter genannt und eine Beschreibung der verwendeten Laborgeräte gegeben.

Für die Darstellung von Metalloxiden nach dem CVS-Verfahren werden die in Abbildung 3-2 gezeigten Apparaturen verwendet. Sie bestehen aus einem Heißwandreaktor, einem Reaktionsrohr, einem Aufsatz für die Precursorzuführung, den Gaszuleitungen für Argon und Sauerstoff, einem Vorlagekolben, mehreren Waschflaschen zum Auffangen der Produkte und der Entsorgung der entstehenden Reaktionsprodukte.

Als Heißwandreaktor wurden zwei verschiedene Ofen-Modelle verwendet, die jeweils Vor- und Nachteile besaßen. Es wurde ein Ein-Zonen Ofen der Firma Gero (Modell F 70-500/13), mit der Regeleinheit *REST-E 230/3* und einem Temperaturregler der Firma Eurotherm (Modell 3216), einer maximalen Temperatur von 1300 °C und einer Heizzone mit einer Länge von 60 cm verwendet. Zusätzlich wurde ein Zwei-Zonen Ofen verwendet, der in der Werkstatt des Instituts für Anorganische Chemie hergestellt wurde und maximale Temperaturen von 1050 °C erlaubte. Dieser besaß eine 50 cm lange Heizzone und konnte besonders schnell auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt werden. Innerhalb von 60 min wurde bei diesem Modell die maximale Ofentemperatur erreicht, während der Gero-Ofen ca. 3 h zum Aufheizen benötigte. Die Ofentemperatur des Heißwandreaktors wird im Folgenden als Reaktionstemperatur bezeichnet und mit ϑ_R abgekürzt.

Für die Precursor wurden kleinere Öfen der Firma Daglef Patz Typ HMP (220 V/0,22 kW) verwendet mit einer Heizzone von 17 cm Länge und einer maximalen Temperatur von ca. 400 °C. Die Regelung der Öfen war für die Einstellung des Precursordampfdruckes p_{Me} (Me = Al, Bi, Ti, Y, Yb, Zn, Zr) mit +/- 10 °C nicht ausreichend genau, weshalb die Öfen mithilfe eines Transformators geregelt wurden. Dazu wurde der Ofen auf maximale Temperatur eingestellt und über die Spannung des Transformators geregelt. Die Messung der tatsächlichen Temperatur erfolgte durch ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement. Dadurch konnten die Temperaturschwankungen für die Temperatur der Precursoröfen ϑ_{Me} auf +/- 2 °C gesenkt werden. Die Heizbänder der Firma Roth werden ebenfalls mit einem Transformator geregelt und erlauben eine maximale Temperatur von 450 °C, die ungefähre Temperatur des Heizbandes wird mit ϑ_{HB} bezeichnet.

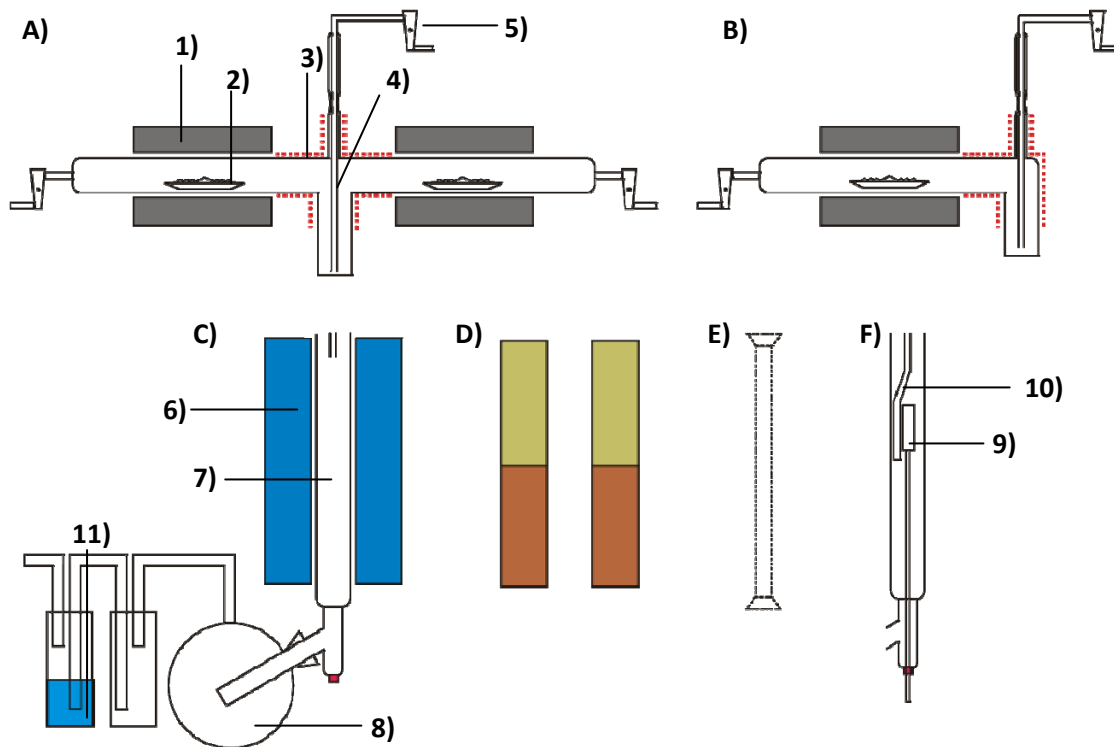
Der Volumenstrom \dot{V}_{Ar,O_2} des zugeführten Gases wurde mithilfe von Schwebekörperdurchflussmessern (SDM) der Firma Vögtlin gemessen. Die Gasdurchflussmengen wurden aus Tabellen für die verschiedenen Gase (Ar und O₂) abgelesen. Es wurden drei verschiedene SDMs verwendet mit verschiedenen maximalen Volumenströmen von ca. 20 l/h, 120 l/h und 500 l/h,

um in allen verwendeten Volumenstrombereichen eine ausreichende Genauigkeit zu gewährleisten. Die Gase wurden wie von Vögtlin vorgegeben mit einem Vordruck von etwa 2 bar zugeführt und bei Raumtemperatur eingeleitet. Die Messung des Volumenstroms erfolgte immer bei Raumtemperatur.

Mit Ausnahme der Reaktionsrohre wurden Glasgeräte aus Borosilicatglas verwendet. Schlaucholiven wurden mithilfe von PVC-Schläuchen verbunden. Alle Schliffe wurden aufgrund der Hitze- und Korrosionsbeständigkeit mit PTFE-Paste der Firma Roth abgedichtet ($T_{\text{Zersetzung}} > 300 \text{ °C}$).

Bei Verwendung des Ofens der Firma Gero wurde stets ein Korundrohr mit einem Durchmesser von 27 mm verwendet. Dieses wurde mit einem NS35 Kern angeschliffen und während der Aufheiz- und Abkühlphasen mit Ventilatoren an den Schliffen gekühlt, um Spannungsrisse zu vermeiden. Im Zwei-Zonen-Ofen wurden Quarzrohre mit Rohrdurchmessern von 25 mm bzw. 9 mm und NS29er bzw. NS14er Kernschliffen verwendet.

Die möglichen Anordnungen der Laborgeräte sind in Abbildung 3-2 gezeigt.



- | | |
|--|---|
| A) Aufsatz mit zwei Feststoffverdampfern | 1) Precursor-Ofen |
| B) Aufsatz mit einem Feststoffverdampfer | 2) Precursor-Keramikschißchen |
| C) Aufbau ab Reaktionszone mit Gero-Ofen | 3) Heizband |
| D) Zwei-Zonen Werkstatt-Ofen | 4) Sauerstoffeinleitung |
| E) Schmales Reaktionsrohr | 5) Schwebekörperdurchflussmesser |
| F) Aufbau mit Tiegel | 6) Heißwandreaktor |
| | 7) Reaktionsrohr |
| | 8) Vorlagekolben |
| | 9) Quarztiegel für Precursor |
| | 10) Veränderte O ₂ -Einleitung |
| | 11) Entsorgung |

Abbildung 3-2: Allgemeine schematische Abbildung der verwendeten Reaktionsführungen für die CVS-Synthese. Zusätzlich konnten die Synthesen in einem horizontalen Aufbau durchgeführt werden, wobei anstelle eines Tiegels ein weiteres Keramikschißchen genutzt wurde.

Als Reaktionszone V_{Reaktion} wird im Weiteren der Bereich nach der Sauerstoffeinleitung im Heißwandreaktor bezeichnet. Die angegebenen Verweilzeiten der Reaktionen geben immer die hydrodynamische Verweilzeit in der Reaktionszone wieder. In dieser Arbeit wird zusätzlich

zwischen zwei berechneten Verweilzeiten unterschieden. Zum Einen wird die Verweilzeit aus den eingestellten Volumenströmen der Gase bei Raumtemperatur berechnet und als τ_{RT} bezeichnet. Zum Anderen wird die Ausdehnung der Gase bei der Reaktionstemperatur betrachtet. Hierbei wird die Veränderung der dynamischen Viskosität η und Dichte δ der Gase ebenfalls beachtet. Die angepasste Verweilzeit ist durch die starke Volumenausdehnung der Gase deutlich verkürzt und wird im Folgenden als $\tau_{\theta R}$ bezeichnet.

Die Reynoldszahlen wurden für alle in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen berechnet und weisen stets einen Wert von unter 1000 auf. Folglich sind alle Synthesen mit einer laminaren Strömung durchgeführt worden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte vernachlässigt wurde. Die genaue Berechnung der Reaktorkennzahlen ist im Anhang angegeben.

In Abbildung 3-3 ist ein Foto der Apparatur zur Darstellung von dotierten Zirkoniumoxid-Partikeln gezeigt.

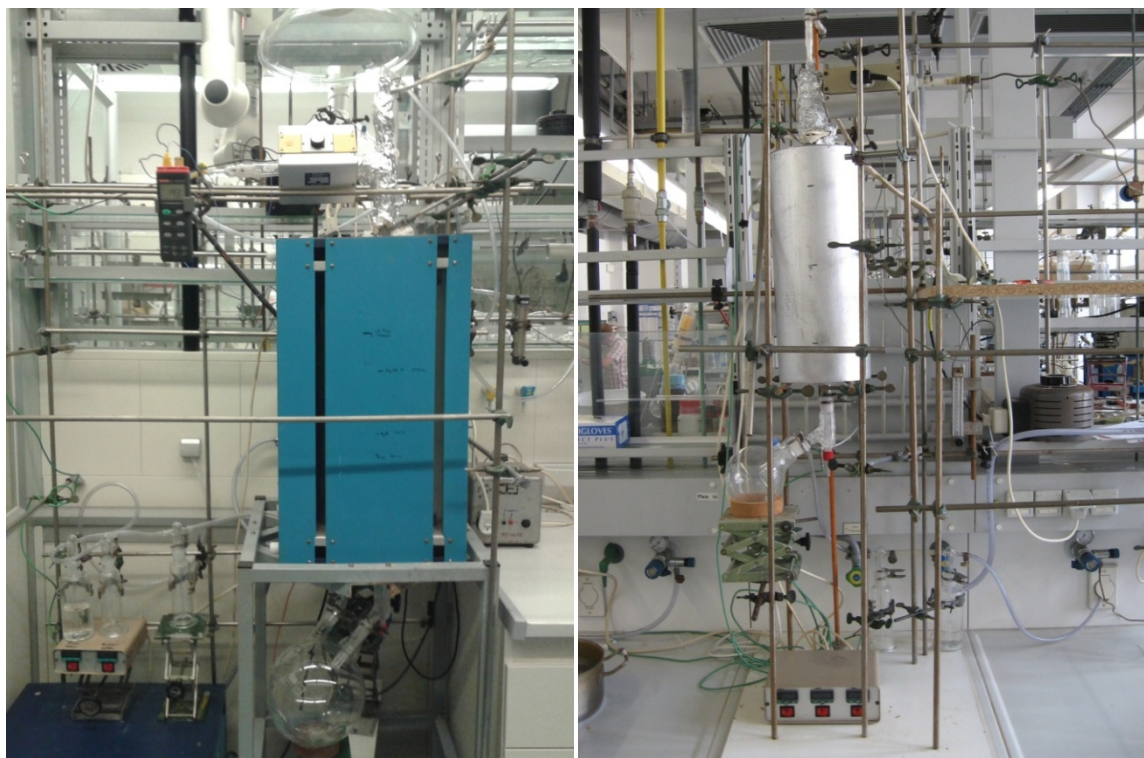


Abbildung 3-3: Fotos der Apparaturen zur Darstellung von dotierten Zirkoniumoxid-Partikeln mit dem Hochtemperatur Gero-Ofen (links) und für weitere Synthesen bei niedrigeren Reaktionstemperaturen mit einem Ofen der Instituts-Werkstatt (rechts).

Allgemeine Reaktionsdurchführung

Die Darstellung der Metalloxid-Nanopartikel erfolgt in einem der in Abbildung 3-2 schematisch gezeigten Heißwandreaktoren. Zunächst wurde der Heißwandreaktor in 3 Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch der/die Precursor-O(Ö)fen und das Heizband in Betrieb genommen, wobei ein Thermoelement in den/die Precursor-O(Ö)fen eingebracht wurde, um die Temperatur innerhalb in des Precursor-Ofens zu bestimmen. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült und sobald eine Temperaturkonstanz aller Öfen erreicht wurde, konnten die Thermoelemente aus den Precursor-Öfen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min gespült, um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. Im Folgenden wurden die verschiedenen Precursor jeweils in die ausgeheizten Keramikschiffchen bzw. den Quarztiegel eingewogen und in die vorgesehenen Öfen platziert.

Um den Dampfdruck der Vorläuferverbindungen nach erfolgter Reaktion möglichst schnell zu reduzieren, wurden nach der gewünschten Reaktionszeit zunächst das Heizband und die Precursor-Öfen abgeschaltet. Nach 1 h wurden auch der Reaktionsofen und der Sauerstoffvolumenstrom abgeschaltet. Die Apparatur wurde über Nacht bei niedrigen Volumenströmen mit Argon gespült, damit sich das feine Aerosol absetzen konnte und sich keine reaktiven Gase mehr in der Apparatur befanden.

Am folgenden Versuchstag konnte die Apparatur gefahrlos geöffnet werden, um das Produkt zu bergen.

4 Partikelsynthese im System Y/Yb/Zr/O

In diesem Kapitel wird die chemische Gasphasensynthese von Zirkoniumoxid und mit Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (im Weiteren kurz als YSZ bezeichnet) beschrieben. Zunächst wird ein kurzer Einblick in das Stoffsystem und die bisher bekannten Arbeiten gegeben. Nachfolgend werden die Versuchsreihen vorgestellt, in denen verschiedene Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Precursorverhältnis, Gaszusammensetzung und Verweilzeit variiert wurden, um deren Einfluss auf die Produktbildung zu bestimmen.

4.1 Das Stoffsystem Y/Yb/Zr/O

Zirkonium(IV)-oxid kommt in vier verschiedenen kristallinen Modifikationen vor. Bei Raumtemperatur bildet sich Baddeleyt (monoklin, $\rho = 5,6 \text{ g/cm}^3$)[112], welches sich bei Normaldruck durch Erhitzen auf $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ in die tetragonale Form ($\rho = 6,1 \text{ g/cm}^3$) [17] umwandelt. Durch weiteres Erhitzen bis $2350 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zur Bildung der kubischen Form des Zirkonium(IV)-oxids ($\rho = 6,27 \text{ g/cm}^3$) [125]. Unter erhöhtem Druck bildet sich ab $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ eine orthorhombische Modifikation aus. Wobei sich alle Hochtemperatur-Phasen bei leichtem Tempern (ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$) oder durch Druck wieder in die monokline Modifikation umwandeln [113]. Es ist jedoch bekannt, dass bei Kristallitgrößen unter 100 nm die tetragonale Modifikation bei Raumtemperatur stabilisiert werden kann: Es bilden sich Gemische aus monoklinem und metastabilen tetragonal kristallisiertem Zirkonoxid. Durch Dotierung mit zwei- und dreiwertigen Elementen (Bsp.: Ca, Mg, Y, alle Seltenerden, und weitere) können die Hochtemperatur-Phasen auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden [43,123,124]. Je nach Dotierungsgrad und Element erhält man so teil-, tetragonales- bzw. vollstabilisiertes (kubisches) Zirkonium(IV)-oxid. Diese werden häufig in Form ihrer englischen Abkürzungen PSZ, TSZ und FSZ (partly/tetragonal/fully stabilized zirconia) bezeichnet. Da es bei unstabilisiertem Zirkonium(IV)-oxid bedingt durch den großen Dichteunterschied zwischen monoklinem und tetragonalem Zirkonium(IV)-oxid ($\rho_{\text{monoklin}} = 5,6 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{tetragonal}} = 6,1 \text{ g/cm}^3$ [3]) zur Rissbildung in Werkstoffen kommen kann, werden in der Technik häufig TSZ und FSZ verwendet. Einige aktuelle Veröffentlichungen zeigen jedoch, dass ein Anteil von monoklinem Zirkonoxid, wie er in PSZ vorhanden ist, vorteilhaft sein kann [3]. Der Phasenbestand des Zr/Y/O Systems ist in Abbildung 4-1 dargestellt und zeigt, dass oberhalb von $8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ eine vollständige Stabilisierung in der kubischen Modifikation von Zirkonium(IV)-oxid bei Raumtemperatur erreicht werden kann.

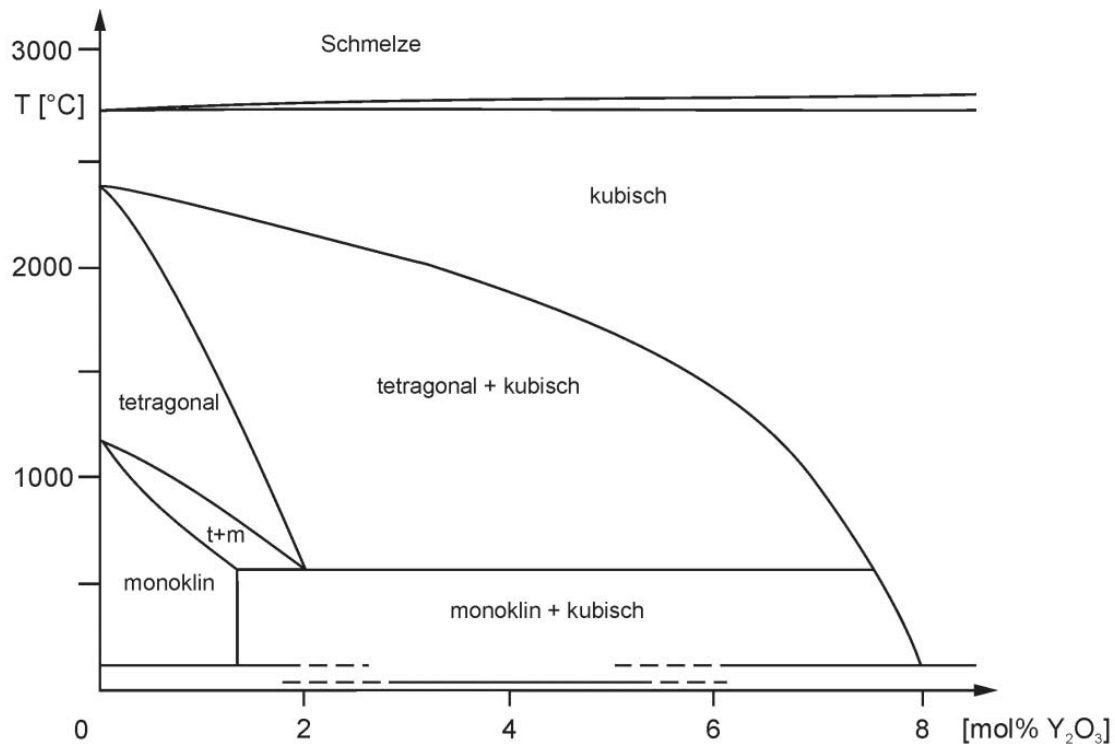


Abbildung 4-1: Phasendiagramm vom ternären Stoffsystem Yttriumoxid in Zirkoniumoxid [125].

Zirkonium(IV)-oxid zählt zu den Hochleistungskeramiken [17], da es einige herausragende Eigenschaften gegenüber weiteren oxidischen Keramiken aufweist. Beispielsweise hat Zirkoniumdioxid eine für Keramiken auffallend geringe Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{25^\circ\text{C}}=2,5 \text{ W/mK}$ [112]) und -ausdehnung [112], wodurch es als Beschichtung für Brennkammern [112] oder Gasturbinen [17] eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist es sehr temperatur- und temperaturwechselbeständig. Die Zirkoniumoxide zeichnen sich wie viele keramische Werkstoffe durch chemische Inertheit gegenüber Säuren und Laugen aus, aber sie besitzen zusätzlich eine hohe Festigkeit und Bruchzähigkeit [17]. Da viele Metallschmelzen (z.B. Aluminium, Nickel Molybdän, Vanadium und Platin) keine Benetzung gegenüber Zirkonium(IV)-oxid Keramiken aufweisen, wird dieses häufig in Schmelztiiegeln bei metallurgischen Prozessen verwendet [112]. Durch seine hohe Biokompatibilität können Keramiken aus Zirkoniumdioxid in Hüftgelenksprothesen und auch in der Zahnmedizin [117] verwendet werden. Diese finden hier immer stärkeren Anklang. Hierbei ist zu beachten, dass ähnliche Eigenschaften von vielen keramischen Werkstoffen erreicht werden, Zirkoniumoxid jedoch sehr häufig deutlich überlegen ist.

Zusätzlich zeigt schon undotiertes Zirkonium(IV)-oxid bei hohen Temperaturen eine erhöhte Sauerstoffionenleitfähigkeit, welche durch Fehlstellen in der Calciumfluorid-Struktur entsteht. Durch Austausch von Zirkoniumionen durch zwei bzw. dreiwertige Metalle kann die Leitfähigkeit noch deutlich verbessert werden (s. Abbildung 4-2).

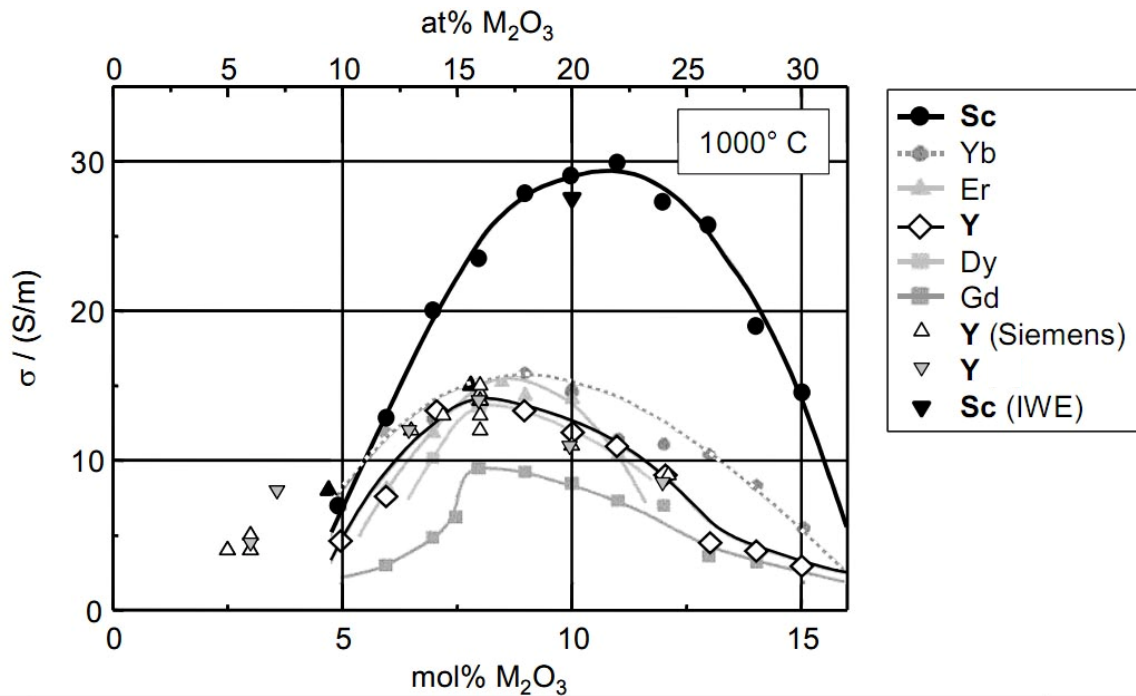
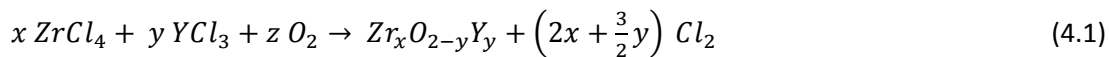


Abbildung 4-2: Vergleich der Leitfähigkeit von Zirkoniumdioxid in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad mit einigen Elementen [126].

Insbesondere hat sich die Dotierung mit Yttriumionen bewährt, aber auch durch den Einbau der Ionen vieler weiterer Seltenerdmetalle und Erdalkalimetalle kann die Ionenleitfähigkeit teilweise signifikant gesteigert werden. Die hohe Ionenleitfähigkeit hat sich W. Nernst schon 1897 bei der Nernstlampe zu Nutze gemacht, bei der ein Stift aus YSZ anstelle eines Glühdrahtes verwendet wurde [21]. Heutzutage wird die Sauerstoffleitfähigkeit größtenteils in Sauerstoffsensoren ausgenutzt, insbesondere die Anwendung in der λ -Sonde vom Autoabgaskatalysator ist diesem Zusammenhang sehr bekannt. Es gibt aber auch neuartige Anwendungen für Sauerstoffionenleiter, im Speziellen haben Festelektrolyt-Brennstoffzellen ein enormes wirtschaftliches Potential [128].

Durch die Verwendung von Nanopartikeln können viele Eigenschaften der Keramiken noch zusätzlich verbessert werden. Durch die erhöhte Oberfläche kommt es zu einer Verbesserung der Sinter- und mechanischen Eigenschaften [129]. Hierdurch kann die Temperatur, die zum Brennen eines Keramikkörpers verwendet wird, deutlich reduziert werden, womit eine hohe Kostenersparnis einhergeht. Auch die Ionenleitfähigkeit kann deutlich verbessert werden [6]. Daher sind neuartige Synthesewege zur Darstellung von Nanopartikeln aus einfachen Vorläuferverbindungen und in einem Verfahren welches ein leichtes „Upscaling“ erlaubt, von großem Interesse.

Die Umsetzung der hier verwendeten Metallhalogenid-Vorläuferverbindungen folgt der nachstehenden allgemeinen Reaktionsgleichung.



4.2 Durchgeführte Synthese im System Y/Yb/Zr/O

Die Darstellung von allen YSZ-Pulvern und YbSZ wird in dem in Abbildung 4-3 gezeigten Heisswandreaktor durchgeführt. Die eigentliche Reaktionsdurchführung entspricht dem folgenden Procedere, wobei die genauen Reaktionsparameter in den jeweiligen Versuchsreihen angegeben sind.

Der Reaktionsofen wird in einem leichten Argonstrom auf Temperaturen zwischen 1000 - 1300 °C aufgeheizt. Die Gasströme von Sauerstoff und Argon können jeweils mittels SDMs zwischen 10 und 500 l/h eingestellt werden, das entspricht Verweilzeiten τ_{RT} in der Reaktionszone von 1 - 90 s. Wenn bei den Gasflüssen zusätzlich die Erwärmung im Reaktor mit eingerechnet wird, verkürzen sich die Verweilzeiten auf 0,2 s - 15 s. Die genauen Maße der Apparatur und die Berechnung der Verweilzeit befinden sich im Anhang. Die Reaktionszone beginnt direkt nach der Zuführung des Sauerstoff, welches grün in der Skizze markiert ist. Als Precursoren für die Darstellung von YSZ werden Yttrium(III)-chlorid und Zirkonium(IV)-chlorid verwendet. Das Zirkoniumchlorid wird in einem Keramikschißchen im Precursor-Ofen **1**) vorgelegt und bei Temperaturen zwischen 270 - 300 °C (80 mbar - 280 mbar) verdampft. Der Yttrium-Precursor benötigt deutlich höhere Temperaturen von über 1000 °C, um in ausreichenden Mengen verdampft zu werden, daher wird er direkt in einem Quarz-Tiegel in den Reaktionsofen geführt. Der Tiegel wird von unten 40 cm in den Ofen geführt, sodass die gewählte Reaktionstemperatur im Tiegel erreicht wird. Hierbei ist entscheidend, dass ein Sauerstoffeinleitungsrohr verwendet wird, damit der Precursor nicht schon im Tiegel vor der Verdampfung umgesetzt wird. Der Tiegel ist an einem Quarzstab befestigt und wird erst in den vollständig aufgeheizten Reaktions-Ofen **2**) eingeführt. Hiernach wird das Schißchen mit dem Zirkoniumtetrachlorid in den Precursor-Ofen **1**) eingebracht, sodass die Verdampfung beider Stoffe möglichst zeitgleich beginnt.

Durch diesen Aufbau lassen sich demnach die Reaktionstemperatur, die Verweilzeit, das Verhältnis von Sauerstoff zu Argon und die Precursorkonzentrationen steuern. Es ist zu beachten, dass der Dampfdruck des Yttriumchlorids nicht unabhängig von der Reaktionstemperatur zu steuern ist. Eine Änderung des Dotierungsgehaltes bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ist demzufolge nur durch die Variation des Dampfdruckes von Zirkoniumtetrachlorid möglich. Dieses kann unter Umständen zu sehr niedrigen Produktmengen führen.

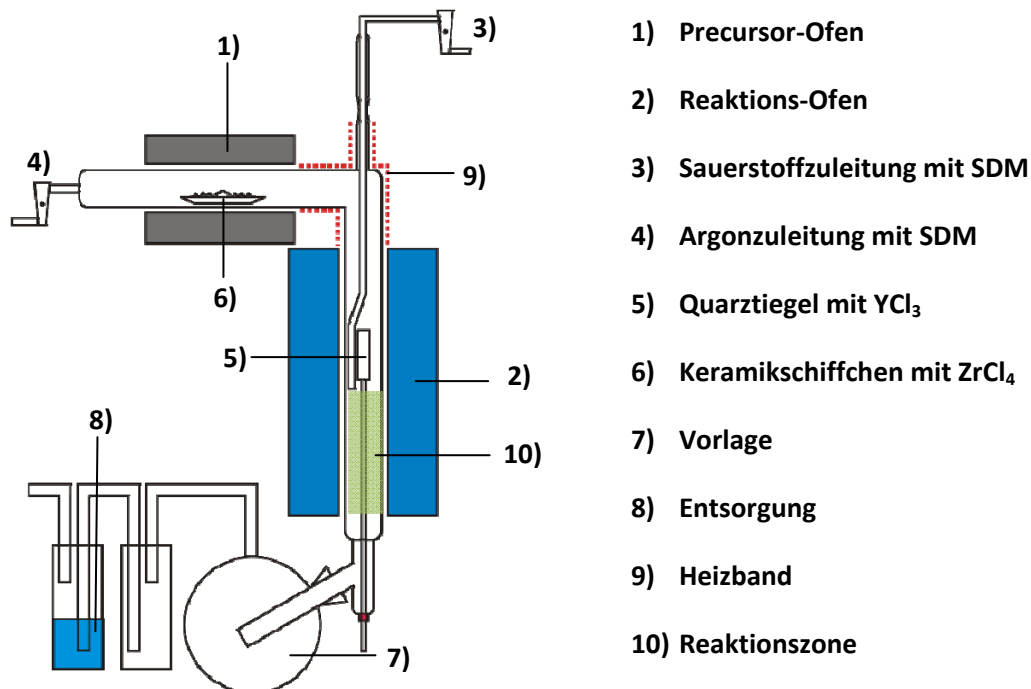


Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Darstellung von mit Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid.

Im Folgenden werden die Reaktionsbedingungen systematisch eingestellt, damit der Einfluss der einzelnen Parameter auf die gebildeten Produkte untersucht werden kann. Hierbei wird jeweils nur eine Einflussgröße verändert und alle restlichen Bedingungen konstant gehalten, um so die optimalen Prozessparameter zu bestimmen.

Einfluss des Volumenstroms auf die Temperatur im Reaktionsraum

Aufgrund der hohen Temperaturen und der stark korrosiven Atmosphäre im Reaktionsraum konnte die Temperatur während der Reaktion nicht bestimmt werden. Zusätzlich hätte ein eingeführtes Thermoelement die Strömungen im Reaktor beeinflusst und den Aufbau erschwert. Um den Einfluss des Volumenstroms auf die Temperatur im Reaktionsraum dennoch bestimmen zu können, wurde die Apparatur wie in Abbildung 4-3 dargestellt aufgebaut und ohne Verwendung von Chemikalien betrieben. Zusätzlich wurde von oben ein Pt-Rh/Pt-Thermoelement 20 cm in den Reaktionsraum geführt, sodass dieses die Temperatur auf Höhe des Yttrium-Tiegels ermittelt. Anschließend wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und Volumenströmen die Temperatur am Thermoelement bestimmt. Bei Einstellung eines neuen Parameters wurde jeweils 30 min gewartet, bis sich eine Temperaturkonstanz eingestellt hatte.

Erst dann wurde der Messwert notiert. Die abgelesenen Werte sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Einfluss des Volumenstroms auf die Temperatur im Reaktionsraum.

ϑ_R^* / °C	Temperatur bei 20 l/h Argon / °C	Temperatur bei 100 l/h Argon / °C	Temperatur bei 200 l/h Argon / °C	Temperatur bei 300 l/h Argon / °C	Temperatur bei 400 l/h Argon / °C
1100	1049	1030	-	-	-
1150	1102	1085	-	-	-
1200	1154	1140	-	-	-
1250	1206	1190	-	-	-
1275	1231	1214	1201	1182	-
1300	1257	1240	1226	1212	1200

* Temperatur am Thermoelement des Ofens

Es zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Temperatur des Yttriumprecursors von dem Volumenstrom. Der Wärmeverlust scheint kaum an die Endtemperatur des Reaktors gekoppelt zu sein. Die Temperaturdifferenz ist anfangs sehr groß, sodass sich bei 20 l/h Volumenstrom eine Temperaturerniedrigung von ungefähr 50 K einstellt. Für weitere 100 l/h nimmt die Temperatur im Reaktionsraum jeweils um etwas weniger als 15 K ab. Bei einem Volumenstrom von 400 l/h sinkt die Temperatur im Reaktionsraum um 100 K.

Zusätzlich wurde das Temperaturprofil des Ofens innerhalb des Korundrohres bei verschiedenen Temperaturen an Luft bestimmt. Hierzu wurde ebenfalls ein Pt-Rh/Pt-Thermoelement an unterschiedlichen Stellen des Ofens geführt und jeweils 30 min bis zur Temperaturkonstanz gewartet. Der Ort bei 0 cm Strecke entspricht dem oberen Rand des vertikal aufgestellten Ofens. Aus den bestimmten Werten wurde anschließend, dass in Abbildung 4-4 gezeigte Temperaturprofil des Ofens erstellt. Die eingestellte Ofentemperatur wird nach etwas weniger als 20 cm erreicht, weshalb der Precursortiegel auf diese Höhe eingebracht wurde.

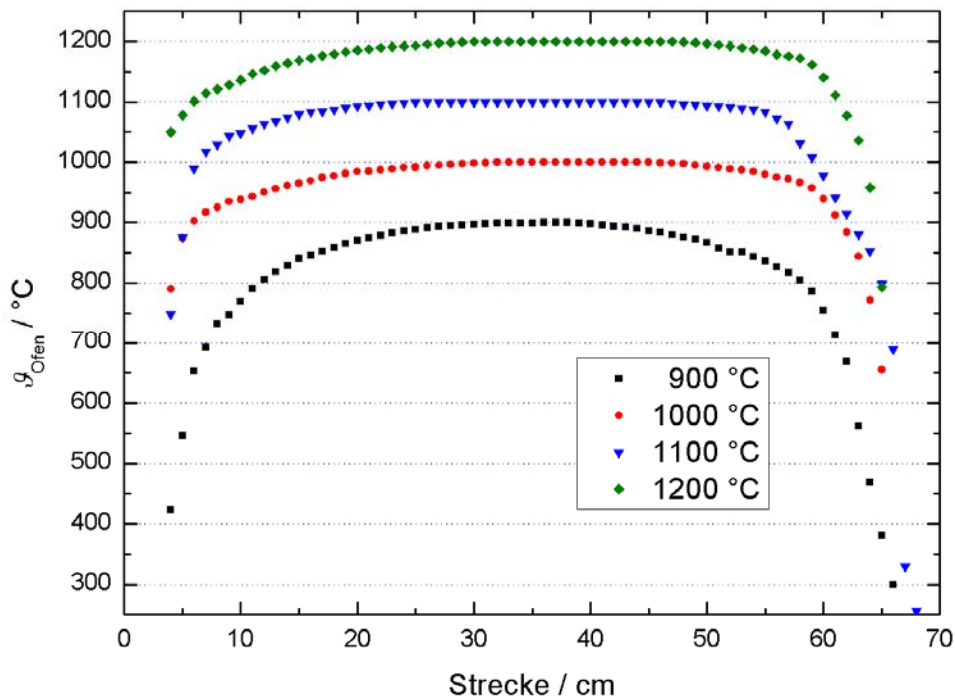


Abbildung 4-4: Temperaturprofile bei unterschiedlichen Temperaturen, die Strecke 0 steht für den oberen Rand des Gero-Ofens (Modell F 70-500/13) im vertikalen Betrieb [73].

Konzeptionierung der Versuchsreihen

Die Darstellung von YSZ erfolgte in drei verschiedenen Versuchsreihen. Hierdurch sollten der Einfluss der drei wichtigsten Reaktionsparameter auf die Eigenschaften der gebildeten Produkte untersucht werden. Deshalb wurden, die Reaktionstemperatur, der Anteil an Sauerstoff in der Gasatmosphäre und die Verweilzeit im Reaktionsraum variiert. In einem weiteren Versuch wurde anstelle von Yttrium(III)-chlorid, Ytterbium(III)-chlorid als Vorläuferverbindung verwendet, um die Vielseitigkeit der Methode zu unterstreichen. In diesem Abschnitt werden die Versuchsreihen aufgrund der Vielzahl an Versuchen jeweils einzeln beschrieben und charakterisiert. Zum Schluss wird eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

4.2.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Damit der Einfluss der Temperatur auf die Produktbildung genauer untersucht werden konnte, wurde die Temperatur im Bereich zwischen 1050 °C und 1300 °C variiert. Der Bereich wurde zwischen 1050 °C und 1300 °C gewählt. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 1050 °C ist

eine ausreichende Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Yttriumionen aufgrund des geringen Dampfdrucks von YCl_3 nicht mehr möglich. Die obere Grenze der Reaktionstemperatur von 1300 °C wurde durch den verwendeten Reaktionsofen der Firma Gero beschränkt.

Eine Temperaturerhöhung führte bei dem gegebenen Aufbau (s. Abbildung 4-3) in jedem Fall zu einer Erhöhung des Yttriumchlorid-Dampfdruckes, da der Tiegel in dem Heißwandreaktor vorliegt und es sich um einen Ein-Zonen Ofen handelte. Deshalb sollte in diesem Abschnitt neben dem reinen Temperatureinfluss auf die Produktbildung zusätzlich der veränderte Dotierungsgrad betrachtet werden. Durch die Erhöhung des Yttrium-Dotierungsgrades wird eine Stabilisierung der Hochtemperaturphasen des Zirkoniumdioxids erwartet. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur könnte jedoch auch einen Einfluss auf das Agglomerations- bzw. Aggregationsverhalten der Partikel ausüben. Es stellt sich also die Frage ob der Yttrium-Gehalt der Partikel beliebig variiert werden kann, ohne Qualitätseinbußen bei den gebildeten Produkten hinnehmen zu müssen.

Der Aufbau und die Durchführung entsprechen dem für die Darstellung von YSZ weiter oben beschriebenen. Die verwendeten Parameter der Reaktionsreihe sind in den Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 angegeben.

Tabelle 4-2: konstante Reaktionsparameter bei variierender Reaktionstemperatur.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Precursors	280 °C
Dampfdruck von ZrCl_4	ca. 130 mbar
Temperatur im Reaktor	1050 °C - 1300 °C
Dampfdruck von YCl_3 (1050 °C/1300 °C)	≈ 3/110 mbar
Temperatur des Heizbands	300 °C
Argon-Volumenstrom	20 l/h
Sauerstoff-Volumenstrom	20 l/h
Durchmesser des Reaktionsrohrs	0,027 m
Volumen der Reaktionszone	$2,43 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
Verweilzeit ohne Temp. Einfluss	21,9 s
Verweilzeit (1050 - 1300 °C)	4,7 - 3,9 s
Reaktionszeit	1,5 h
Material des Reaktionsrohrs	Korund
Ofenmodell	Gero F 70-500/13

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der variablen Parameter zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf die gebildeten Produkte.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{YCl}_3} / \text{mbar}$	p_{YCl_3} (inkl. Volumenstromabkühlung) / mbar
Zr-11	1050	8	3
Zr-12	1100	16	8
Zr-14	1150	33	16
Zr-15	1200	62	33
Zr-17	1250	111	62
Zr-25	1275	146	83
Zr-26	1300	190	111
Zr-27 (undotiert)	1300	0	0

4.2.2 Charakterisierung der Produkte

Bei allen Reaktionen aus dieser Versuchsreihe wurden feinteilige, weiße Pulver erhalten, die keinerlei Reaktion an Luft zeigten. Zusätzlich konnte im Gegensatz zu den Edukten keine Reaktion mit Wasser beobachtet werden. Der Yttrium-Gehalt konnte wie erwartet durch Anhebung der Reaktionstemperatur und der damit einhergehenden Erhöhung des Yttriumchlorid-Dampfdrucks gesteigert werden. Die Stoffmengenanteile an Zirkonium und Yttrium wurden mittels der μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) bestimmt. Hierbei wurden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Zr}) + x(\text{Y}) = 1 = 100 \text{ At\%} \quad (4.2)$$

Zusätzlich wurde der Stoffmengenanteil der Kationen mithilfe der optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt, um die Ergebnisse der μ -RFA zu verifizieren. Der genutzte Aufschluss der Produktpulver für das ICP-OES-Verfahren wird im Anhang näher beschrieben. Die ermittelten Yttrium-Stoffmengenanteile und die weiteren bestimmten Produkteigenschaften sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der ermittelten Produkteigenschaften.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$x(\text{Y})^* / \text{At}\%$	Phasen laut XRD	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Partikelgröße** / nm
Zr-11	1050	0	tetragonal/monoklin	14,9	61,2
Zr-12	1100	1,1	tetragonal/monoklin	13,4	67,9
Zr-14	1150	1,5	tetragonal/monoklin	13,3	68,1
Zr-15	1200	2,8	tetragonal/monoklin	16,7	54,3
Zr-17	1250	5,6	tetragonal/monoklin	12,9	70,3
Zr-25	1275	8,9	tetragonal	16,5	55,2
Zr-26	1300	15,8	kubisch	11,7	77,8
Zr-27 (undotiert)	1300	0	tetragonal/monoklin	-	-

* aus μ -RFA; ** aus BET-Oberfläche

In Abbildung 4-5 wurden die ermittelten Yttrium-Gehalte und der Dampfdruck von Yttrium(III)-chlorid gegen die Temperatur aufgetragen. Hierbei lässt sich der exponentielle Charakter der Dampfdruckkurve des Yttriumchlorids in den gebildeten Produkten wiedererkennen.

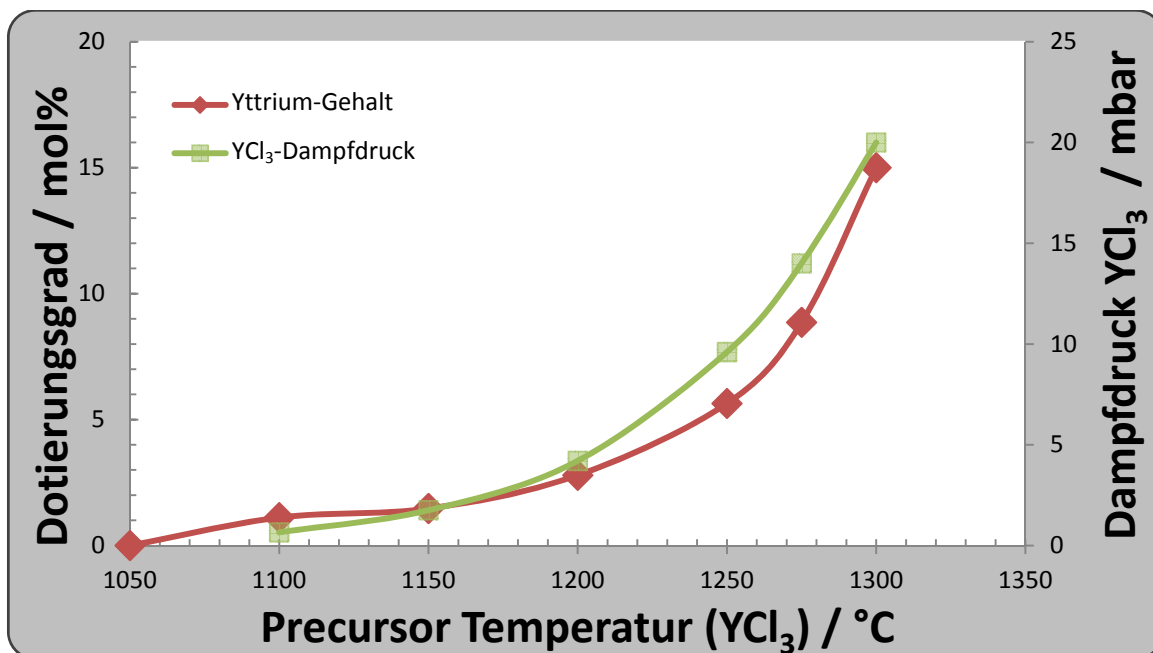


Abbildung 4-5: Vergleich der Dampfdruckkurve von Yttriumtrichlorid mit den erhaltenen Dotierungsgraden.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass der erhöhte Dotierungsgrad wie erwartet die Hochtemperaturphasen des Zirkonium(IV)-oxids stabilisiert. So wird ohne Verwendung des Yttrium-Precursors ein Gemisch aus thermodynamisch stabilen monoklinem und metastabilen tetragonalem Zirkoniodioxid erhalten. Bei steigendem

Yttriumanteil nimmt der Anteil der tetragonalen Phase stetig zu, wobei ab einem Dotierungsgrad von ungefähr 9 At% bei einer Reaktionstemperatur von 1275 °C die reine tetragonale Phase erhalten wurde. Bei höheren Dotierungsgraden (>14 At%) wurde die kubische Hochtemperaturphase von Zirkoniumdioxid stabilisiert, die oberhalb eines Dotierungsgrades von ca. 15 At% phasenrein erhalten wurde. Dieses entspricht den Erwartungen und es konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen ein phasenreines Produkt entsteht. Der Versuch Zr-27 wurde bei einer Reaktionstemperatur von 1275 °C und ohne Yttrium-Precursor durchgeführt. Diese Bedingungen bewirken die Bildung einer Mischung aus monoklinen und tetragonalen Zirkoniumdioxid. Bei gleichen Bedingungen mit der Yttriumvorläuferverbindung entsteht wie schon beschrieben reines tetragonales Zirkoniumdioxid. Der Vergleich der zugehörigen Röntgendiffraktogramme zwischen undotiertem und dotiertem Zirkoniumdioxid ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

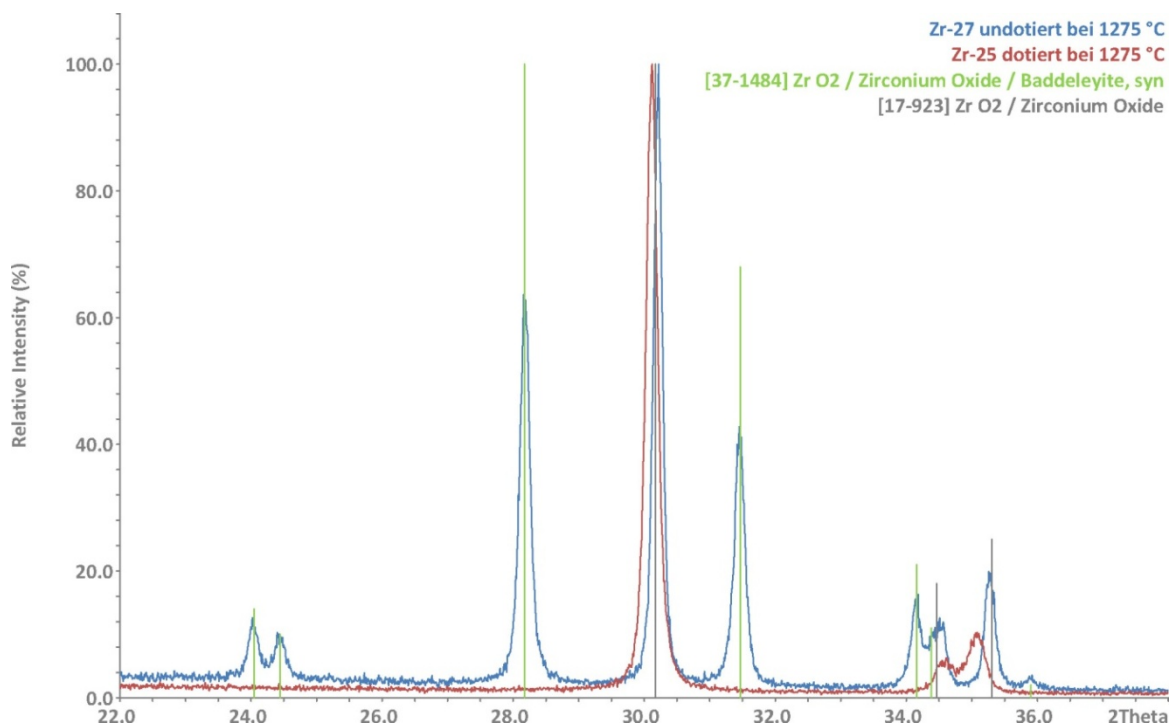


Abbildung 4-6: Vergleich von dotiertem mit undotiertem Zirkoniumdioxid hergestellt jeweils bei 1275 °C und 40 l/h Gesamtvolumenstrom. Ohne Yttrium Dotierung (blau) bildet sich ein Phasengemisch aus monoklinem (37-1848, grün) und tetragonalem ZrO_2 (17-923, grau) und mit Dotierung (rot) wird nur tetragonales ZrO_2 erhalten.

von Zirkonium(IV)-oxid bei Raumtemperatur stabilisiert werden, wobei kein phasenreines monoklines Zirkoniumdioxid synthetisiert werden konnte. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in den Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 zusammengefasst und zeigen, dass der Anteil an Hochtemperaturphasen mit steigendem Dotierungsgrad bzw. steigender Reaktionstemperatur zunimmt.

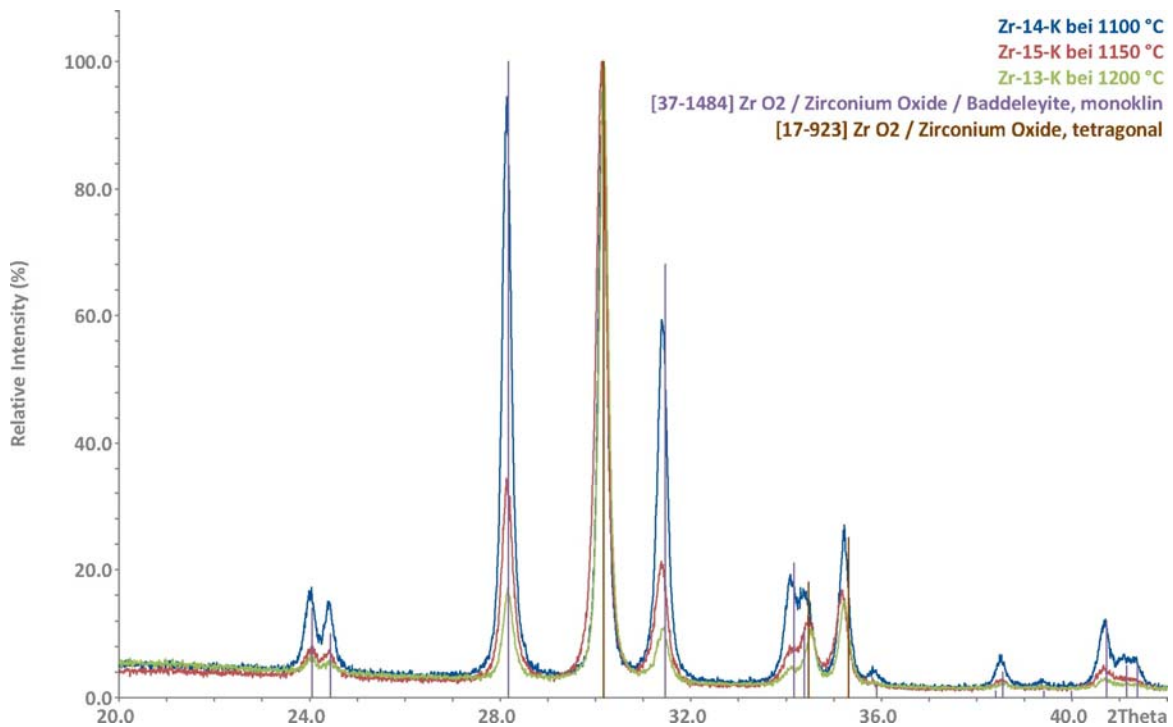


Abbildung 4-7: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei variierenden Reaktionstemperaturen bzw. Yttrium-Dotierungen. Mit steigender Temperatur und demzufolge steigenden Yttrium-Gehalten nimmt der Anteil von monoklinem Zirkoniumdioxid (lila) ab.

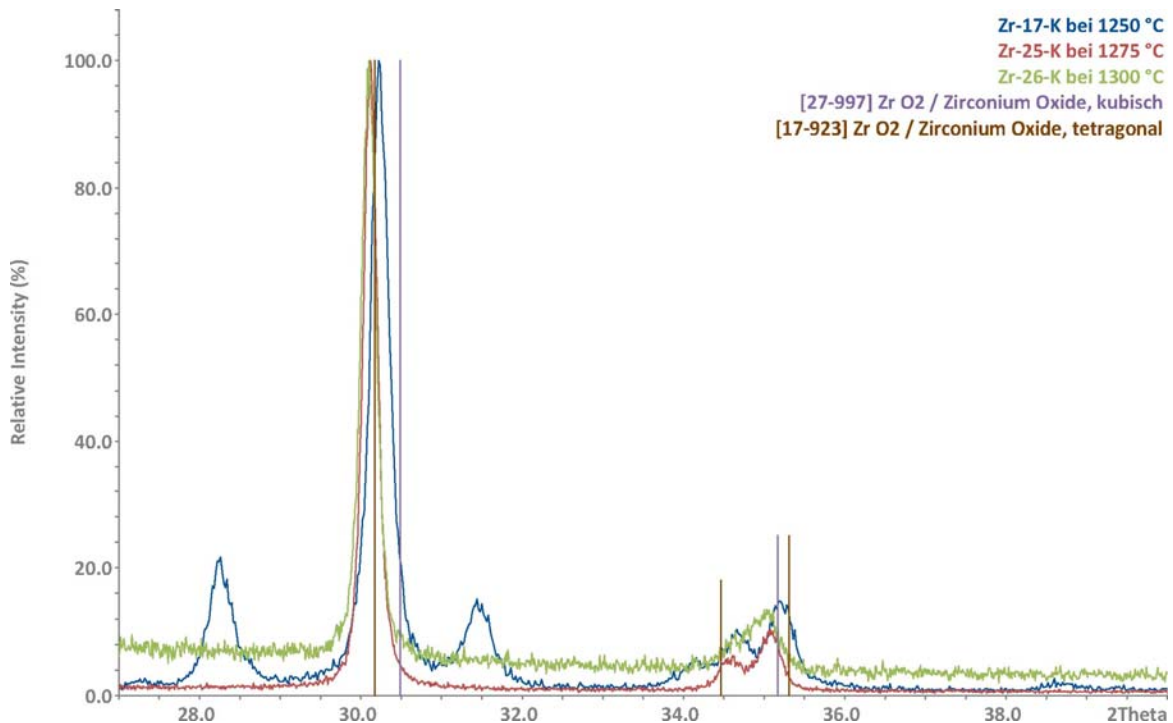


Abbildung 4-8: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei Reaktionstemperaturen zwischen 1250 °C, 1300 °C und Literaturdaten. Bei 1275 °C wird ausschließlich tetragonales Zirkoniumdioxid (braun) gebildet, während sich bei 1300 °C die kubische Phase (lila) bildet. Die Reflexverschiebung wird durch die Dotierung mit Yttrium(III)-oxid verursacht.

Weiterhin wurde eine Verkleinerung der Oberfläche mit steigender Temperatur erwartet, da die Sinter- und Wachstumsgeschwindigkeit zunimmt. Die vorhandenen Ergebnisse können dieses jedoch nicht bestätigen. Erst bei 1300 °C ist ein Sintern der Partikel in den REM-Aufnahmen (s. Abbildung 4-9) und eine damit verbundene leichte Verringerung der BET-Oberfläche zu beobachten.

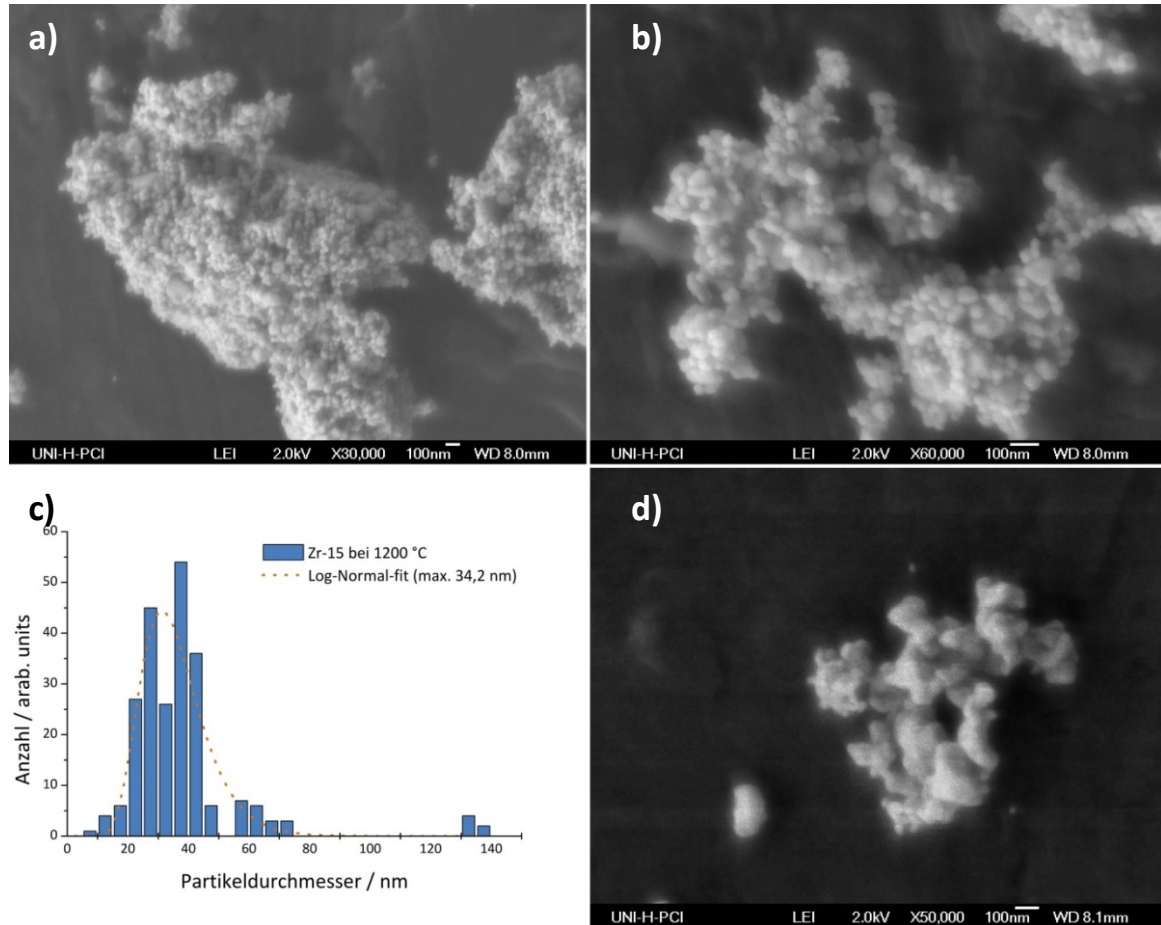


Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen einer typischen Probe (Zr-15) der Versuchsreihe (a-b) (s. Tabelle 4-3) und die dazugehörige Verteilung der Partikeldurchmesser (c). Die Probe Zr-26 (d) ist bei einer Reaktionstemperatur von 1300 °C hergestellt worden und zeigt ein starkes Sinterverhalten.

Folglich kommt es durch die kurzen Verweilzeiten in der Reaktionszone bis 1275 °C zu keiner sichtbaren Verwachsung der Partikel. Daher liegt auch nahe, dass bei erhöhten Volumenströmen auch bei 1300 °C das Sintern der Partikel unterdrückt werden kann. Dies wird aber erst in einem der folgenden Abschnitte bei der Betrachtung der Volumenströme näher untersucht. Festzustellen bleibt, dass ohne Qualitätsverlust der Produkte durch Temperaturänderung verschiedene Dotierungsgrade erzeugt werden können.

4.2.3 Einfluss des Sauerstoffanteils

In diesem Abschnitt werden die Reaktionen mit einem sehr hohen Sauerstoffanteil beschrieben, um das Reaktionsgleichgewicht noch stärker in Richtung der Produkte zu verschieben und so die Keimbildung zu verstärken. Daher wurde versucht, die Reaktion mit steigenden Sauerstoff- und konstanten Argonvolumenströmen zu betreiben. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6. zusammengefasst. Zusätzlich sollte, bedingt durch die hohen Volumenströme, eine kürzere Reaktionszeit und dem folgend auch eine Verkleinerung der Partikeldurchmesser erwartet werden.

Tabelle 4-5: Versuchsreihe von YSZ bei steigendem Sauerstoffvolumenstrom und ansonsten konstanten Parametern.

Versuch	$\dot{V}_{O_2} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{V}_{Ar} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	Verhältnis \dot{V}_{O_2} zu \dot{V}_{Ar}	$\tau_{\emptyset} / \text{s}$
Zr-26	20	20	1/1	21,9
Zr-30 (1300 °C)	250	20	12,5/1	3,2
Zr-31 (1275 °C)	250	20	12,5/1	3,2
Zr-34	350	20	17,5/1	2,4
Zr-32	400	20	20/1	2,1
Zr-38 (1300 °C)	300	300	1/1	1,5

Tabelle 4-6: Konstante Parameter bei variierendem Sauerstoffvolumenstrom.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Precursors	280 °C
Dampfdruck von ZrCl_4	ca. 130 mbar
Temperatur des Reaktors	1300 °C
Dampfdruck von YCl_3 (1275 °C/1300 °C)	ca. 146/190 mbar
Temperatur des Heizbands	300 °C
Verweilzeit	1,5 s - 21,9 s
Reaktionszeit	1,5 h
Material des Reaktionsrohres	Korund
Ofenmodell	Gero F 70-500/13

4.2.4 Charakterisierung der Produkte

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen für die Proben Zr-26 und Zr-30 die Struktur des kubischen Zirkoniumdioxids. Die weiteren Proben haben die Struktur des tetragonalen Zirkoniumdioxids, wobei je nach Dotierungsgrad der Probe eine Zusammenlagerung der beiden Reflexe zwischen 34° und $35^\circ [2\theta]$ zu erkennen ist.

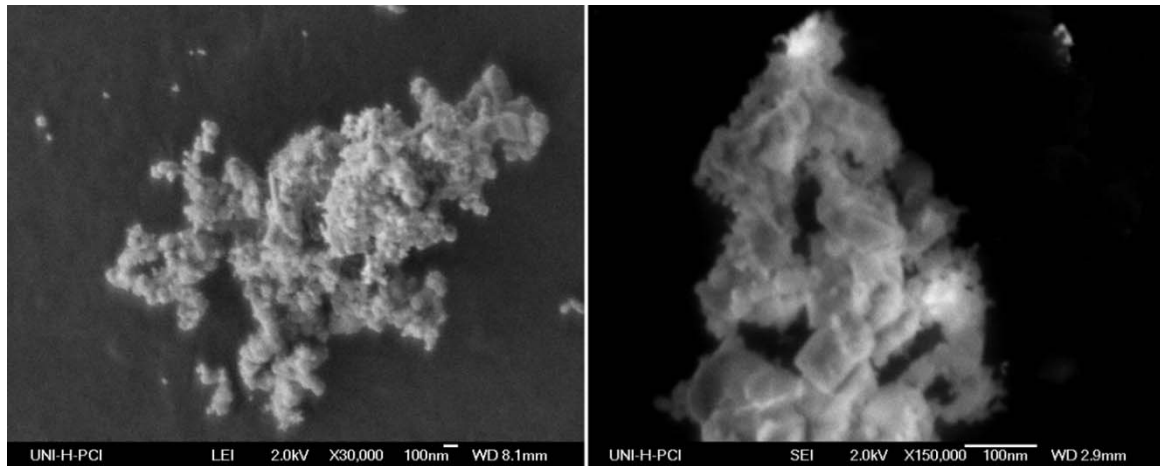


Abbildung 4-10: links Zr-26 mit größtenteils verwachsenen Partikeln, rechts Zr-30 mit einer Mischung aus verwachsenen und Partikeln von unter 10 nm.

Wie man aus den Ergebnissen in Tabelle 4-7 entnehmen kann, nimmt die BET-Oberfläche mit steigenden Volumenströmen zu.

Tabelle 4-7: Zusammenfassung der Produkteigenschaften bei Variation des Sauerstoffvolumenstroms.

Versuch	$\dot{V}_{O_2} / \dot{V}_{Ar} / l \cdot h^{-1}$	XRD-Phase	Verhältnis \dot{V}_{O_2} zu \dot{V}_{Ar}	$x(Y)^* / At\%$	BET-Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$
Zr-26	20/20	kubisch	1/1	15,8	11,7
Zr-30 (1300 °C)	250/20	Kubisch	12,5/1	14,9	-
Zr-31 (1275 °C)	250/20	tetragonal	12,5/1	11,7	15,75
Zr-34	350/20	tetragonal	17,5/1	6,9	21,65
Zr-32	400/20	tetragonal	20/1	6,1	27,17
Zr-38 (1300 °C)	300/300	kub./tetr.	1/1	14,6	44,8

* aus μ -RFA

Dieses entspricht dem gewünschten Effekt, jedoch zeigt sich bei Betrachtung der REM-Aufnahmen in Abbildung 4-10, dass die Partikelgrößenverteilung sehr stark variiert. Jener Effekt könnte in den veränderten Strömungsverhältnissen im Reaktor begründet sein. Eine mögliche Ursache dieses Verhaltens könnte in dem schmalen Sauerstoffeinleitungsrohr begründet liegen.

Das Sauerstoffeinleitungsrohr verursacht lokal einen hohen Volumenstrom in der Reaktormitte, der ähnlich einer Düse wirkt. Daraus resultiert eine stark erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in der Reaktormitte, während der Randbereich hauptsächlich durch den deutlich niedrigen Argonvolumenstrom beeinflusst wird. Hierdurch würde ein zwei geteiltes, stark gestrecktes Strömungsprofil resultieren, wie in Abbildung 4-11 dargestellt. Hieraus könnte die beobachtete sehr breite Partikelgrößenverteilung entstehen.

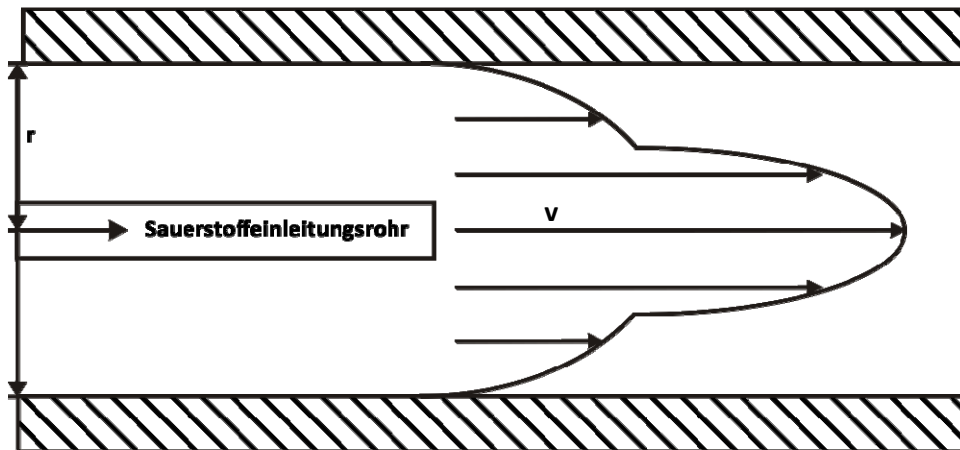


Abbildung 4-11: Mögliches Schema eines veränderten Strömungsprofils, verursacht durch den lokal hohen Volumenstrom aus dem schmalen Sauerstoffeinleitungsrohr.

Die ermittelte BET-Oberfläche gibt hiervon einen Mittelwert an, der aus den kleinen, nur leicht agglomerierten und großen verwachsenen (aggregierten) Partikeln gebildet wird. Dennoch fällt bei Betrachtung der REM-Aufnahmen (s. Abbildung 4-10) auf, dass teilweise sehr kleine Partikel von unter 10 nm (mittl. Partikelgröße aus BET (Zr-32) 33,5 nm) erzeugt werden, wodurch das Potenzial der Methode durchaus sichtbar wird.

Zusätzlich nimmt der Yttrium-Gehalt mit steigendem Sauerstoffvolumenstrom ab. Dieses wird vermutlich durch eine Abkühlung des Yttriumtiegels verursacht. Das Schiffchen mit dem Zirkonium-(IV)-chlorid wird davon nicht so stark betroffen sein, da der Argonvolumenstrom immer noch relativ niedrig ist. Werden beide Volumenströme gleichzeitig erhöht, kommt es wahrscheinlich zu einer gleichmäßigen Abkühlung beider Precursor und der Yttrium-Gehalt der Partikel bleibt annähernd konstant.

4.2.5 Einfluss der Verweilzeit

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Volumenstroms auf die Eigenschaften der erzeugten Partikel untersucht. Hierbei wurden erneut alle weiteren Parameter konstant gehalten und ausschließlich die Volumenströme von Sauerstoff und Argon gleichmäßig erhöht. Aufgrund der starken Abkühlung des Reaktionsrohres und des Precursorofens wurde bei

Gesamtvolumenströmen, die größer als 250 l/h waren, eine erhöhte Reaktionstemperatur von 1275 °C gewählt, damit der Dotierungsgrad über den gesamten betrachteten Bereich in etwa konstant blieb. Alle weiteren konstanten und variablen Parameter sind in den Tabelle 4-8 Tabelle 4-9 zusammengefasst.

Tabelle 4-8: Konstante Reaktionsparameter bei variierenden Volumenströmen.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Precursors	300 °C
Dampfdruck von ZrCl ₄	ca. 130 mbar
Temperatur des Reaktors	1300 °C
Dampfdruck von (YCl ₃ 1200 °C/1275 °C)	62/146 mbar
Temperatur des Heizbands	300 °C
Verweilzeit	87,6 - 0,9 s
Reaktionszeit	1,5 h
Material des Reaktionsrohres	Korund
Ofenmodell	Gero F 70-500/13

Tabelle 4-9: Verwendete Parameter und die daraus resultierenden Partikeleigenschaften bei variablen Volumenströmen.

Versuch	$\dot{V}_{O_2+Ar} / l \cdot h^{-1}$	τ_{RT} / s	τ_{ϑ} / s	$\vartheta_R / ^\circ C$
Zr-20	10	87,6	16,3	1200
Zr-7	24	35	6,5	1200
Zr-21	36	25	4,6	1200
Zr-13	50	17,5	3,2	1200
Zr-11	60	14,6	2,7	1200
Zr-8	80	11	2,0	1200
Zr-9	120	7,3	1,4	1200
Zr-10	140	6,3	1,2	1200
Zr-35 (1275)	250	3,5	0,7	1275
Zr-36 (1275)	400	2,1	0,4	1275
Zr-37 (1275)	600	1,5	0,3	1275
Zr-39 (1275)	800	1,1	0,2	1275
Zr-40 (1275)	1000	0,9	0,1	1275

4.2.6 Charakterisierung der Produkte

Die Theorie des Partikelwachstums einer chemischen Gasphasensynthese aus Kapitel 2.4 zeigt einen direkten Zusammenhang zwischen der Partikelwachstumsgeschwindigkeit und der Verweilzeit. Je kürzer die Verweilzeit des Precursors in der Reaktionszone ist, desto weniger Zeit haben die Partikel, sich zu bilden und zu wachsen. Wurde die Reaktionszeit zu kurz gewählt, kommt es nicht zur Ausbildung kristalliner Produkte oder sogar zu einer unvollständigen Umsetzung des Precursors. Auch das Sinterverhalten ist von der Reaktionszeit abhängig und sollte folglich bei niedrigen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten nahezu ausbleiben. Die Produkteigenschaften bei variablem Volumenstrom sind in Tabelle 4-10 zusammengefasst.

Tabelle 4-10: Zusammenfassung der ermittelten Produkteigenschaften bei variablem Volumenstrom.

Versuch	$\dot{V}_{O_2+Ar} / l \cdot h^{-1}$	$x(Y)^* / At\%$	τ_{ϑ} / s	BET-Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	Partikelgröße** / nm
Zr-20	10	3,9	16,3	2,74	331,8
Zr-7	24	7,0	6,5	7,36	123,5
Zr-21	36	2,6	4,6	11,61	78,3
Zr-13	50	2,8	3,2	14,87	61,1
Zr-11	60	2,1	2,7	12,89	70,5
Zr-8	80	2,5	2,0	16,89	55,7
Zr-9	120	2,5	1,4	19,24	47,3
Zr-10	140	2,7	1,2	17,03	53,4
Zr-35 (1275)	250	4,0	0,7	36,88	24,6
Zr-36 (1275)	400	4,9	0,4	38,78	23,4
Zr-37 (1275)	600	5,2	0,3	50,49	18,0
Zr-39 (1275)	800	4,8	0,2	81,46	11,2
Zr-40 (1275)	1000	k. Produkt	-	-	-

*aus aus μ -RFA; ** aus BET-Oberfläche

In Abbildung 4-12 ist die mittlere Partikelgröße der gebildeten Partikel gegen den Volumenstrom aufgetragen worden.

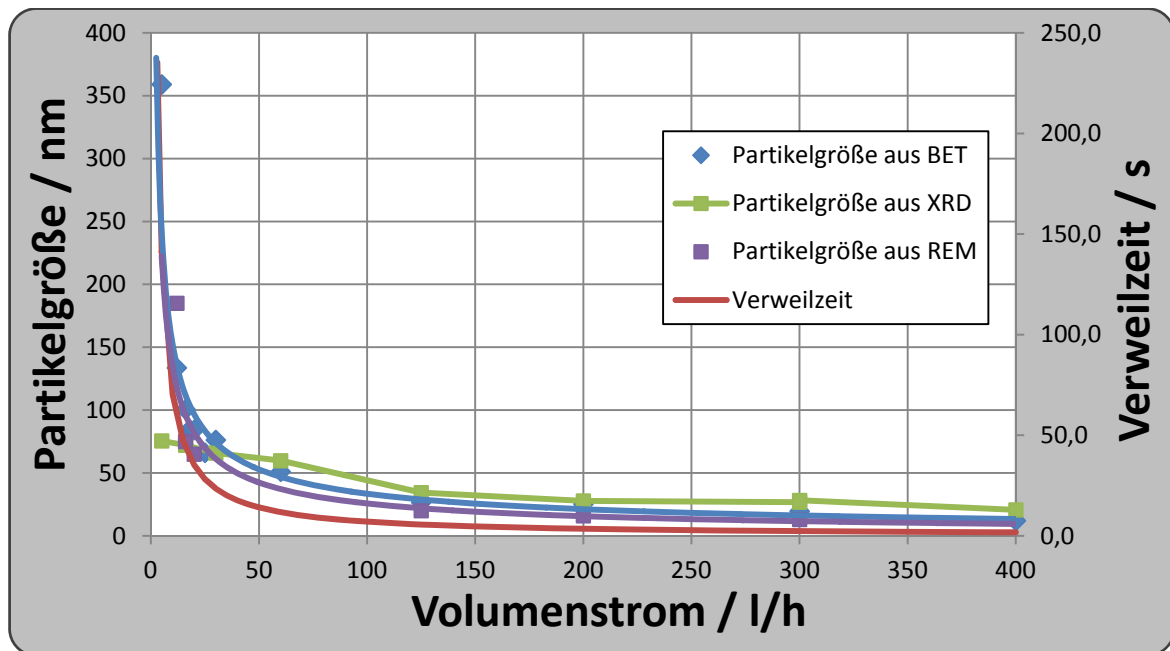


Abbildung 4-12: Auftragung der Partikelgröße aus BET (blau), REM (lila), und XRD (grün) gegen den Volumenstrom. In rot ist zusätzlich die berechnete Verweilzeit gegen den Volumenstrom aufgetragen.

Hierbei ergibt sich unter den gewählten Bedingungen ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und dem Volumenstrom. Auch die Auftragung der Verweilzeit bzw. der Reaktionszeit gegen den Volumenstrom folgt einer antiproportionalen Beziehung. Zusätzlich decken sich die verschiedenen Bestimmungsmethoden der Partikelgröße sehr gut, mit Ausnahme der Scherrer-Methode, die bei durchschnittlichen Partikelgrößen von knapp unter 100 nm eine stärkere Abweichung zeigt. Da die Methode nur bei Partikelgröße 1-100 nm sichere Ergebnisse liefert und bedingt durch die Partikelgrößenverteilung auch größere Partikel vorhanden sind, ist dieses Ergebnis aber nicht verwunderlich.

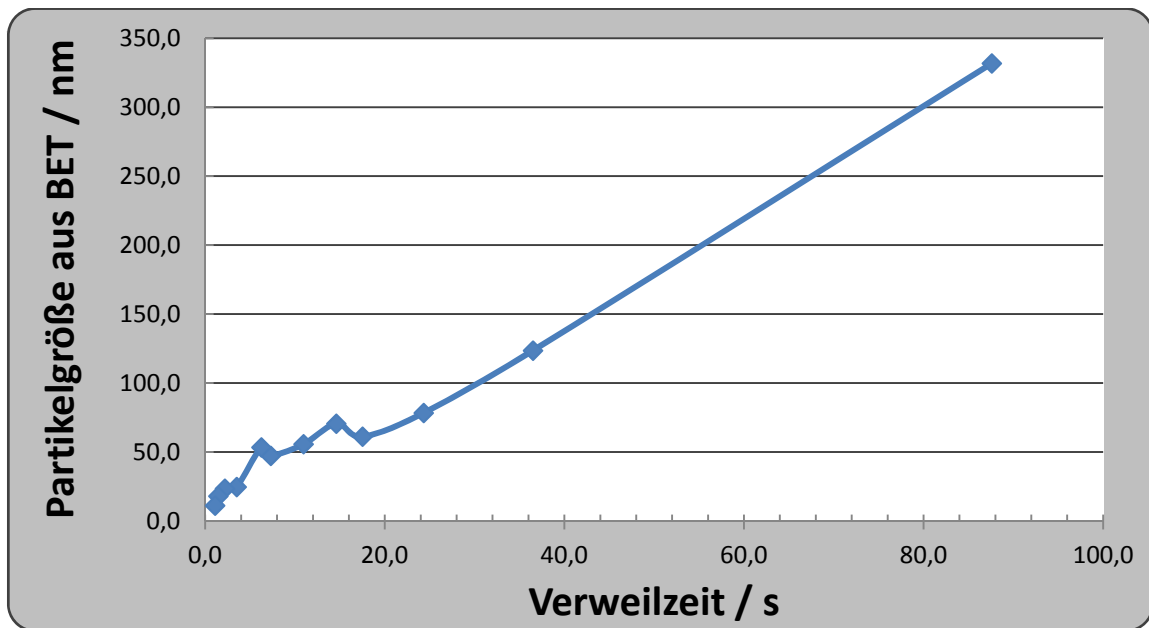


Abbildung 4-13: Partikelgröße aus BET berechnet gegen Verweilzeit aufgetragen.

Wie erwähnt, ist der Zusammenhang zwischen Verweilzeit τ und Volumenstrom \dot{V} antiproportional, deshalb sollte sich bei Auftragung der Partikelgröße gegen die Verweilzeit ein linearer Zusammenhang ergeben. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4-13 gezeigt und die Partikelgröße scheint linear mit der Verweilzeit anzusteigen. Ferner konnten durch den breiten Verweilzeitbereich, Produkte mit BET-Oberflächen zwischen 2 und über 80 m²/g erzeugt und damit ein sehr breiter Bereich an Partikelgrößen abgedeckt werden. Man kann also durchaus von einer größenselektiven Methode sprechen. Die Angabe der BET-Oberfläche kann aber nur einen Durchschnittswert der Partikelgrößen wiedergeben. Um diesen zu verifizieren, wurden verschiedene Methoden zur Größenbestimmung verwendet. Mithilfe von REM- und TEM-Aufnahmen konnte der Agglomerationsgrad der Partikel bestimmt werden und zusätzlich durch das Ausmessen von Partikeln eine Größenverteilung erstellt werden. Dazu wurden jeweils 100 Partikel ausgemessen und nach Ihrer Größe in einem Säulendiagramm aufgetragen. Die erhaltenen Größendistributionen zeigen, dass mit steigender Verweilzeit eine breitere Verteilung gebildet wird.

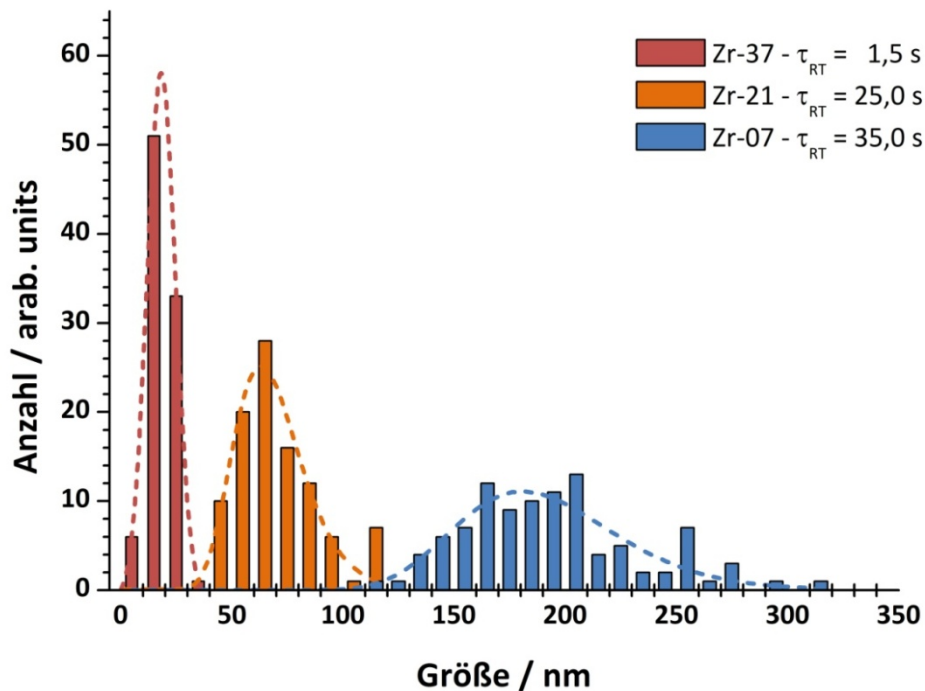


Abbildung 4-14: Auftragung der Partikelgrößenverteilung bei unterschiedlichen Verweilzeiten. Für die Verteilung wurden jeweils 100 Partikel aus REM-Aufnahmen ausgemessen. Zur besseren Übersicht wurde die Verteilung, jeweils mit einer Log-Normal Funktion angefüttet (gestrichelt), wie es von WINTERER et al. vorgeschlagen wurde [129].

Dieses ist nicht weiter verwunderlich, da, wie in Kapitel 2.3. erläutert, ein laminares Strömungsrohr bei langen Verweilzeiten auch eine breitere Verweilzeitverteilung der Fluidteilchen aufweist. Bei einem linearen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Verweilzeit ist auch ein direkter Zusammenhang zwischen der Verweilzeitverteilung und der Partikelgröße zu erwarten. In Abbildung 4-14 sind die Verweilzeitverteilungen von drei verschiedenen Verweilzeiten gezeigt. Bei Vergleich der Partikelgrößenverteilung fällt auf, dass die Verteilung bei längeren Verweilzeiten immer breiter und flacher verläuft. Dieses deutet darauf hin, dass in der Reaktionszone, wie theoretisch berechnet, tatsächlich keine oder nur eine wenig ausgeprägte axiale Vermischung stattfindet. Ansonsten würde durch die axiale Vermischung eine Angleichung der Reaktionszeit erfolgen und folglich wäre auch bei größeren Verweilzeiten eine schmalere Partikelgrößenverteilung zu erwarten. Ferner ergibt sich bei sehr kurzen Verweilzeiten nur noch eine minimale Verteilung der Partikelgrößen. Es können also nahezu gleichgroße Partikel mit einer Varianz von ca. ± 5 nm erhalten werden (Die 5 % kleinsten bzw. größten Partikel werden hierbei als Ausnahmen betrachtet). Die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops war jedoch nicht ausreichend um den Aggregationsgrad der Partikel bei mittleren Partikelgrößen von unter 20 nm zweifelsfrei zu bestimmen. Aus diesem

Grunde wurden beispielhaft von der Probe Zr-39 TEM-Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 4-15 zu sehen sind.

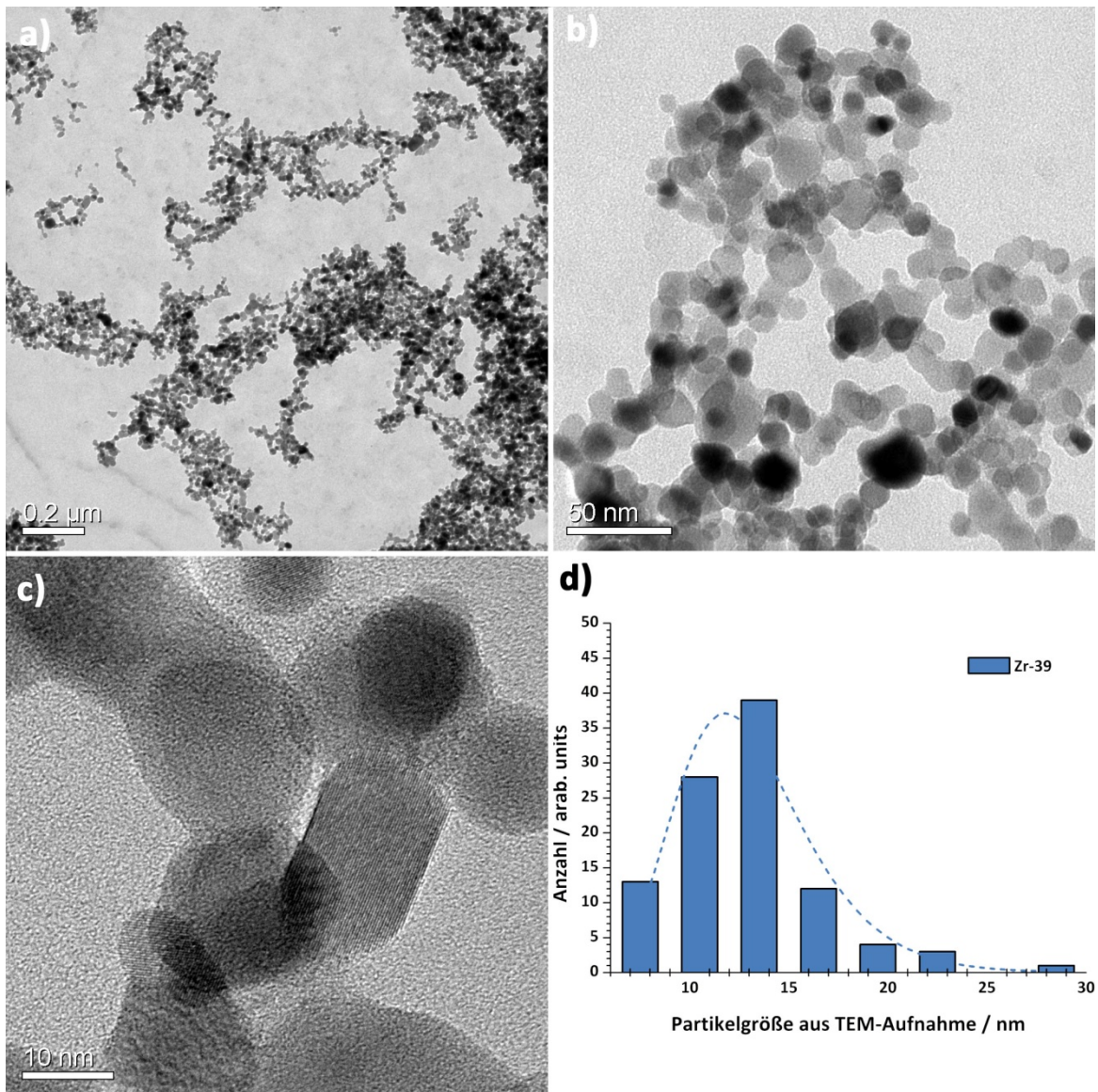


Abbildung 4-15: TEM-Aufnahmen der Probe Zr-39 in unterschiedlichen Vergrößerungen (a-c). In d) ist die aus den Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung angegeben.

In den TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass es sich um unverwachsene Primärpartikel handelt, die in Form von lockeren Agglomeraten vorliegen. Diese sind bis zum Rand kristallin und besitzen keine amorphe Schicht wie es bei vergleichbaren ZrO_2 -Partikeln, hergestellt aus organischen Vorläuferverbindungen, häufig beobachtet wird [18].

Die Pulver der Proben Zr-35 bis Zr-39 erscheinen optisch durchscheinend und verbleiben nach dem Schütteln in einem Gefäß sehr lange in der Schwebelage, während sich Proben mit kleineren Oberflächen sofort absetzen. Die Proben mit Volumenströmen von mehr als 600 l/h weisen durch die schmale Partikelverteilung auch einen Transparenzeffekt auf, wodurch sie in dünn gepressten Schichten nahezu durchsichtig sind. Selbst beim Pressen von 75 mg Pulver zu einem

Pressling mit 8 mm Durchmesser und ca. 0,5 mm Dicke ist ein durchscheinender Grünkörper erhalten worden, wie in Abbildung 4-16 gezeigt ist.

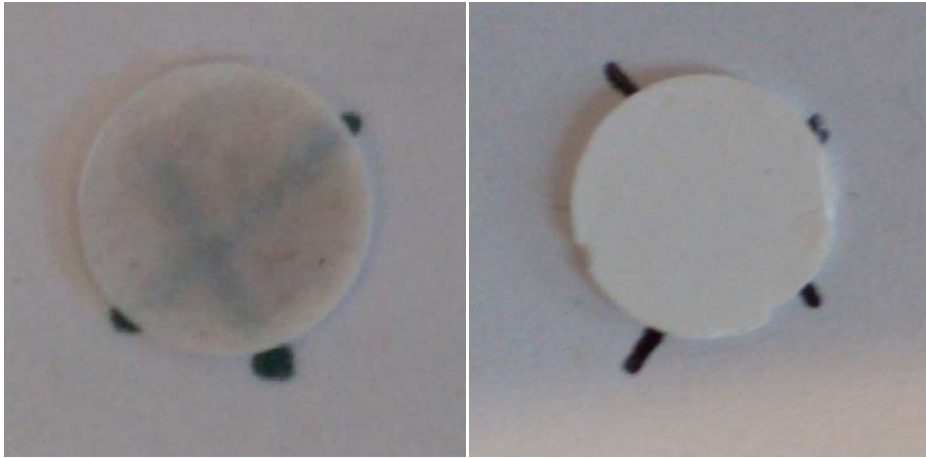


Abbildung 4-16: Fotoaufnahmen von 75 mg Presslingen aus Probe Zr-37 (links) und dem nanokristallinem YSZ "TZ3" der Firma TOSOH (rechts). Bei Probe Zr-37 ist ein Durchsicheren des darunterliegenden Kreuzes deutlich zu erkennen.

Im Vergleich dazu wurden ebenfalls 75 mg eines kommerziell erworbenen Zirkoniumoxids zu einer Tablette gepresst. Dieses Produkt ist aus einer Lösung gefällt worden und hat eine BET-Oberfläche von $13,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (mittlere Partikelgröße ca. 66 nm, REM-Aufnahmen s. Anhang). Es handelt sich folglich um ein nanoskaliges Produkt der Firma TOSOH. Die Transluzenz der Produkte steht möglicherweise in Zusammenhang mit ihrer geringen Größe und der engen Größenverteilung. Auch könnten die Partikel bedingt durch die Gasphasensynthese eine geringe Oberflächenrauheit besitzen, woraus eine geringe Lichtstreuung resultiert. Ein Transparenzeffekt konnte ebenfalls in den Arbeiten von WINTERER et al. bei nanoskaligem Zirkon(IV)-oxid beobachtet werden [129].

Bei Betrachtung des Dotierungsgrades in Abhängigkeit von dem Volumenstrom zeigt sich, dass bei niedrigen Volumenströmen ein stark schwankender Dotierungsgrad erhalten wurde (s. Abbildung 4-17).

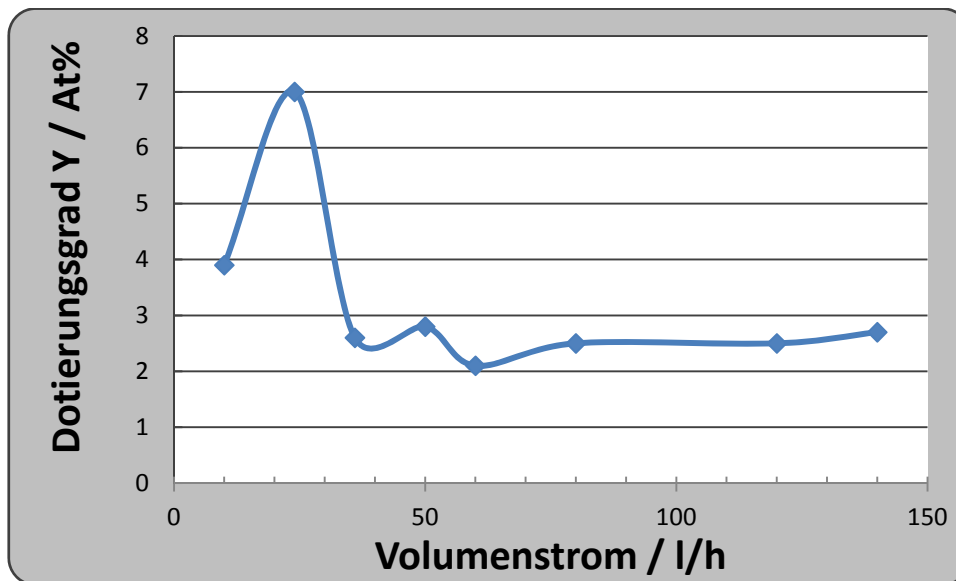


Abbildung 4-17: Abhängigkeit des Dotierungsgrades von dem verwendeten Volumenstrom.

Bei niedrigen Gesamt-Volumenströmen von unter 30 l/h wird das verdampfte Zirkonium(IV)-chlorid nicht vollständig in die Reaktionszone transportiert. Es konnten teilweise am Eingang des Precursor-Ofens Zirkonium(IV)-chlorid Kristalle gefunden werden, die bei niedrigen Volumenströmen durch Diffusionsvorgänge gegen den konvektiven Volumenstrom transportiert wurden. Bei höheren Volumenströmen wird aber ein im Rahmen der Messgenauigkeit konstanter Dotierungsgrad erhalten.

4.2.7 Dotierung von Zirkonium(IV)-oxid mit Ytterbium(III)-oxid

Neben Y^{3+} -Ionen kann Zirkonium(IV)-oxid auch mit den Ionen weiterer Seltenerdelemente stabilisiert werden und erhält dadurch teilweise höhere Sauerstoffionenleitfähigkeiten [126]. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass mit der verwendeten CVS-Methode auch die Ionen weiterer Seltenerdelemente eingebaut werden können. Im speziellen Beispiel wird dreiwertiges Ytterbium zur Dotierung von Zirkoniumdioxid genutzt. Als Precursorverbindung wurde Ytterbium(III)-chlorid verwendet, wobei die Verwendung des Bromids bzw. Iodids ebenfalls möglich ist. In Abbildung 4-18 sind die berechneten Dampfdruckkurven von Ytterbium(III)-chlorid, Yttrium(III)-chlorid und Yttrium(III)-iodid gegeneinander aufgezeichnet. Wie man erkennen kann, sollte Ytterbium(III)-chlorid im Vergleich zu Yttrium(III)-chlorid schon bei niedrigeren Temperaturen verdampfen und somit bei gleichen Reaktionsbedingungen höhere Dotierungsgrade erlauben.

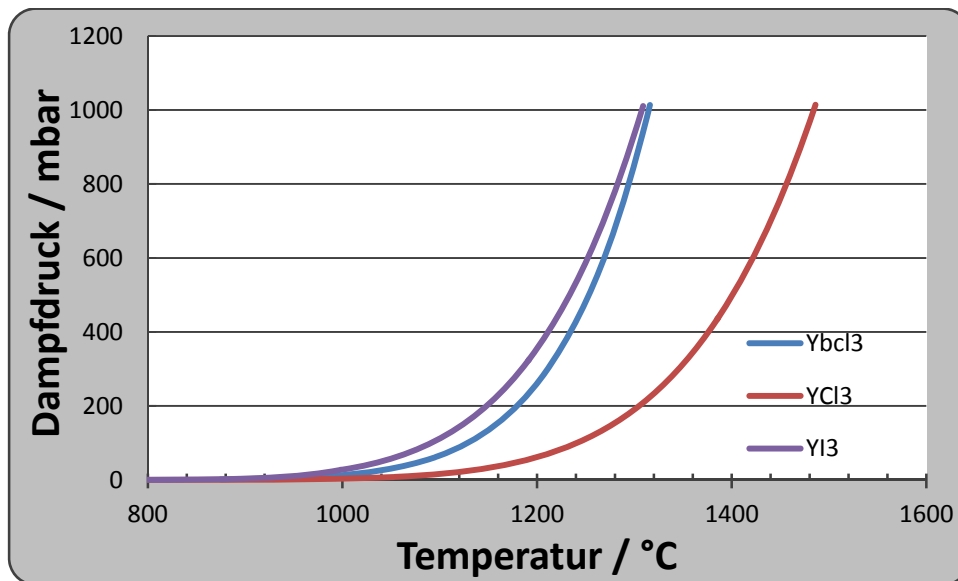


Abbildung 4-18: Vergleich der Dampfdruckkurven von YbCl₃, YCl₃ und YI₃.

Für die Darstellung von mit Ytterbium dotiertem Zirkonium(IV)-oxid wurde dieselbe Apparatur wie bei der Darstellung von YSZ genutzt (s. Abbildung 4-3), nur wurde anstelle des Yttrium(III)-chlorids, Ytterbium(III)-chlorid in den Tiegel gefüllt. Ansonsten wurde wie bei der Darstellung von YSZ verfahren. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4-11 angegeben.

Tabelle 4-11: Gewählte Reaktionsparameter für die Umsetzung von Ytterbium(III)-chlorid mit Zirkonium(IV)-chlorid und Sauerstoff.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Precursors	280 °C
Dampfdruck von ZrCl ₄	130 mbar
Temperatur des Reaktors	1250 °C
Dampfdruck von YbCl ₃	110 mbar
Temperatur des Heizbands	300 °C
Reaktionszeit	1,5 h
Material des Reaktionsrohrs	Korund
Ofenmodell	Gero F 70-500/13

4.2.8 Charakterisierung der Produkte

Wie bei der Darstellung von YSZ wurden auch mit Ytterbiumchlorid als Dotierungsreagenz weiße, feinteilige, nicht hygroskopische Pulver erhalten.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen nur einen geringen Anteil an monoklinem

Zirkoniumdioxid. Dieses hat sich vermutlich am Anfang der Reaktion gebildet als noch keine ausreichende Sättigung an YbCl_3 vorhanden war. Es wurde hauptsächlich tetragonales YbSZ (Ytterbium Stabilized Zirconia) erhalten (s. Abbildung 4-19). Dieses deutet auf eine erfolgreiche Dotierung des Zirkoniumdioxid-Gitters mit Ytterbiumionen hin, da bei undotiertem ZrO_2 ein höherer Anteil der monoklinen Phase zu erwarten wäre (s. Abbildung 4-19).

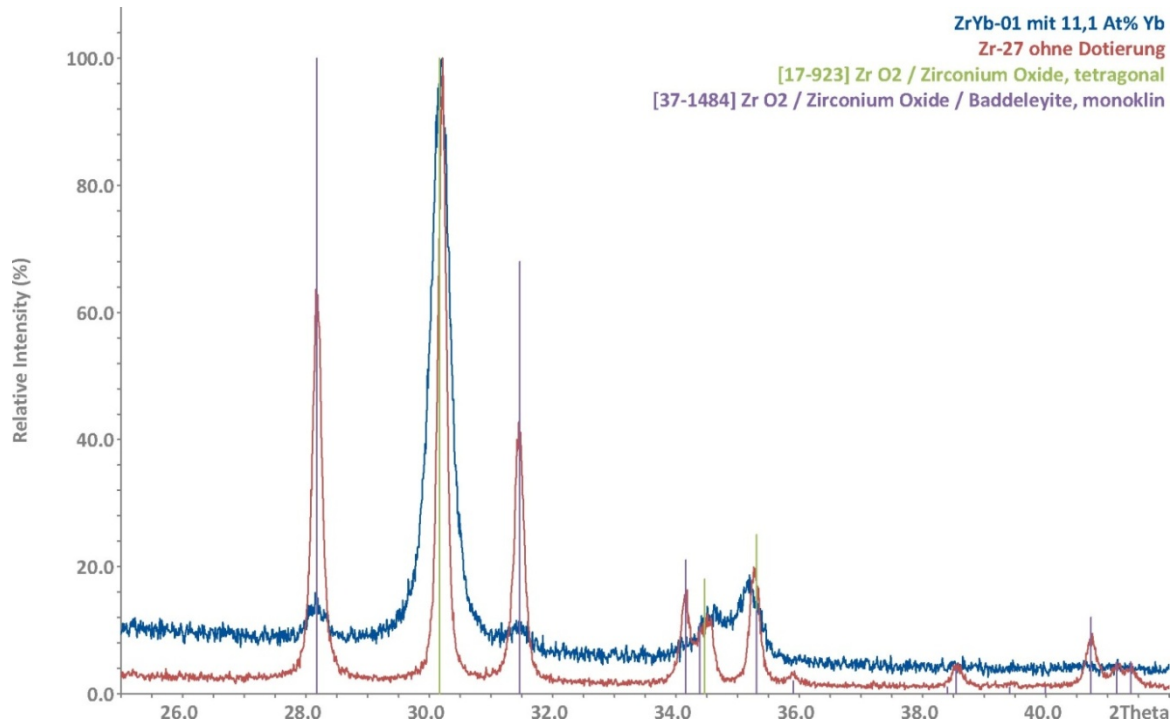


Abbildung 4-19: Vergleich der Röntgendiffraktogramme zwischen undotiertem Zirkonium(IV)-oxid und der Probe ZrYb-01 mit 11,1 At% Ytterbium.

Die Partikel weisen laut REM-Aufnahmen ebenfalls einen überwiegend sphärischen Habitus auf und scheinen nicht verwachsen zu sein. Die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops war jedoch nicht ausreichend, um den Aggregationsgrad der Partikel zweifelsfrei zu bestimmen. Die Ermittlung der Kristallitgröße mithilfe der Scherrer-Gleichung ergab eine mittlere Kristallitgröße von circa 26 nm. Dieses liegt in der Größenordnung der mit Yttrium dotierten Produkte. In Tabelle 4-12 sind die Produkteigenschaften von ZrYb-01 mit einer YSZ-Probe, welche bei sehr ähnlichen Reaktionsparametern erstellt wurde, miteinander verglichen.

Tabelle 4-12: Zusammenfassung der ermittelten Produkteigenschaften von ZrYb-01 und einer Yttrium dotierten Probe mit vergleichbaren Reaktionsbedingungen.

Versuch	$\dot{V}_{O_2+Ar} / l \cdot h^{-1}$	$x(\text{Yb})^*$ bzw. $x(\text{Y})^{**}$ / At%	τ_{ϑ} / s	BET-Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	Partikelgröße*** / nm
ZrYb-01	300	10,2*	0,6	-	27,2
Zr-36	400	4,9**	0,4	38,8	27,8

* aus EDX; ** aus μ -RFA; *** aus XRD

4.3 Kurzzusammenfassung - ZrO₂:Y/Yb

Die chemische Gasphasensynthese von YSZ- und YbSZ-Nanopartikeln wurde erfolgreich durchgeführt. Hierbei konnte durch Variation der Syntheseparameter ein breites Feld von Produkteigenschaften erhalten werden. So konnten je nach Dotierungsgrad alle bekannten Phasen im Stoffsystem Y/Zr/O bis zu einer maximalen Dotierung von circa 16 At% dargestellt und röntgenographisch nachgewiesen werden. Die tetragonale und kubische Phase konnten dabei in reiner Form synthetisiert werden, während die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile monokline Phase nur in Mischungen mit der tetragonalen Phase erhalten wurde. Es ist dementsprechend möglich, alle wirtschaftlich bedeutenden Zirkoniumoxide wie PSZ (Partly Stabilized Zirconia), TSZ (Tetragonal Stabilized Zirconia) und FSZ (Fully Stabilized Zirconia) mithilfe der chemischen Gasphasensynthese darzustellen. Ferner war es möglich, die Partikelgröße der gebildeten Produkte über einen sehr weiten Bereich von ca. 10 nm bis 300 nm einzustellen. Dieses gelang durch Anpassung der Verweilzeit in der Reaktionszone, während eine Variation der Reaktionstemperaturen nicht zu einer messbaren Änderung der mittleren Partikelgrößen führte. Bedingt durch die Synthesemethode wurde die Partikelgrößenverteilung jedoch mit steigender mittlerer Partikelgröße immer breiter. Andersherum konnten nahezu monodisperse Partikel bei Partikelgrößen von unter 20 nm erhalten werden. Bei Partikelgrößen von circa 10 nm konnte eine Varianz von ungefähr 5 nm beobachtet werden. Bei diesen schmalen Größenverteilungen zeigen die Produkte zusätzlich eine Transparenz, welche selbst bei Schichtdicken von 0,5 mm noch deutlich zu erkennen ist. Dieses Verhalten wurde schon vorher bei der Gasphasensynthese von Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln beobachtet, nicht jedoch bei aus Lösung erstellten Produkten [130]. Die Morphologie der gebildeten Partikel blieb dabei fast über den gesamten Synthesebereich annähernd sphärisch. Erst bei Temperaturen von 1300 °C und niedrigen Volumenströmen von ca. 40 l/h konnte eine Aggregation der Partikel festgestellt werden.

Zusätzlich konnten auch die Ionen von Ytterbium erfolgreich mithilfe der chemischen Gasphasensynthese in das Zirkoniumdioxidgitter eingebaut werden. Wodurch die Vielseitigkeit der Methode unterstrichen wird. Hierbei konnten die vorher gewonnenen Erfahrung aus der Synthese von YSZ eins zu eins übertragen werden.

5 Partikelsynthese im System Zn/Al/O

In diesem Kapitel wird die Gasphasensynthese von Zinkoxid beschrieben. Dabei werden verschiedene Vorläuferverbindungen und Reaktionsbedingungen untersucht. Hierbei dienen die Erfahrungen aus der Synthese von YSZ als Grundlage für die Wahl der Reaktionsparameter. Im Weiteren wird der Einbau von Aluminiumionen in das Zinkoxidgitter aus der Gasphase mit verschiedenen Precursorverbindungen untersucht.

5.1 Das Stoffsystem Zn/O

Zinkoxid ist seit Jahrzehnten ein Material von großer wirtschaftlicher Bedeutung mit Hauptanwendungsgebieten als Vulkanisationszusatz für Kautschuk, als Weißpigment, zur Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und als UV Absorber in kosmetischen Produkten (z.B. Sonnencremes) und Polymeren [32,131]. Zusätzlich wird es als Füllstoff in Portland Zement [132] und zur Erhöhung der thermischen und mechanischen Stabilität in Thermoplasten eingesetzt [131,132]. Neben diesen klassischen Anwendungsgebieten gibt es noch eine Reihe weiterer potentieller Anwendungen, die in dem letzten Jahrzehnt zu einer wahren Renaissance der Erforschung von Zinkoxid geführt haben [132]. Weil Zinkoxid ein Breitbandhalbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,37 eV [133] ist, gilt es als ein Kandidat für eine Vielzahl elektronischer Anwendungen, beispielsweise LEDs [3,134] oder als Gassensor [135,136]. Durch seine hohe optische Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und seiner Leitfähigkeit bei Dotierung mit Ionen von verschiedenen Elementen (Al, Ga, In, und weitere) ist es zusätzlich eine denkbare Alternative für indiumdotiertes Zinn(IV)-oxid (ITO) [137,139]. Hierfür benötigt die Halbleiterindustrie durch die Verknappung der Indium-Ressourcen kostengünstige Alternativen [21]. Bei der Verwendung von nanokristallinem Zinkoxid erweitert sich das Spektrum an Einsatzmöglichkeiten nochmals und zusätzlich werden die Eigenschaften für viele der oben genannten Anwendungen verbessert. Dieses ist begründet in der erhöhten Oberfläche von Nanomaterialien sowie der Veränderung der elektronischen Struktur wie sie in Kapitel 2.1. erläutert wurde. Dadurch kann Zinkoxid als Katalysatormaterial [132,140] und in Gassensoren Verwendung finden. Außerdem wird es als wichtiges Material in Solarzellen in Form von Grätzel-Zellen gesehen [141,142,143,144]. Wie diese Aufzählung zeigt, handelt es sich bei Zinkoxid um ein vielseitiges Material, dessen Möglichkeiten noch lange nicht ausgeschöpft sind. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Zinkoxid sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Wichtige physikalische Eigenschaften von Zinkoxid [133].

Eigenschaften	Wert
Kristallstruktur	Wurtzit
Farbe	Weiß
Molare Masse	81,39 g/mol
Dichte	5,6 g/cm ³
Schmelzpunkt	1975 °C
Siedepunkt	2360 °C
Bandlücke	3,4 eV

In diesem Kapitel soll die Darstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln aus der Gasphase untersucht werden. Die Darstellung aus Lösungen wurde schon vielfach erfolgreich durchgeführt [12,145]. Hierbei konnte eine Steuerung der Partikelgröße und Morphologie in weiten Bereichen erzielt werden. Als nachteilig erweist sich hierbei jedoch der hohe Einsatz von Lösemitteln bei der Darstellung von Nanomaterialien. Die Synthesen benötigen in der Regel stark verdünnte Lösungen, weshalb häufig hohe Entsorgungskosten entstehen. Eine Synthese über die Gasphase wäre hierbei eine elegantere Alternative, da keinerlei Lösemittel verwendet werden und zusätzlich eine kontinuierliche Prozessführung möglich ist. Als vorteilhaft erweist sich auch, dass durch die hohen Prozesstemperaturen direkt kristalline Produkte erhalten werden und dementsprechend ein nachträgliches Tempern des Produktes entfällt. In Tabelle 5-2 ist eine kurze Zusammenfassung gegeben, die die wichtigsten Veröffentlichungen zur Darstellung von reinem Zinkoxid zeigt. Die Möglichkeiten von nasschemischen Ansätzen werden stellvertretend durch die Arbeiten von K. Feddern [12] gezeigt, die eine modifizierte Vorschrift von BAHNEMANN et al. genutzt hat [145].

Tabelle 5-2: Zusammenstellung von Veröffentlichungen zur Darstellung von Zinkoxid aus der Gasphase.

Autor	Methode	Precursor	Bei reduziertem Druck	d(TEM) / nm	BET m ² /g und d(BET) / nm
PRATSINIS et al. 2002 [76]	FSP*	Zink(II)-Acrylat	Nein	-	103 / 10,4
POLARZ et al. 2005 [146]	CVS	MeZnO ⁱ Pr	Ja	≈ 9	-
BINNEWIES et al. [83]	CVS	DEZ	Nein	≈ 30	-
Moazzam Ali [147]	CVS	DEZ	Ja	7	-
ROTH et al. [148]	Microwave-CVS	DMZ	Ja	6	47 / 24
JIN et al. [149]	CVS	Zn(acac) ₂	Nein	27	-
BREHM et al. [150]	CVS	Zn(tmhd) ₂	Nein	25	39 / 27,5
K. Feddern, Diss. 2002 [12]	Sol-Gel	Zinkacetat x 2 H ₂ O	-	2,5 - 6	-

*FSP - Flame Spray Pyrolysis

Wie die Aufstellung zeigt, sind einige wissenschaftliche Arbeiten zur Gasphasensynthese von Zinkoxid durchgeführt worden. Aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit werden häufig Alkyl-Zink Precursor, wie Dimethylzink (DMZ) [148] oder Diethylzink (DEZ) [147,83] verwendet. Diese konnten zur Synthese von qualitativ hochwertigen Produkten mit Partikelgrößen von unter 10 nm und schmalen Größenverteilungen genutzt werden. Beide Verbindungen sind jedoch pyrophor an Luft und aus diesem Grunde schwer zu handhaben und teuer. Durch Verwendung von Zn(Bu^t)₂ und Diphenylzink sinkt zwar die Reaktivität, aber gleichzeitig nimmt auch die Flüchtigkeit der Verbindungen ab [151]. POLARZ et al. haben durch die stöchiometrische Umsetzung von Diethylzink mit Isopropanol EtZnOPrⁱ [146] erhalten, welches bei hoher Flüchtigkeit trotzdem eine deutlich erhöhte Stabilität im Vergleich zu den Dialkylzink-Verbindungen wie DMZ und DEZ zeigt. Das durch die Reaktion entstandene Heterocuban (EtZnOPrⁱ) kann unter Schutzgas zum Zinkoxid umgesetzt werden und benötigt hierfür kein weiteres Oxidationsmittel. Zusätzlich ist es nicht pyrophor, zersetzt sich jedoch ebenfalls an feuchter Luft zu Zinkoxid. Es wird aber immer noch Diethylzink als Ausgangsverbindung für die Synthese des Heterocubans benötigt, wodurch die Vorteile verschwindend gering ausfallen. Zwei weitere häufige Verbindungsklassen von flüchtigen kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen sind Alkoxid- und β-Diketon-Verbindungen, wobei sich nach eigenen Untersuchungen Zn(OMe)₂ und Zn(OPrⁱ)₂ vor der Verdampfung zersetzen und deshalb als

Precursoren nicht geeignet sind. Die β -Diketon-Verbindungen des Zinks sind deutlich besser geeignet. Zusätzlich ist bekannt, dass die fluorhaltigen Vertreter dieser Verbindungsklasse eine deutlich erhöhte Flüchtigkeit besitzen. Bei einer Umsetzung von $Zn(hfac)_2$ (Zinkhexafluoroacetylacetonat) mit Sauerstoff bilden sich jedoch bei der Darstellung von einem Mol Zinkoxid gleich 6 Mol Fluorwasserstoff. Die Verwendung von halogenfreien β -Diketon-Liganden ist daher deutlich interessanter, auch wenn die Flüchtigkeit mit sinkendem Fluorgehalt merklich abnimmt, wie es am Beispiel der Aluminium- β -Diketone in Tabelle 5-3 gezeigt ist [152].

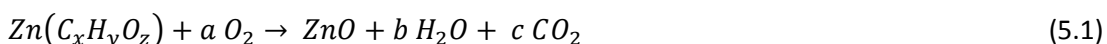
Tabelle 5-3: Dampfdrücke von unterschiedlich fluoridhaltigen beta-Diketon Metallkomplexen.[153]

Autor	Schmelzpunkt / °C	Dampfdruck bei 150 °C / mbar
$Al(acac)_3$	192	4
$Al(tfac)_3$	124	13
$Al(hfac)_3$	72	39

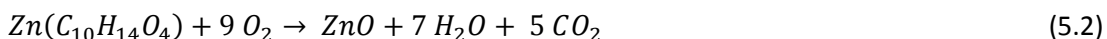
Zusätzlich wurde bei der Darstellung von Zinkoxid über das CVS-Verfahren in den meisten Veröffentlichungen bei verringertem Druck gearbeitet, wodurch zusätzliche Kosten durch ein Vakuumsystem entstehen. Dieses sollte zu einer besseren Kontrolle der Gasphase beitragen, und die gröÑenselektive Darstellung von Nanopartikeln verbessern. Alle bisherigen Arbeiten scheinen diese These zu belegen, da die Darstellung unter atmosphärischen Drücken meistens zu Partikeln mit einer BET-Oberfläche von unter 50 m²/g (entspricht Partikelgrößen von mehr als 20 nm) führte [149,150]. So konnten BREHM et al. aus $Zn(tmhd)_2$ und JIN et al. aus $Zn(acac)_2$ Nanopartikel in dieser Größenordnung unter atmosphärischen Drücken darstellen. Die spezifischen Oberflächen entsprechen Nanopartikeln mit einer Durchschnittsgröße von ungefähr 25 nm, die in vielen Anwendungen schon deutliche Vorteile gegenüber dem bulk Material zeigen. Noch kleinere Partikel sind bisher ausschließlich durch aufwendigere Verfahren zugänglich. Jedoch verändert sich das Verhältnis von Oberflächenatomen zu inneren Atomen insbesondere im Bereich unter 20 nm, wie in Kapitel 2.1 schon beschrieben wurde.

Neben $Zn(acac)_2$ wurde auch Zink(II)-acetat als Precursor verwendet, welches bisher noch nicht erfolgreich zur Partikelsynthese genutzt wurde [83]. Folglich wird in dieser Arbeit versucht, aus möglichst günstigen Ausgangsverbindungen bei gleichzeitig einfacher Prozessführung Nanopartikel hoher Qualität zu erhalten.

Die Umsetzung der hier verwendeten kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen folgt der nachstehenden allgemeinen Reaktionsgleichung.



Am Beispiel von $Zn(acac)_2$ ergibt sich die Gleichung zu.

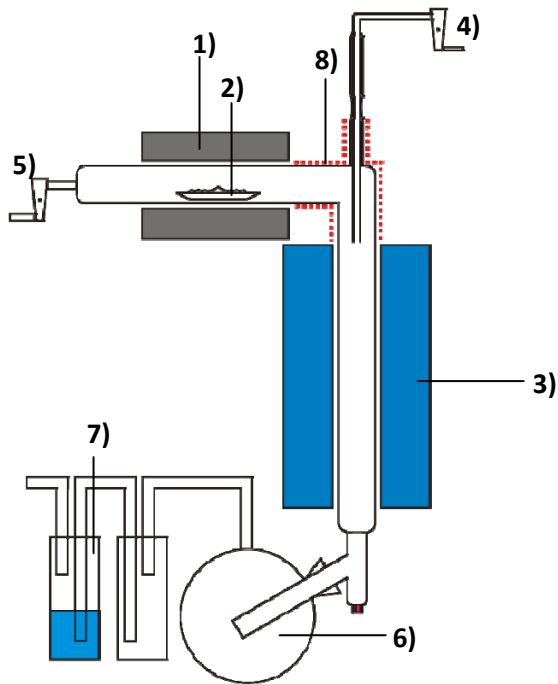


5.1.1 Durchgeführte Synthesen im System Zn/O

Die Durchführung entspricht dem üblichen Procedere der bisher durchgeführten CVS-Synthese, es wurde der in Abbildung 5-1 gezeigte Aufbau verwendet. Zunächst wurde der Reaktor in drei Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch der Precursor-Ofen und das Heizband in Betrieb genommen, wobei ein Thermoelement in den Precursor-Ofen eingebracht wurde, um die Temperatur innerhalb des Ofens bestimmen zu können. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült und sobald Temperaturkonstanz aller Thermofühler erreicht wurde, konnte das Thermoelement im Precursor-Ofen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min gespült, um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. In dem folgenden Schritt wurden ca. 6 g (22,8 mmol) des Zink(II)-acetylacetonates in ein ausgeheiztes Keramikschiffchen eingewogen und in den Precursor-Ofen eingebracht.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden zunächst das Heizband und der Precursor-Ofen abgeschaltet, um den Dampfdruck des Zink(II)-acetylacetonates möglichst schnell zu reduzieren. Nach 1 h wurden auch der Reaktionsofen und der Sauerstoffvolumenstrom abgeschaltet. Die Apparatur wurde über Nacht bei niedrigen Volumenströmen mit Argon gespült, damit sich das feine Aerosol absetzen konnte.

Am folgenden Versuchstag konnte die Apparatur gefahrlos geöffnet werden, um das Produkt zu bergen.



- 1) Precursor-Ofen 1
- 2) Precursor-Keramikschißchen
- 3) Heißwandreaktor
- 4) Sauerstoffzuleitung mit SDM
- 5) Argonzuleitung mit SDM
- 6) Vorlage
- 7) Entsorgung
- 8) Heizband
- 9) Reaktionsofen

Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Darstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln. Hierfür wurde ein 2-Zonen Ofen verwendet.

5.1.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die gebildeten Produkte zu untersuchen, wurde diese bei ansonsten konstanten Bedingungen verändert. Es ist von Interesse, bei welchen Reaktionstemperaturen die Zinkoxid-Bildung einsetzt und inwiefern die Synthesetemperatur einen Einfluss auf die Morphologie und Größe der Partikel ausübt. Die verwendeten Parameter sind in den Tabelle 5-4 und Tabelle 5-5 angegeben.

Tabelle 5-4: Variable Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Zinkoxid mit 25 mm Rohrdurchmesser.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	τ_{RT} / s	τ_Φ / s
A-03	600	21,2	6,63
A-07	650	21,2	6,27
A-08	700	21,2	5,95
A-04/05	800	21,2	5,40
A-06	900	21,2	4,94
A-09	950	21,2	4,73
A10	1000	21,2	4,55

Tabelle 5-5: Zusammenfassung der konstanten Reaktionsparameter bei variabler Reaktionstemperatur.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur von Zn(acac) ₂	165 °C
Temperatur des Heißwandreaktors	600 - 1000 °C
Verwendeter Precursor	Zn(acac) ₂
Precursor Verbrauch	2,7 g
Temperatur des Heizbands	200 °C
Volumenstrom \dot{V}_{Ar}	20 l/h
Volumenstrom \dot{V}_{O_2}	20 l/h
Verweilzeit τ_{RT}	21,2 s
Reaktionszeit	3 h
Rohrdurchmesser	25 mm
Material des Reaktionsrohrs	Quarz
Ofenmodell	Werkstatt

5.1.3 Charakterisierung der Produkte

In Tabelle 5-6 sind die ermittelten Produkteigenschaften der gebildeten Produkte zusammengefasst. Bei den gewählten Bedingungen ist eine Synthese von Zinkoxid-Partikeln erst ab Temperaturen von 650 °C möglich. Bis zu Reaktionstemperaturen von 800 °C wurden außerdem gräuliche Produkte erhalten. Dieses ist vermutlich durch eine nicht vollständige Zersetzung des Precursors zu erklären. Die unvollständige Verbrennung des Kohlenstoffs könnte sicherlich durch eine Verlängerung der Verweilzeit behoben werden. Die Reaktion scheint ab 900 °C vollständig abzulaufen, sodass rein weiße Produkte erhalten wurden, wodurch ein niedriger Kohlenstoffgehalt der Partikel angezeigt wird. Die Größe der Partikel bleibt bis 800 °C im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, einzige Ausnahme sind die bei 650 °C hergestellten Partikel, die etwas kleiner ausfallen. Bei Temperaturen über 800 °C begannen die Partikel zu sintern, was bei 1000 °C zu stark verwachsenen Produkten führte. In den REM-Aufnahmen von A-10 sind deshalb überwiegend stark verwachsene Partikel zu sehen und nur noch wenige Primärpartikel zu erkennen, wie in Abbildung 5-2 zu gezeigt ist.

Tabelle 5-6: Zusammenfassung der Produkteigenschaften der gebildeten Zinkoxid-Partikel bei variierender Reaktionstemperatur.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	Farbe	Partikelgröße D_{REM} / nm	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	XRD Phasen
A-03	600	-	keine Reaktion	-	-
A-07	650	grau	25	-	Wurtzit
A-08	700	leicht gräulich	45	77,5	Wurtzit
A-04/05	800	leicht gräulich	39	-	Wurtzit
A-06	900	Weiß	38	-	Wurtzit
A-09	950	Weiß	50	22,7	Wurtzit
A10	1000	Weiß	Aggregate	19,5	Wurtzit

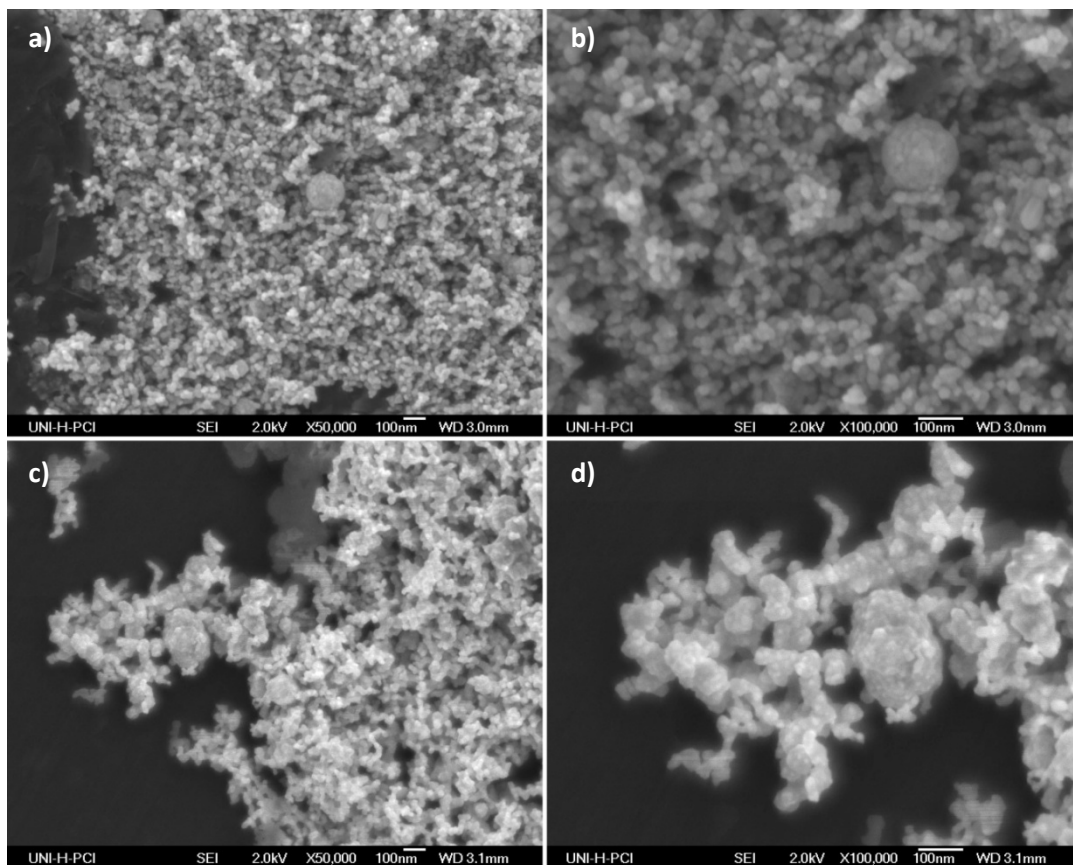


Abbildung 5-2: Vergleich der REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen. Die Probe A-07 (a-b) wurde bei 650 °C hergestellt und zeigt kaum aggregierte Partikel, während Probe A-10 (c-d) stark verwachsene Partikel zeigt bei denen kaum noch Primärpartikel erkennbar sind.

Bei allen Produkten konnten röntgenographisch ausschließlich die Reflexe des reinen Wurtzits erhalten werden. Hierbei handelt es sich auch um die thermodynamisch stabile Modifikation von Zinkoxid.

5.1.4 Einfluss der Verweilzeit

Weil bei der Darstellung von YSZ ein starker Einfluss der Verweilzeit auf die gebildeten Produkte beobachtet wurde, sollte untersucht werden ob dieser Zusammenhang auch bei der Darstellung von Zinkoxid aus kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen gilt. Um die Verweilzeit im Reaktionsrohr zu verringern, wurde deshalb ein schmaleres Reaktionsrohr mit einem Durchmesser \varnothing von 0,9 cm verwendet. Hierdurch konnten bei relativ geringen Volumenströmen sehr kurze Verweilzeiten erreicht werden. Bisher wurden bei steigenden Volumenströmen, eine Verkleinerung der Partikelgrößen beobachtet (s. Kapitel 4). Durch Verwendung der organischen Vorläuferverbindung kann es jedoch bei kurzen Verweilzeiten zur unvollständigen Umsetzung des Precursors kommen. Die Verwendung höherer Reaktionstemperaturen kann dieses jedoch wieder kompensieren, wobei die Gefahr der Aggregation mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Es gilt also, einen Kompromiss aus Reaktionstemperatur und Verweilzeiten zu finden. Mit dem Ziel, wenig aggregierte Produkte mit kleinem Partikeldurchmesser, schmaler Verteilung und gleichzeitig geringem Kohlenstoffanteil zu synthetisieren. Dabei ist vorteilhaft, dass bisher die Temperatur einen geringeren Einfluss auf die Partikelgröße ausübte als die Verweilzeit. Hierzu wurden die Volumenströme zwischen 100 l/h und 500 l/h und Reaktionstemperaturen zwischen 800 °C und 1050 °C variiert, um sich auf diese Weise möglichst schnell den optimalen Synthesebedingungen zu nähern. In dieser Reaktionsreihe wurden dementsprechend gleichzeitig zwei Reaktionsparameter variiert.

Tabelle 5-7: Variable Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Zinkoxid mit schmalen Reaktionsrohr (D = 9 mm) aus Quarz.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{Ar} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{V}_{O_2} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	τ_{RT} / s	$\tau_\vartheta / \text{s}$
A-11	800	50	50	1,4	0,28
A-12	800	100	100	0,7	0,14
A-13	850	100	100	0,7	0,12
A-14	850	200	200	0,3	0,070
A-15	1000	200	200	0,3	0,060
A-16	1050	150	150	0,5	0,079
A-17	1050	200	200	0,3	0,056
A-18	1050	250	250	0,3	0,045

Tabelle 5-8: Konstante Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Zinkoxid mit schmalem Reaktionsrohr (D = 9 mm) aus Quarz.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Reaktionsofens	800 °C / 1000 °C
Temperatur des Precursorofens	175 °C
Precursor	Zn(acac) ₂
Precursor Verbrauch	4,5 g
Temperatur des Heißwandreaktors	800-1050 °C
Temperatur des Heizbands	200 °C
Volumenstrom \dot{V}_{Ar}	50-250 l/h
Volumenstrom \dot{V}_{O_2}	50-250 l/h
Verhältnis $\dot{V}_{Ar}/\dot{V}_{O_2}$	1:1
Verweilzeit τ_{RT}	1,4-0,3 s
Reaktionszeit	3 h
Material des Reaktionsrohres	Quarz
Ofenmodell	Werkstatt

Charakterisierung der Produkte

Bei allen gebildeten Produkten wurde ausschließlich Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur als kristalline Phase erhalten. Teilweise wurde eine gräuliche Farbe bei den gebildeten Produkten beobachtet, welche auf die Bildung von Rußen durch nicht vollständige Verbrennung des Precursors hindeuten.

Tabelle 5-9: Zusammenfassung der Produkteigenschaften der gebildeten Zinkoxid-Partikel bei Anpassung der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{O_2+Ar} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	C-Gehalt / Gew. %	Partikelgröße* / nm	BET-Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Partikelgröße** / nm
A-11	800	100	0,32	27,7	46,2	23,2
A-12	800	200	1,03	15,7	56,0	19,1
A-13	850	200	0,38	18,4	54,3	19,7
A-14	850	400	8,05	9,8	93,9	11,4
A-15	1000	400	1,69	15,9	73,2	14,6
A-16	1050	300	0,44	25,2	42,0	25,5
A-17	1050	400	0,33	23,2	79,2	13,5
A-18	1050	500	1,48	16,9	112,1	9,6

* aus XRD; ** aus BET-Oberfläche

Ruße sind röntgenamorph und werden daher in den Pulverdiffraktogrammen nicht angezeigt. Deshalb wurde der Kohlenstoffgehalt mithilfe der CS-Analyse, durch Verbrennung und anschließendem Vergleich der gebildeten CO₂ Menge gegen einen Standard, bestimmt. Die REM-Aufnahmen zeigen jeweils eine sehr ähnliche Morphologie bei den Produkten, wobei die Probe A14 eine Ausnahme bildet. Die Probe weist den höchsten Kohlenstoffgehalt von 8,05 Gew.% auf und zeigt daher schon makroskopisch eine dunkelgraue Farbe (Abbildung 5-3).

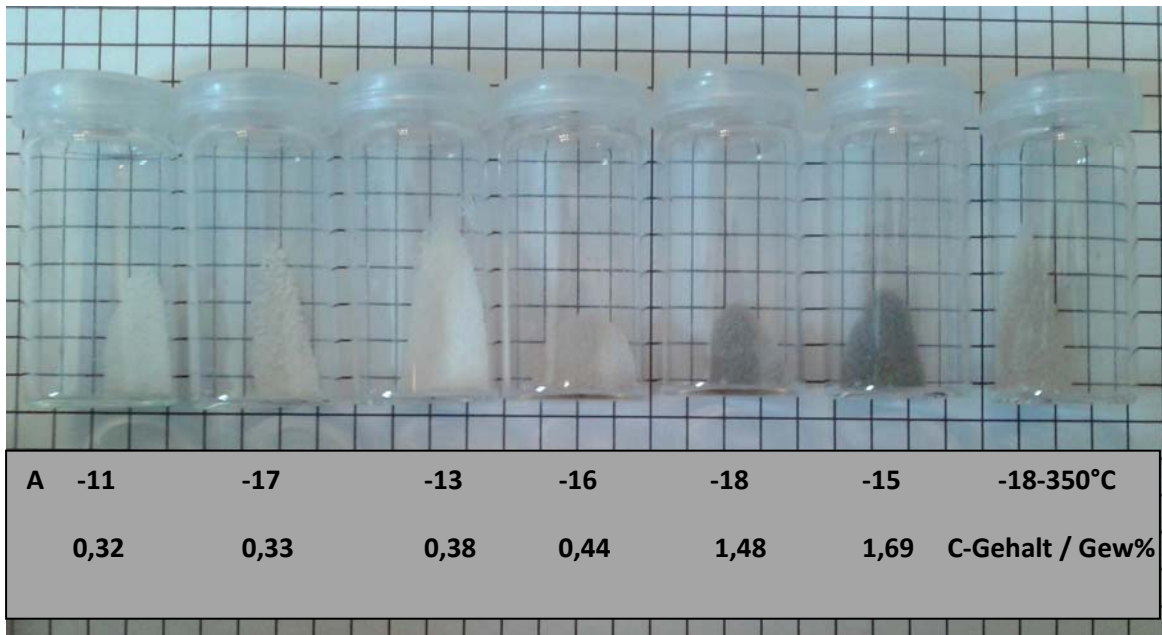


Abbildung 5-3: Partikel aus der Synthese von Zinkoxid mit steigendem Kohlenstoffgehalt von links nach rechts. Probe A-18 wurde zusätzlich bei 350 °C an der Luft getempert (ganz rechts), um Teile des enthaltenen Kohlenstoffs ohne starkes Versintern zu entfernen.

In den REM Aufnahmen sind neben Partikeln auch fadenförmige Strukturen zu erkennen, die bei näherer Ansicht aus sphärischen Partikeln zusammengesetzt sind (s. Abbildung 5-4).

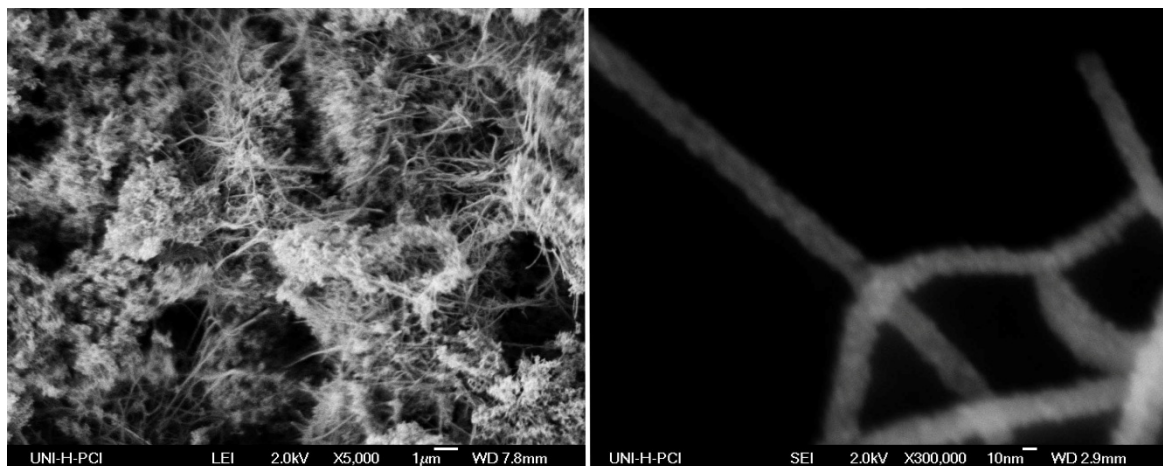


Abbildung 5-4: REM-Aufnahmen der fadenförmigen Strukturen aus Probe A-14.

Bei den gewählten Bedingungen beginnt die Bildung von Zinkoxid. Dieses wird auch durch die röntgenographischen Ergebnisse bestätigt, in denen nur sehr schwache Reflexe von Zinkoxid beobachtet werden können (s. Anhang). Mit steigenden Temperaturen nimmt der Kristallinität der Produkte wieder zu, wobei die mittlere Partikelgröße ebenfalls ansteigt. Bei der Probe A18 mit einer Reaktionstemperatur von 1050 °C und 500 l/h Gesamtvolumenstrom können immer noch kristalline Produkte erzeugt werden, die jedoch eine gräuliche Farbe zeigen und so auf einen gewissen Grad an unvollständig zersetztem Edukt hindeuten. Die Kohlenstoffanalyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von 1,48 Gew.%. Die Partikeldurchmesser wurden mithilfe der Scherrer Gleichung aus den Pulverdiffraktogrammen und aus den ermittelten BET-Oberflächen bestimmt. Beide Methoden stimmen bis auf wenige Ausnahmen sehr gut überein. Da bei allen REM-Aufnahmen bedingt durch die geringe Größe der Partikel Probleme in der Auflösung bestanden, wurden TEM-Aufnahmen von der Probe A-18 erstellt, um den tatsächlichen Aggregationsgrad des Produktes aufzuklären. Die Aufnahmen zeigen, dass es sich um durchweg kristalline Partikel mit einem überwiegend sphärischen Habitus handelt. Wie auch schon in den REM-Aufnahmen dieser Probe zu beobachten war, sind wenige nadelförmige Kristallite gebildet worden. Außerdem werden ausschließlich Primärpartikel beobachtet, eine Verwachsung mehrerer Kristallite ist nicht zu beobachten. Die Partikel sind mit einer amorphen Schicht umgeben, die vermutlich durch die unvollständige Zersetzung des Precursors in Form von amorphen Rußen verursacht wird (s. Abbildung 5-5).

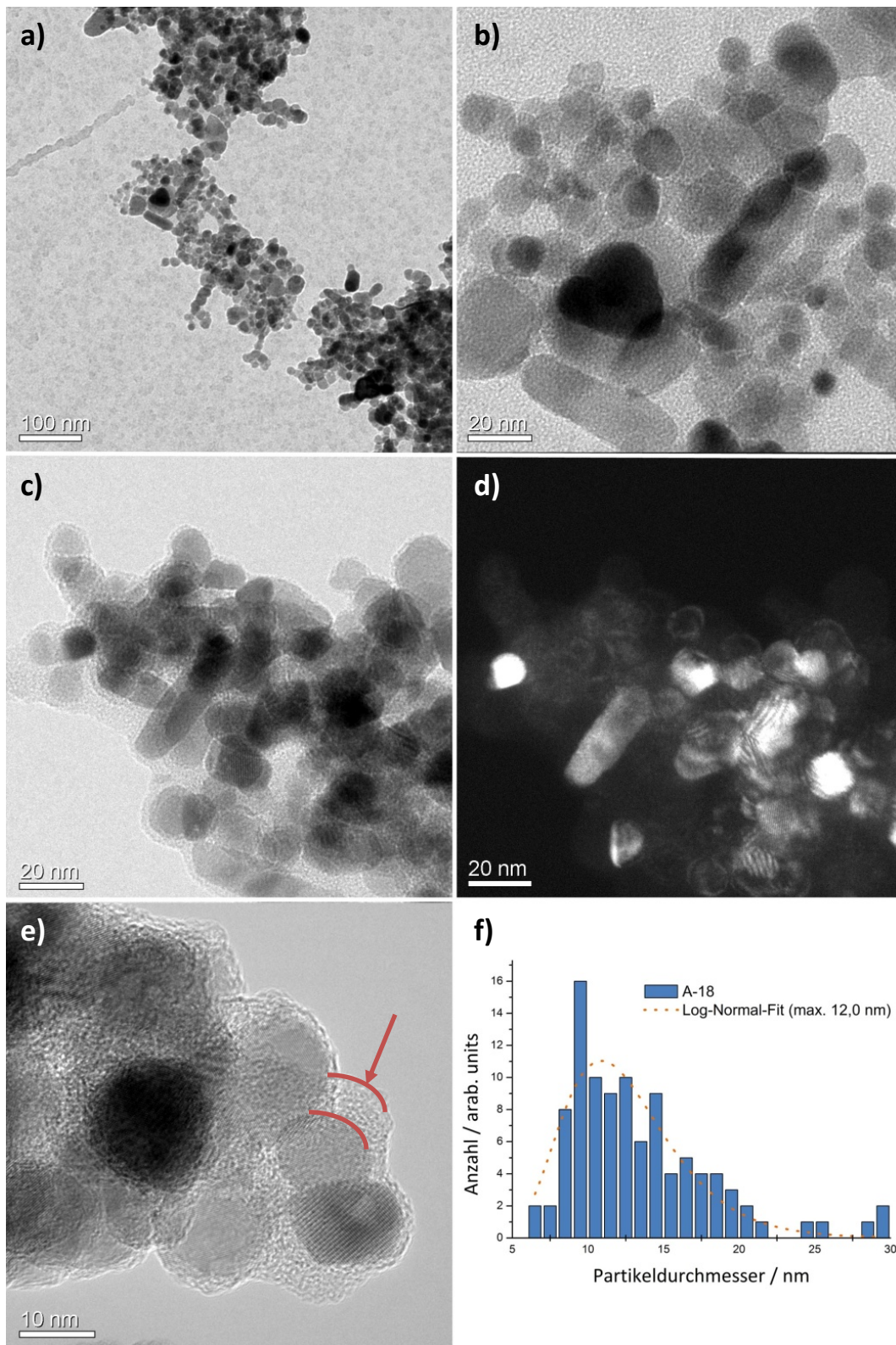


Abbildung 5-5: TEM- (a,b,c und e) und Dunkelfeld-Aufnahmen (d) von Probe A18 mit überwiegend sphärischer Partikelmorphologie und die zugehörige Partikelgrößenverteilung (f). In Abbildungen c und e ist deutlich ein amorpher Film, der die Partikel umgibt, zu sehen (s. rote Markierung).

5.2 Kurzzusammenfassung - undotiertes ZnO

Es konnte gezeigt werden, dass mit beiden verwendeten Vorläuferverbindungen nanokristalline Produkte erhalten werden können. Die Temperatur hat analog zur Darstellung von YSZ nur einen geringen Einfluss auf die Größe der gebildeten Produkte, jedoch einen starken Einfluss auf die Zersetzung des Precursors und den Grad der Aggregation. Bei niedrigen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten kommt es zur Bildung von Rußen, welche schon optisch bei geringen Kohlenstoffmengen von unter 1 Gew.% durch eine gräuliche Farbe der Produkte zu erkennen sind. Wie in den anderen Stoffsystemen konnte auch bei der Darstellung von Zinkoxid ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Verweilzeit und den Partikelgrößen der Produkte gefunden werden. Auffällig ist, dass die gebildeten Produkte insbesondere bei langen Verweilzeiten deutlich kleiner als bei bisher untersuchten Systemen mit halogenhaltigen Vorläuferverbindungen ausfallen und praktisch immer unter 100 nm liegen. Dieses ist insofern erstaunlich, da der Schmelzpunkt von Zinkoxid deutlich unterhalb von Zirkoniumoxid liegt und daher ein stärkeres Versintern erwartet wurde ($Mp(\text{ZnO}): 1975\text{ °C}$; $Mp(\text{ZrO}_2): 2680\text{ °C}$ [111]). Dieses Phänomen lässt sich vermutlich durch die Abscheidung von nicht vollständig zersetztem Edukt erklären, welches in Form von Rußen auf den Partikeln in TEM-Aufnahmen nachgewiesen wurde. Die gebildete Rußschicht könnte das weitere Wachstum der Kristallite stören und dadurch zur Bildung von kleineren Kristalliten führen [18]. Ein direkter Vergleich zwischen einem kohlenwasserstoffhaltigen und einem anorganischen Precursor könnte hier Aufschluss geben. Für das System mit Zinkoxid konnte dieses aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität der Zinkhalogenide nicht durchgeführt werden. Die Darstellung von YSZ aus kohlenwasserstoffhaltigen Precursorverbindungen könnte hier Aufschluss geben.

Durch Anpassung der Parameter konnten Pulver mit BET-Oberflächen von über $110\text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden bei gleichzeitig sehr geringen Kohlenstoffgehalten von etwa 1 Gew%. In Form von dünn gepressten Schichten auf Glas konnte eine ausgeprägte Transparenz beobachtet werden, die bei größerem Material - obwohl ebenfalls nanokristallin - nicht beobachtet werden konnte.

Im Gegensatz zu den bisher veröffentlichten CVS-Verfahren wird durch die Reaktionsführung bei Atmosphärendruck kein aufwendiges Vakuumsystem benötigt. Auch die gewählten Precursor bieten einige Vorteile: Beide vorgestellten Vorläuferverbindungen können unter normalen Bedingungen stabil gelagert werden und zeigen keine Zersetzungserscheinungen. Zusätzlich handelt es sich um relativ ungiftige Verbindungen, wobei Zink(II)-Acetat sogar als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen ist [154].

5.3 Das Stoffsystem Zn/Al/O

Zinkoxid kann, wie schon erwähnt wurde, mit diversen Elementen dotiert werden um einen n-Halbleiter zu erhalten. Diese können beispielsweise bei optischer Transparenz, elektrischen Strom leiten und zählen daher zu den Transparent Conductive Oxides (kurz TCO). Aus diesem Grunde gilt es als vielversprechendes und kostengünstiges Ersatzmaterial für ITO (Indium tin oxide). In Form von Pulvern könnte mit Aluminium dotiertes Zinkoxid (kurz AZO) beispielsweise, als transparenter, leitfähiger Füllstoff in Polymeren Anwendung finden. Hierdurch könnten farbige und transparente leitfähige Polymere erzeugt werden, welche mit Leitrußen aufgrund der starken Schwarzfärbung nicht zugänglich sind. Zusätzlich bleiben die Eigenschaften des Zinkoxids als UV-Blocker erhalten. Außerdem könnte das Material bei ausreichender Produktqualität zu transparenten Keramiken verarbeitet werden, welche als Ersatzmaterial für ITO dienen können. Jedoch sind die spezifischen Leitfähigkeiten von AZO bisher um mehr als eine Größenordnung schlechter als die von ITO, wie Tabelle 5-10 zu entnehmen ist.

Tabelle 5-10: Vergleich der spezifischen Widerstände von verschiedenen TCO-Schichten.

TCO-Film	Spezifischer Widerstand ρ / $\Omega \cdot \text{cm}$
AZO (ZnO:Al)	$3,6 \cdot 10^{-3}$ [139]
ZnO:Ga	$1,2 \cdot 10^{-4}$ [157]
SnO ₂ :Sb	$3,1 \cdot 10^{-2}$ [156]
FTO (SnO ₂ :F)	$1,09 \cdot 10^{-3}$ [155]
ITO (In ₂ O ₃ :SnO ₂)	$3,3 \cdot 10^{-2}$ [22]

Laut YOON et al. [158] liegt die Löslichkeit von Aluminium im Zinkoxid-Gitter nur bei 1-2 At%. Bei höheren Aluminiumdotierungen kommt es zur Bildung der Phase Gahnit (ZnAl₂O₄). Wie es dem Phasendiagramm des Stoffsystems (Al₂O₃-ZnO) entspricht, kommt es bei Aluminiumoxid-Zugaben von bis zu ca. 30 At% zur Ausbildung eines Phasengemisches zwischen Zinkit und Gahnit (s. Abbildung 5-6).

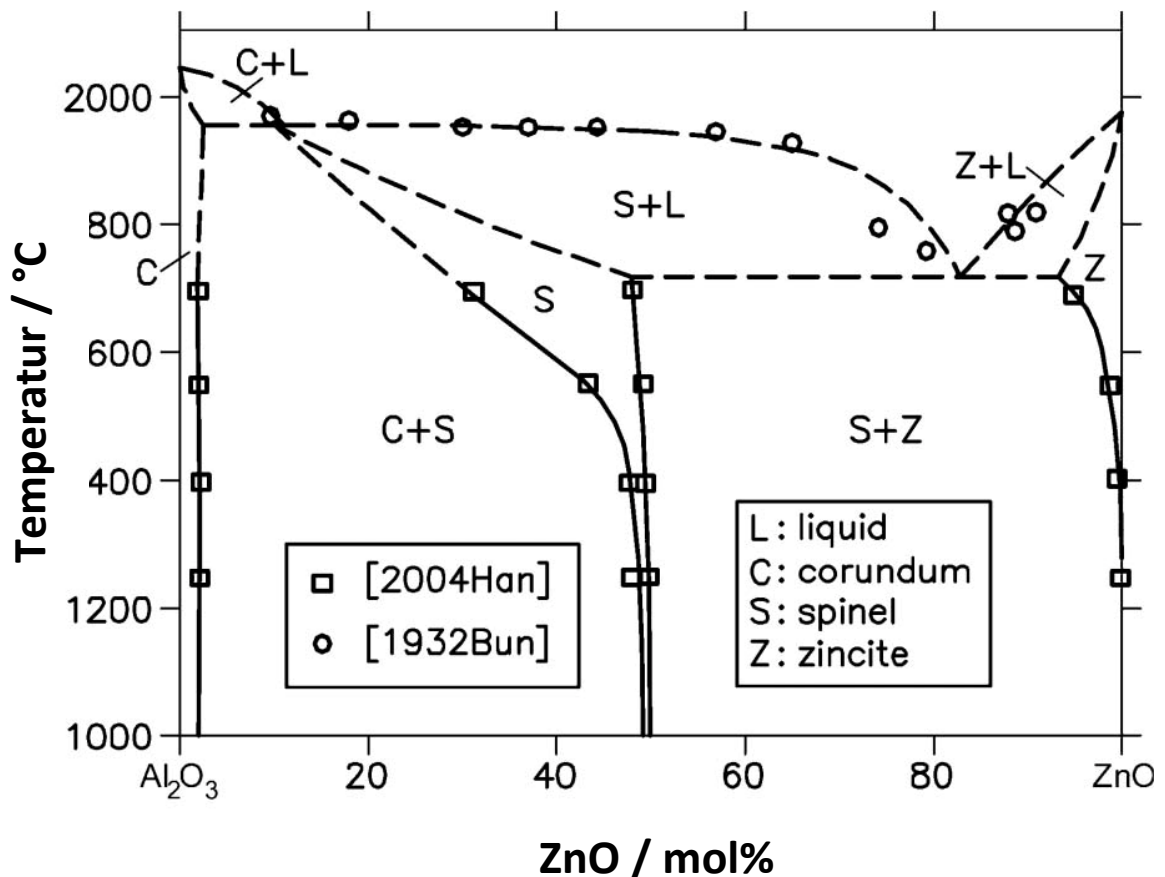


Abbildung 5-6: Phasendiagramm des Systems Al_2O_3 -ZnO [159,160].

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass sich aus der Gasphase eine Dotierung von Zinkoxid mit günstigen Precursoren realisieren lässt und dadurch auch industriell Anwendung finden kann. Im Folgenden wird die Darstellung von mit Aluminium dotiertem Zinkoxid anhand von drei verschiedenen Vorläufersystemen untersucht. Hierzu wurden für die Synthese von undotiertem Zinkoxid die Zink(II)-precursor, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und $\text{Zn}(\text{acetat})_2$, genutzt. Als Aluminium(III)-precursor dient hierbei jeweils $\text{Al}(\text{acac})_3$, welches sich sehr gut verdampfen lässt und ebenfalls bei Normalbedingungen und an Luft stabil vorliegt. Zusätzlich wurde versucht AZO durch die Umsetzung von Zinkdampf mit Aluminium(III)-iodid und Sauerstoff aus der Gasphase abzuscheiden. Ferner können beim CVS-Verfahren metastabile Phasen gebildet werden, wodurch möglicherweise Dotierungen von über 2 At% Aluminium erreicht werden können. Dieses könnte wiederum einen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausüben.

5.3.1 Durchgeführte Synthesen im System Al/Zn/O

Die Durchführung der Experimente entspricht im Wesentlichen der Darstellung des reinen Zinkoxids. Es wird jedoch ein zusätzlicher Feststoffverdampfer benötigt, um das Aluminiumacetylacetonat zu verdampfen. Eine entsprechende schematische Abbildung der

Apparatur ist in Abbildung 5-7 dargestellt. Zunächst wurde der Reaktor in 3 Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch die Precursor-Öfen und das Heizband in Betrieb genommen, wobei mit einem Thermoelement die Temperatur innerhalb der Precursor-Öfen bestimmt wurde. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült und sobald Temperaturkonstanz aller Thermofühler erreicht wurde, konnten die Thermoelemente aus den Precursor-Öfen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min gespült um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. In dem folgenden Schritt wurden ca. 6 g (22,8 mmol) des Zink(II)-acetylacetonates und 2 g (6,2 mmol) des Aluminium(III)-acetylacetonates jeweils in ein ausgeheiztes Keramikschißchen eingewogen und in den Precursor-Öfen platziert.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden zunächst Heizband und Precursor-Ofen abgeschaltet, um den Dampfdruck der Vorläuferverbindungen möglichst schnell zu reduzieren. Nach 1 h wurden auch der Reaktionsofen und der Sauerstoffstrom abgeschaltet. Die Apparatur wurde über Nacht bei niedrigen Volumenströmen mit Argon gespült, sodass sich alle Partikel absetzen konnten.

Am folgenden Versuchstag konnte die Apparatur gefahrlos geöffnet werden, um das Produkt zu bergen.

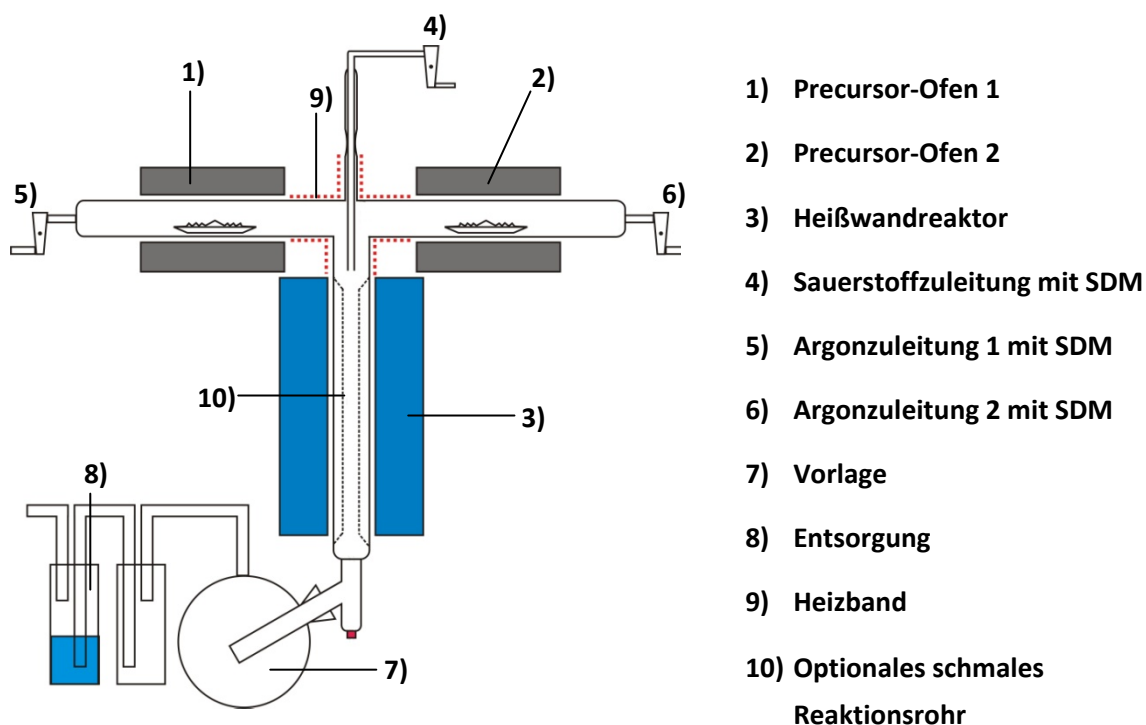


Abbildung 5-7: Schematische Abbildung der Apparatur zur Darstellung von mit Aluminium dotiertem Zinkoxid.

5.3.2 Synthesen bei hohen Verweilzeiten

In diesem Abschnitt wird die Synthese von aluminiumdotiertem Zinkoxid mit einem Reaktionsrohr mit einem Durchmesser von 2,5 cm durchgeführt. Hierbei sollte der Einfluss verschiedener Parameter, wie Reaktionstemperatur, Verweilzeit, Dampfdruck des Aluminium- und Zinkprecursors auf die Eigenschaften der gebildeten Produkte untersucht werden. Durch Variation der Verdampfungstemperatur von Aluminium(III)-acetylacetonat, wurde versucht, den Aluminiumgehalt im Produkt zu variieren. Zusätzlich wurde für die Synthese von dotiertem Zinkoxid neben Zinkacetylacetonat auch Zinkacetat als Zinkprecursor genutzt.

Tabelle 5-11: Zusammenfassung der variablen Reaktionsparameter und BET-Oberflächen für die Dotierung von Zinkoxid mit Aluminiumionen.

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn(X)2}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al(acac)3}} / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{\text{Ar(Zn)}}/\dot{V}_{\text{Ar(Al)}}/\dot{V}_{\text{O2}} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{RT}}/\tau_{\vartheta} / \text{s}$
ZA-01*	175	130	25/25/25	800	11,3 / 2,8
ZA-02*	175	170	25/25/25	800	11,3 / 2,8
ZA-03*	175	170	16/16/16	800	17,7 / 4,5
ZA-04*	175	195	16/16/16	1000	17,7 / 3,8
ZA-05*	175	195	8/8/16	1000	26,5 / 5,7
ZA-06*	175	195	12/12/16	1000	21,2 / 4,5
ZA-07*	175	195	20/20/16	1000	15,1 / 3,2
ZA-08*	175	180	16/16/16	1000	17,7 / 3,8
ZA-09*	175	170	16/16/16	1000	17,7 / 3,8
ZA-10*	175	160	16/16/16	1000	17,7 / 3,8
ZA-11**	255	180	20/20/16	1000	15,1 / 3,2
ZA-12**	255	180	8/8/16	1000	26,5 / 5,7

Precursor * Zn(acac)₂; ** Zn(acetat)₂

Tabelle 5-12: Zusammenfassung der konstanten Reaktionsparameter für die Dotierung von Zinkoxid mit Aluminiumionen.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Reaktionsofens	800 °C / 1000 °C
Temperatur Precursorofen 1 (Zn)	175 °C - Zn(acac) ₂ / 255 °C - Zn(acetat) ₂
Temperatur Precursorofen 2 (Al)	130 °C - 195 °C
Temperatur des Heizbands	200 °C / 270 °C
Volumenstrom \dot{V}_{Ar}	8 l/h
Volumenstrom \dot{V}_{O_2}	16 l/h
τ_{RT}	11,3 s - 26,5 s
τ_{\emptyset}	2,8 - 5,7 s
Reaktionszeit	1 h
Material des Reaktionsrohres	Quarz
Ofenmodell	Werkstatt

5.3.3 Charakterisierung der Produkte

Bei allen synthetisierten Produkten aus dieser Versuchsreihe handelt es sich um weiße Pulver. Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben bei den gewählten Bedingungen immer ein Phasengemisch aus Wurtzit, und dem in der Spinellstruktur kristallisierendem Gahnit der Zusammensetzung ZnAl₂O₄ (s. Abbildung 5-8). YOON et al. haben die Löslichkeit von Aluminium in Zinkoxid aus einer Fest-fest-Reaktion bei 1300 °C auf unter 1-2 At% bestimmt [52]. Bei höheren Aluminiumgehalten hat sich Gahnit gebildet, welches im Pulverdiffraktogramm und in Ramanspektren nachgewiesen werden konnte. Dementsprechend ist die Bildung von Gahnit bei den Produkten aufgrund der geringen Löslichkeit von Aluminiumionen in Zinkoxid auch sehr wahrscheinlich gewesen.

Tabelle 5-13: Zusammenfassung der Produkteigenschaften im Stoffsystem Al/Zn/O.

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}(\text{acac})_2} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al}(\text{acac})_3} / ^\circ\text{C}$	XRD -Phasen	x(Al) / At%	BET-Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
ZA-01	175	130	Wurtzit	0	-
ZA-10	175	160	Wurtzit + Gahnit	20,0	-
ZA-09	175	170	Wurtzit + Gahnit	29,5	22,3
ZA-08	175	180	Wurtzit + Gahnit	40,1	-
ZA-04	175	195	Wurtzit + Gahnit	45,0	21,7
Versuch	$\vartheta_{\text{Al}(\text{acac})_3} / ^\circ\text{C}$	Volumenströme (Ar/Ar/O2) / l/h	XRD -Phasen	x(Al) / At%	BET-Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
ZA-05	195	8/8/16	Wurtzit + Gahnit	43,3	19,5
ZA-06	195	12/12/16	Wurtzit + Gahnit	46,1	20,2
ZA-04	195	16/16/16	Wurtzit + Gahnit	45,0	21,7
ZA-07	195	20/20/16	Wurtzit + Gahnit	50,3	25,0
Versuch	$\vartheta_{\text{Al}(\text{acac})_3} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C}$	XRD-Phasen	x(Al) / At%	BET-Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
ZA-01	130	800	Wurtzit	0	-
ZA-02	170	800	Wurtzit + Gahnit	27,1	-
ZA-03	170	800	Wurtzit + Gahnit	32,3	-
Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}(\text{Acetat})_2} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al}(\text{acac})_3} / ^\circ\text{C}$	XRD -Phasen	x(Al) / At%	BET-Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
ZA-11	255	180	Wurtzit + Gahnit	6,75	-
ZA-12	255	180	Wurtzit + Gahnit	8,6	-

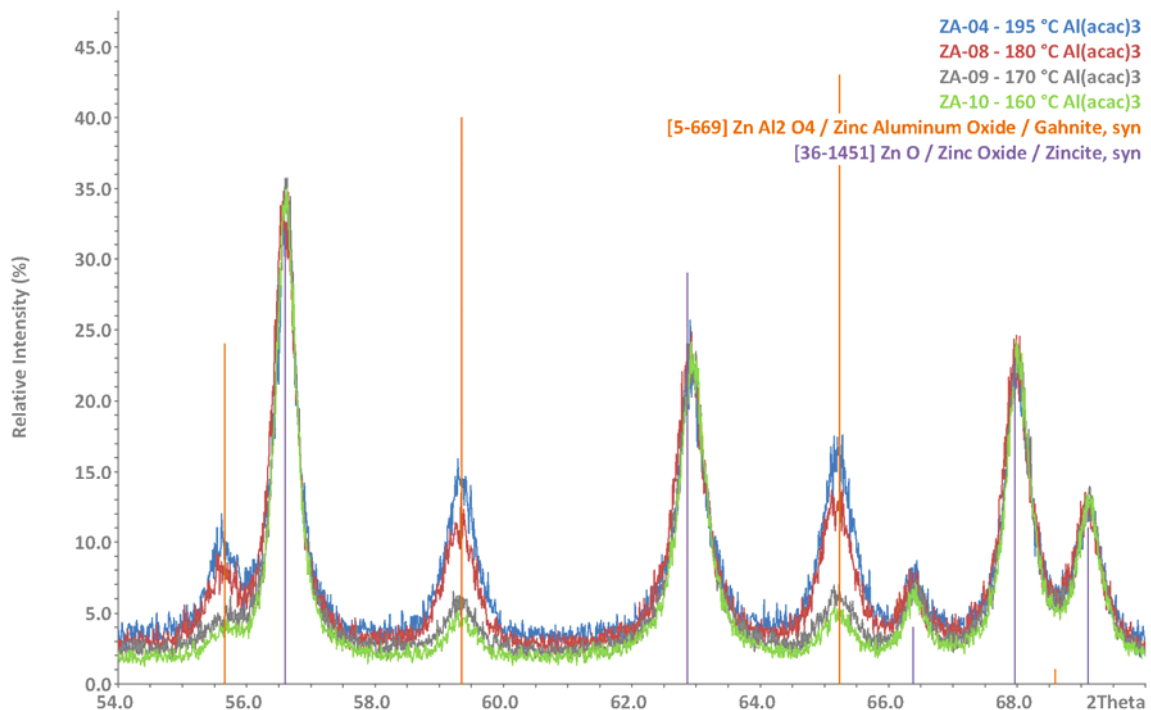


Abbildung 5-8: Röntgendiffraktogramme von Zinkoxid mit steigendem Aluminiumanteil. Alle gezeigten Versuche wurden mit einem Gesamtvolumenstrom von 48 l/h, bei 1000 °C hergestellt.

Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt auch der Anteil an Gahnit im Phasengemisch zu, wie in den Röntgendiffraktogrammen verfolgt werden kann (Abbildung 5-8). Eine zusätzliche Verschiebung der Wurtzit-Reflexe wurde nicht beobachtet. Das Aluminium besetzt folglich keine Gitterplätze in der Wurtzit Struktur des Zinkoxids, sondern reagiert lediglich zu Gahnit. Ein Einbau von Aluminiumionen in das Zinkoxid-Gitter kann bei den niedrigen Volumenströmen und hohen Reaktionstemperaturen deshalb nicht realisiert werden, vielmehr kommt es zur Bildung von ZnAl_2O_4 . Der Einfluss des Volumenstroms auf die Eigenschaften der gebildeten Partikel kann anhand der BET-Oberfläche verfolgt werden, die mit steigendem Volumenstrom von $19,5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $25 \text{ m}^2/\text{g}$ zunimmt. Dieser Effekt ist jedoch nicht besonders ausgeprägt, was bei den geringen Verweilzeitänderungen auch nicht zu erwarten war. Die REM-Aufnahmen der bei einer Reaktionstemperatur von 1000 °C gebildeten Partikel zeigen bei allen Proben stark verwachsene Strukturen. Diese bestehen aus zusammengewachsenen Partikeln mit kugelförmiger Morphologie. Zusätzlich lassen sich noch Reste von Primärpartikeln erkennen, die aus einzelnen Partikeln herausragen (s. Abbildung 5-9).

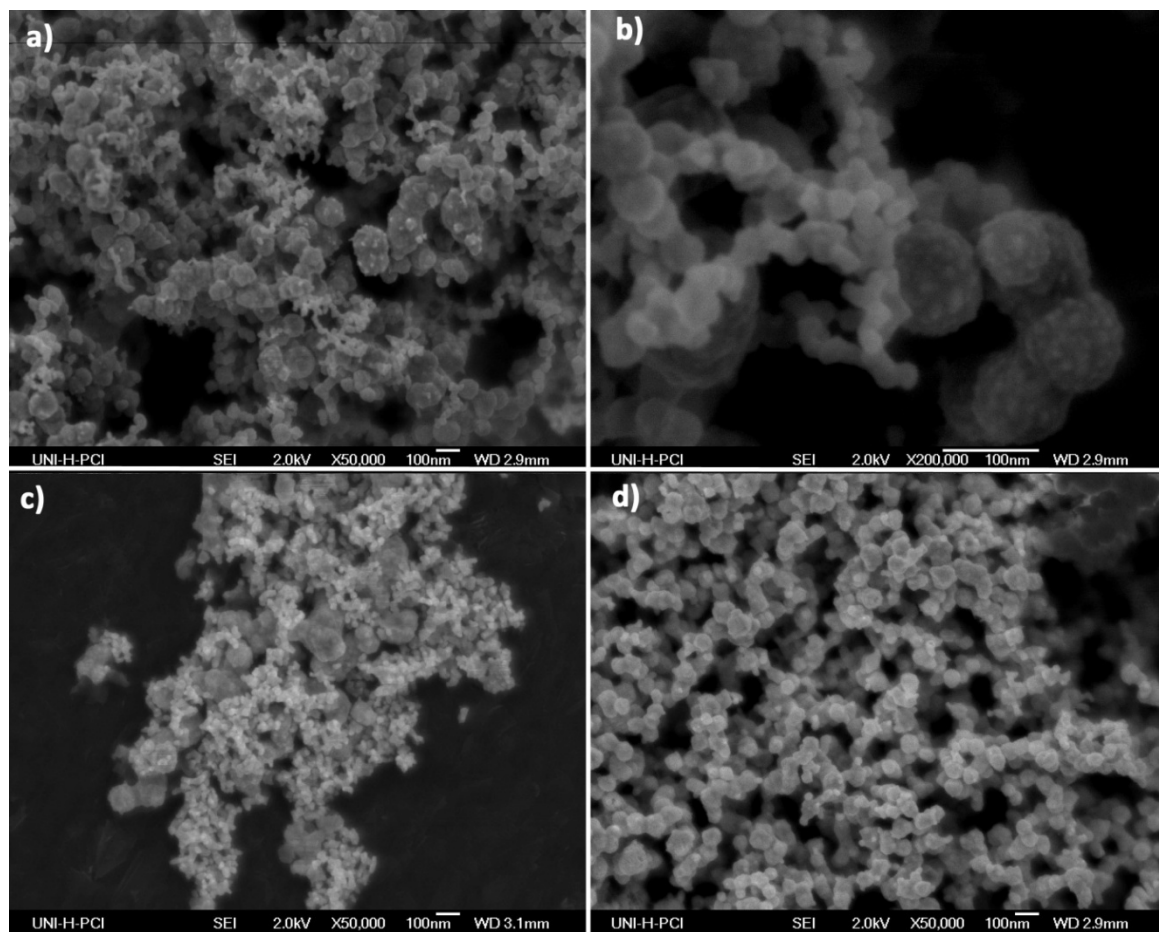


Abbildung 5-9: Die REM-Aufnahmen der Probe ZA-10 (a+b) aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ zeigen überwiegend stark verwachsene Partikel und wenige Primärpartikel, die jeweils kettenförmig agglomeriert sind. Bei Probe ZA-4 (c) mit hohem Al-Anteil von 45 At% ist eine ähnliche Morphologie zu sehen. Die Probe ZA-12 (d) aus Zinkacetat zeigt ein gleichmäßiges Bild von kettenförmig verwachsenen Partikeln.

Aufgrund der starken Verwachsungen ist es nicht sinnvoll, die Partikelgröße aus XRD, BET oder den REM-Aufnahmen zu bestimmen. Die hohen Temperaturen bei gleichzeitig relativ langen Verweilzeiten eignen sich nicht zur Darstellung von locker über Van-der-Waals-Kräfte verbundenen Agglomeraten, sondern führen zur Ausbildung von versinterten Aggregaten. Hierbei sind keine gravierenden Unterschiede bei Verwendung der verschiedenen Zink-Precursoren festzustellen. Die aus Zink(II)-acetat gebildeten Partikel weisen insgesamt eine gleichmäßigere Größenverteilung auf. Zusätzlich zeigen die aus $\text{Zink}(\text{acetat})_2$ hergestellten Proben aufgrund des größeren Stoffmengentransports an Zink, den niedrigeren Aluminiumanteil bei gleicher Verdampfungstemperatur von $\text{Al}(\text{acac})_3$. Das Verhältnis von Aluminium zu Zink erhöht sich wie zu erwarten mit steigenden Verdampfungstemperaturen von $\text{Al}(\text{acac})_3$ (s. Abbildung 5-10).

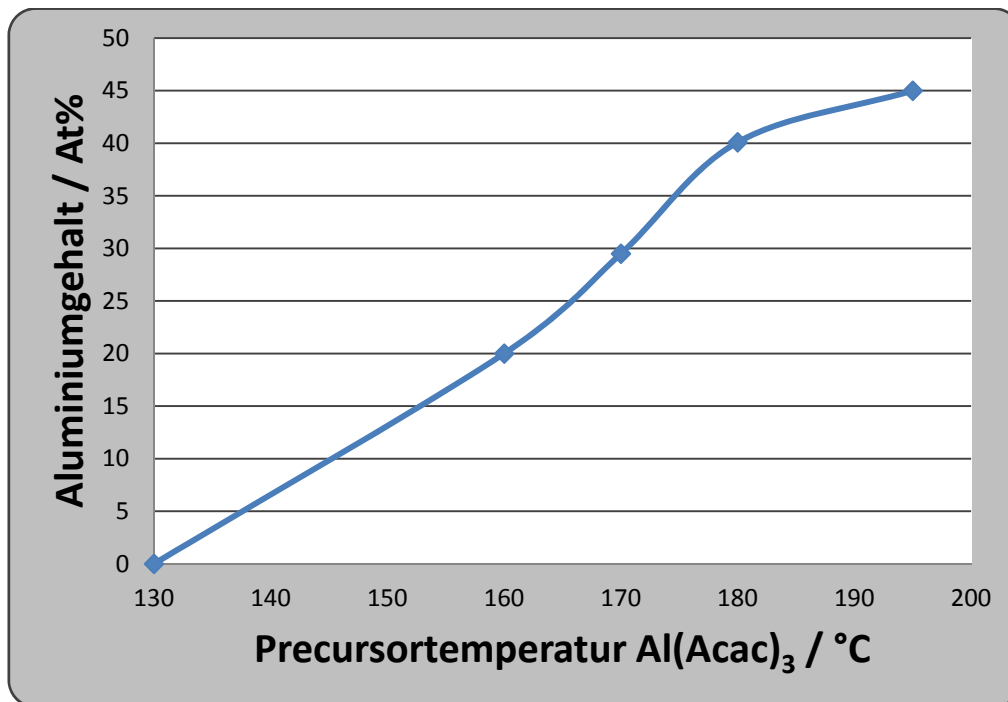


Abbildung 5-10: Auftragung des Aluminiumgehalts in den Produkten gegen die Verdampfungstemperatur von Aluminiumacetylacetonat.

5.3.4 Synthesen bei kurzen Verweilzeiten

Aufgrund der positiven Ergebnisse bei der Darstellung von reinem Zinkoxid, wurde auch bei der Darstellung von AZO ein Reaktionsrohr mit geringem Durchmesser verwendet, um so niedrige Verweilzeiten zu erhalten. Hierdurch sollte die Bildung von Primärpartikeln und eine Verringerung des Partikeldurchmessers ermöglicht werden. Zusätzlich könnten durch die kurzen Verweilzeiten kinetisch begünstigte Produkte bevorzugt werden. Dieses wurde beispielsweise von WINTERER et al. bei der Darstellung von mit Aluminium dotiertem Zirkoniumdioxid aus der Gasphase beobachtet [18]. Dort wurden Dotierungsgrade von ca. 30 At% Aluminium erhalten, welche weit über der Löslichkeit von Aluminiumionen in Zirkonium(IV)-oxid liegen. Dieses wird auch durch nachträgliches Tempern der Proben bestätigt, wodurch es zur Ausscheidung von Aluminiumoxid kam. Ziel unserer Experimente ist der Einbau von Aluminiumkationen in das Zinkoxid-Gitter und nicht die Bildung eines Phasengemisches aus Gahnit und Wurtzit, wie es bisher beobachtet wurde.

Aufbau und Durchführung

Der Aufbau und die Durchführung entsprechen dem in Abschnitt 5.3.1 (s. Abbildung 5-7) angegebenen, jedoch wurde anstelle des Reaktionsrohres mit einem Durchmesser von 2,5 cm,

ein Rohr mit einem Durchmesser von 0,9 cm verwendet. Die verwendeten Reaktionsparameter sind in Tabelle 5-14 angegeben.

Tabelle 5-14: Variable Parameter für die Dotierung von Zinkoxid mit $\text{Al}(\text{acac})_3$ in einem Reaktionsrohr mit 9 mm Durchmesser.

Versuch	$\vartheta_{\text{Zn}(\text{X})_2} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al}(\text{acac})_3} / ^\circ\text{C}$	Volumenstrom $\text{Ar}(\text{Zn})/\text{Ar}(\text{Al})/\text{O}_2 / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{RT}}/\tau_{\vartheta} / \text{s}$
ZA-13**	175	165	75/75/150	1050	0,5/0,076
ZA-14*	240	165	75/75/150	1050	0,5/0,076
ZA-15*	255	165	75/75/150	1050	0,5/0,076
ZA-16*	255	165	75/75/150	1050	0,5/0,076
ZA-17*	255	165	100/100/150	1050	0,4/0,065
ZA-18*	255	150	75/75/150	1050	0,5/0,076

*X=Acetat, **X=Acac

5.3.5 Charakterisierung der Produkte

Bei allen Produkten aus dieser Versuchsreihe handelt es sich um sehr feinteilige gelbliche Pulver, wobei die gelbliche Färbung mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt (s. Abbildung 5-11)

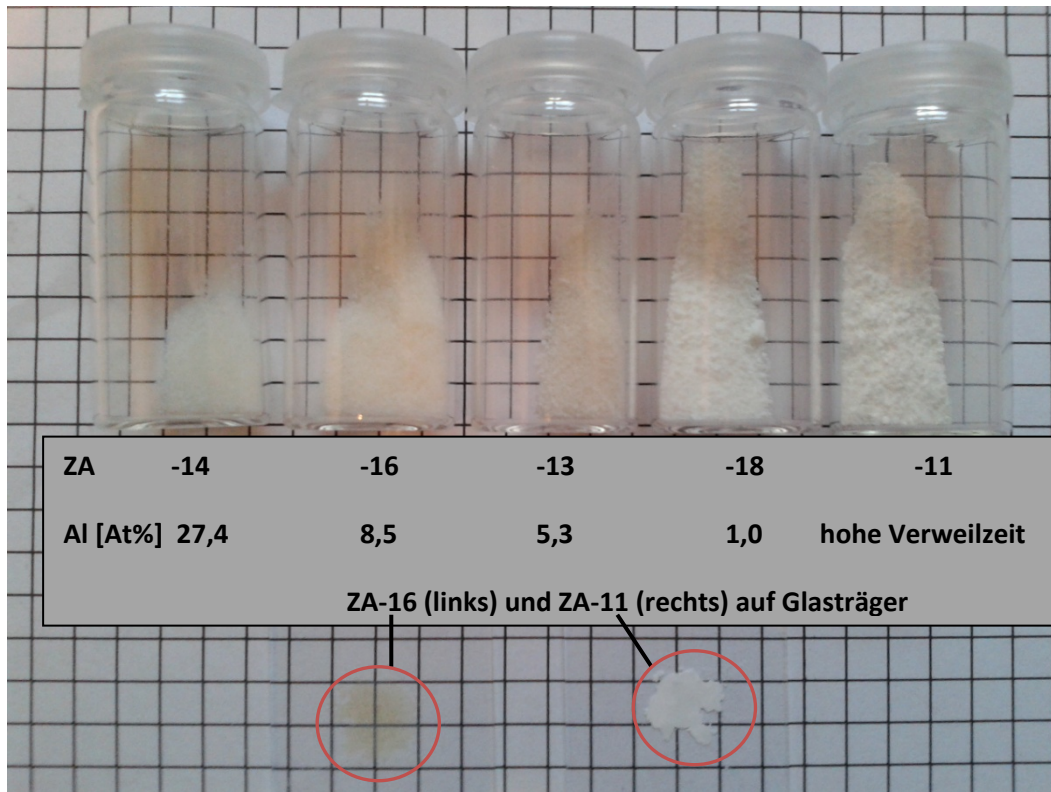


Abbildung 5-11: Fotos der aluminiumdotierten Zinkoxid-Partikel mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten. Die Produkte zeigen eine leichte gelbliche Farbe, die bei den Produkten bei hohen Verweilzeiten nicht beobachtet werden konnte (ZA-11, rechts). Zwischen zwei Glsträgern gepresste Partikel zeigen bei den Proben aus einem Reaktionsrohr mit gerigem Durchmesser deutliche Transparenz, bei hohen Verweilzeiten sind die Partikel dagegen undurchsichtig.

In den Pulverdiffraktogrammen sind ausschließlich die Reflexe des Wurtzits zu erkennen (s. Abbildung 5-13).

Tabelle 5-15: Zusammenfassung der Produkteigenschaften von aluminiumdotiertem Zinkoxid bei kurzen Verweilzeiten.

Versuch	$\vartheta_{Zn(X)2} / ^\circ C$	Partikelgröße *** / nm	Al-Anteil aus EDX / At%	BET-Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	Partikelgröße **** / nm
ZA-13**	175	12,6	5,3	74,6	14,4
ZA-14*	240	6,6	27,4	217,2	4,9
ZA-15*	255	-	-	150,7	7,1
ZA-16*	255	9,5	8,5	162,0	6,6
ZA-17*	255	kein Produkt	kein Produkt	kein Produkt	kein Produkt
ZA-18*	255	23,7	1,0	71,76	14,9

*X=Acetat; **X=Acac; *** aus XRD; **** aus BET-Oberfläche

Folglich kommt es nicht mehr zur Bildung von Gahnit. Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen sehr breite Reflexe mit Halbwertsbreiten von $0,48^\circ$ - $1,28^\circ$. Die Reflexbreite nimmt dabei mit steigendem Aluminiumgehalt zu (s. Abbildung 5-13). Dieses deutet entweder auf eine geringe Kristallinität der Produkte, sehr kleine Kristallite, oder beides hin. Die REM-Aufnahmen und BET-Messungen der Proben deuten auf letzteres. Die BET-Oberflächen wachsen mit steigendem Aluminiumanteil bis $217 m^2/g$ an, dieses entspricht einer mittleren Partikelgröße von ungefähr 5 nm. Im direkten Vergleich von undotiertem mit dotiertem Zinkoxid werden stark abweichende Partikelgrößen erhalten. Beispielsweise wurden die Proben A-16 und ZA-13 unter identischen Bedingungen dargestellt, die beiden Partikeldurchmesser unterscheiden sich jedoch um einen Faktor 2 (s. Tabelle 5-16 und Abbildung 5-12).

Tabelle 5-16: Vergleich der Partikelgrößen zwischen dotiertem und undotiertem Zinkoxid.

Versuch	BET-Oberfläche / $g \cdot m^{-2}$	Partikelgröße* / nm	Partikelgröße** / nm
A-16	42	25,5	25,2
ZA-13	84,2	12,7	12,6

* aus BET-Oberfläche; ** aus Scherrer-Gleichung (XRD)

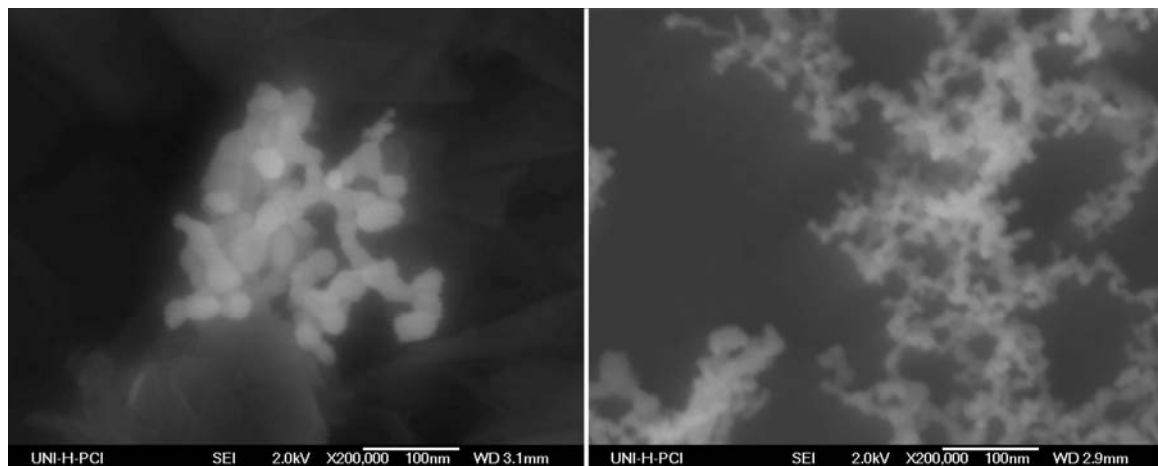


Abbildung 5-12: Bei gleichen Bedingungen erstelltes undotiertes Zinkoxid A16 (links) und Aluminium dotiertes Zinkoxid ZA-13 (rechts), jeweils bei 200000facher Vergrößerung.

Die Dotierung mit Aluminium scheint das Wachstum der Partikel zu stören. Es zeigen sich also beide von WINTERER et al. bei der Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Aluminium beobachteten Effekte auch bei Zinkoxid. Erstens ist eine deutlich erhöhte Löslichkeit von Aluminiumionen in Zinkoxid gegenüber einer Fest-fest-Reaktion zu beobachten [158] und zweitens bilden sich durch die Dotierung mit Aluminiumionen kleinere Kristallite. In Abbildung 5-13 ist die Reflexverbreiterung bei steigendem Aluminiumgehalt zu erkennen und in Abbildung 5-14 ist die BET-Oberfläche gegen den Dotierungsgrad aufgetragen.

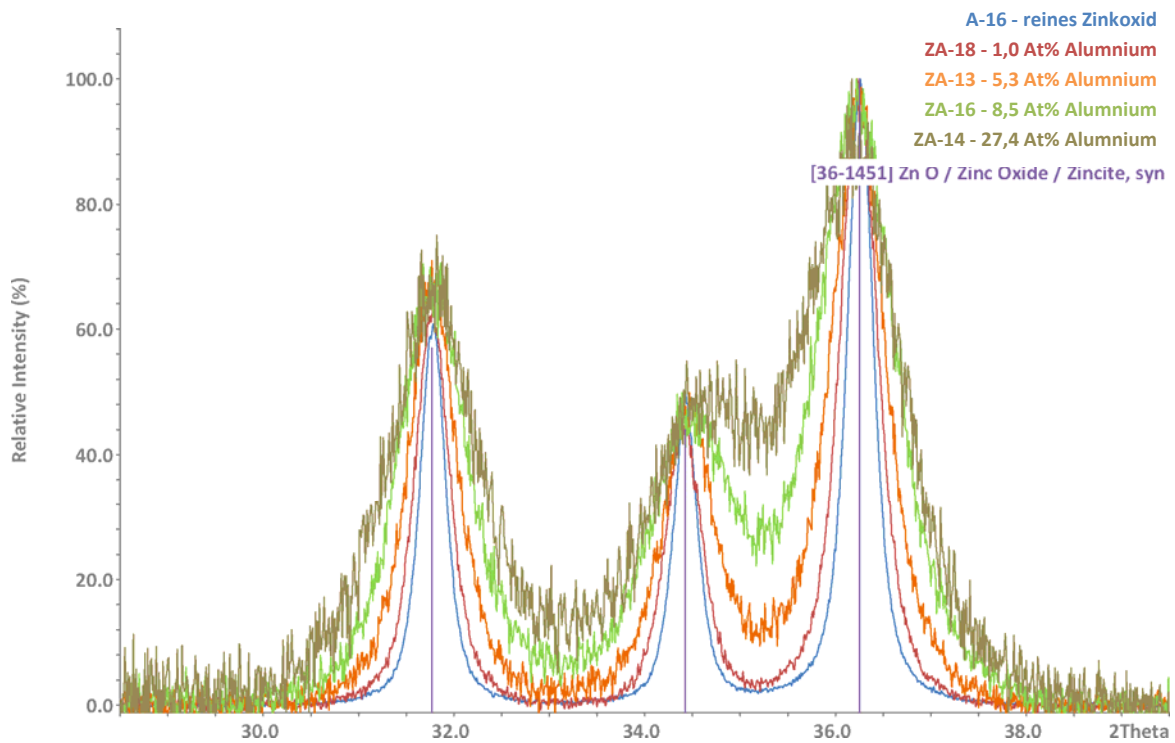


Abbildung 5-13: Es zeigt sich eine deutliche Reflexverbreiterung bei steigenden Aluminiumgehalten.

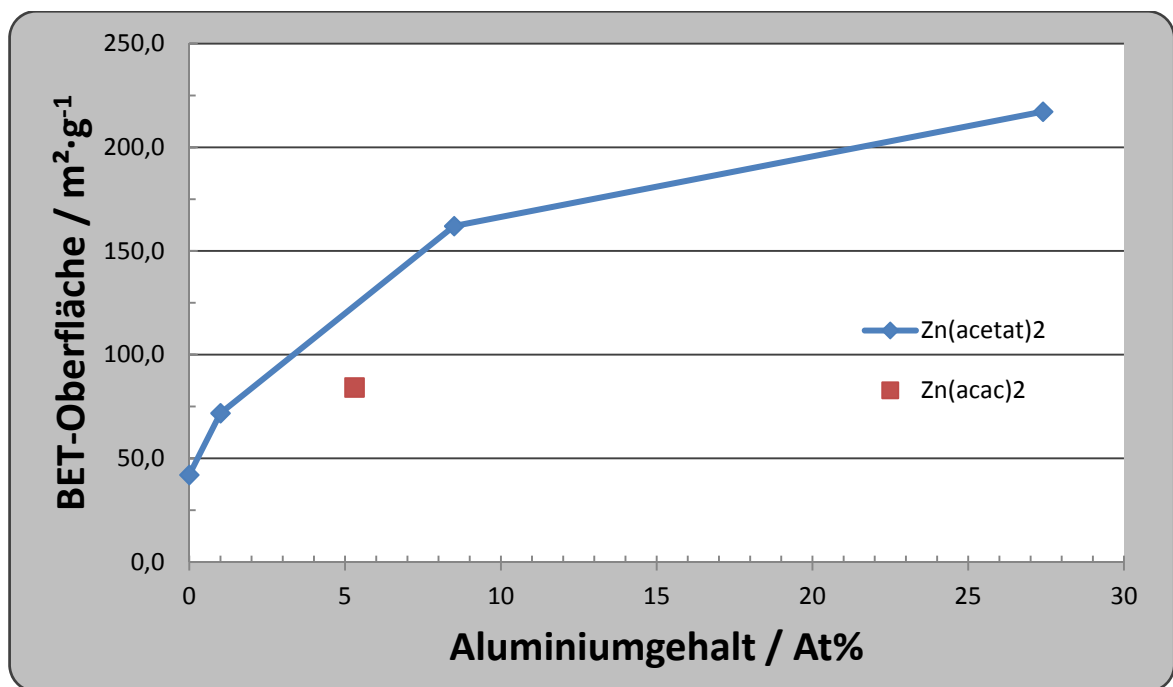


Abbildung 5-14: Auftragung der BET-Oberfläche gegen den aus dem EDX ermittelten Aluminium-Gehalt.

Die Partikel der Probe ZA-14 weisen laut der Scherrer-Methode eine Durchschnittsgröße von ca. 6,6 nm und eine BET-Oberfläche von 217 m²/g auf. Die Partikel zeigen eine ausgeprägtere optische Transparenz als reines Zinkoxid. In den REM-Aufnahmen (s. Abbildung 5-15) der Probe

ZA-14 ist deutlich zu erkennen, dass die Probe sehr homogen ist und praktisch alle Partikel kleiner als 10 nm sind.

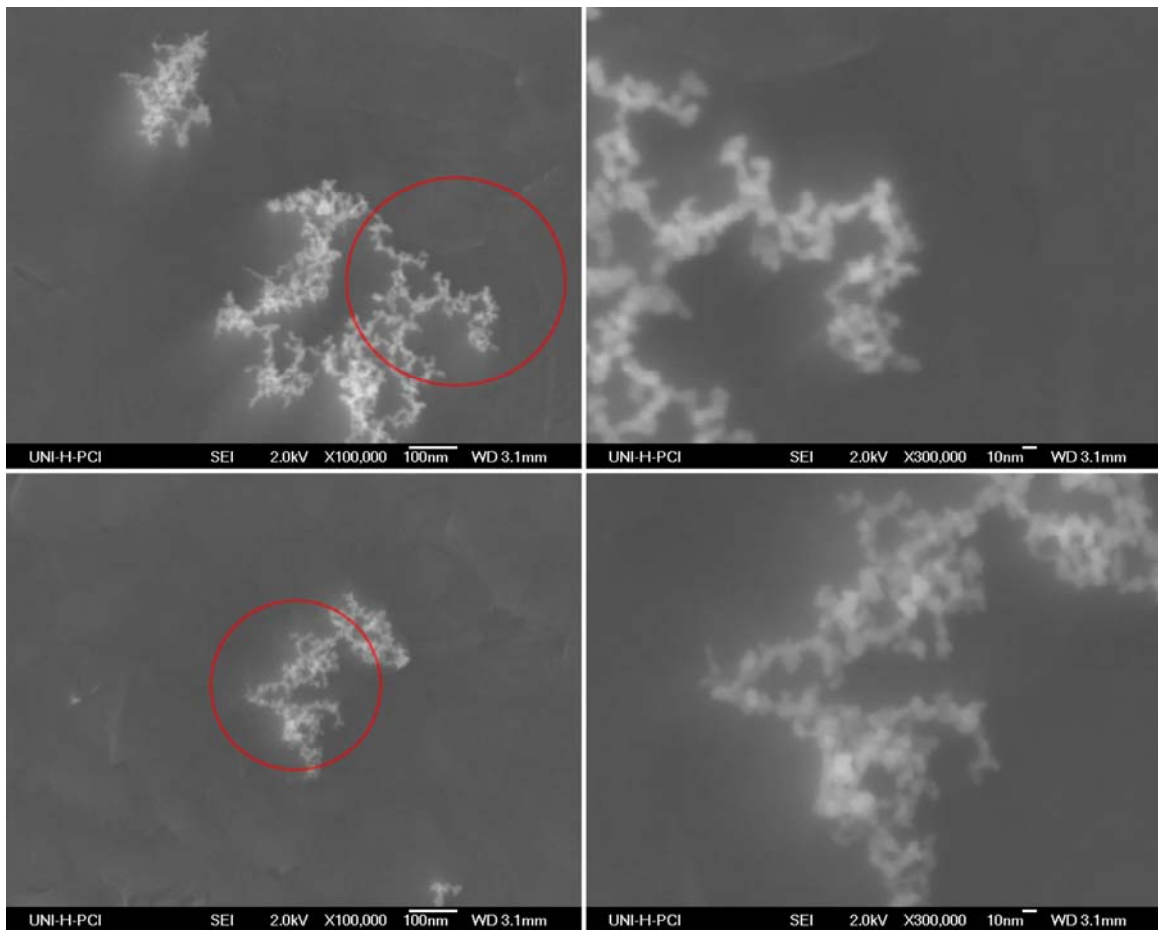


Abbildung 5-15: Die REM-Aufnahmen der Probe ZA-14 zeigen in allen Bereichen der Probe sehr kleine Partikelgrößen von unter 10 nm. Zusätzlich ist nur eine geringe Verteilung der Partikelgrößen zu beobachten.

Wie oben erwähnt, sind Aluminiumdotierungen von über 2 %, wie sie bei der CVS-Synthese erhalten wurden, metastabil und müssten beim Erhitzen in die thermodynamisch stabile Form übergehen. Dem in Abbildung 5-6 gezeigtem Phasendiagramm folgend, sollte durch Calcinieren eine Mischung aus Wurtzit und Gahnit gebildet werden. Diese Vermutung wird durch Tempern der Probe ZA-16, für 2 h bei 1000 °C an der Luft, bestätigt. In Abbildung 5-16 ist das zugehörige Röntgendiffraktogramm von ZA-16 gezeigt, welches nach dem Tempern neben den Wurtzit-Reflexen auch Reflexe der ternären Verbindung Gahnit zeigt.

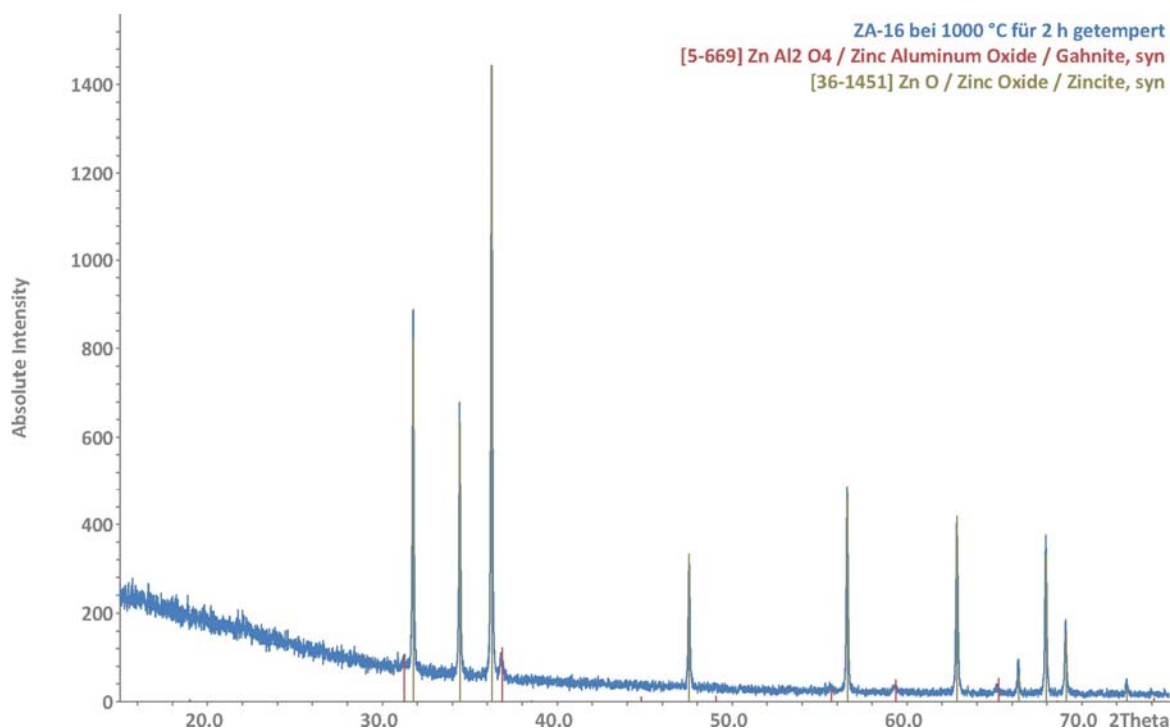


Abbildung 5-16: Röntgendiffraktogramm von Probe ZA-16, welches für 2 h bei 1000 °C an Luft getempert wurde. Es sind neben den Wurtzit-Reflexen auch Reflexe von Gahnit zu erkennen.

Die Segregation des Aluminium(III)-oxids aus dem Wurtzit-Gitter wird durch die Gahnit-Reflexe wie erwartet beobachtet.

5.3.6 Partikelsynthese im System Al/Zn/I/O

Als weiterer Syntheseweg bietet sich die Umsetzung von Zinkdampf mit AlX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und Sauerstoff an. Diese Reaktionen wurden teilweise schon von Poller in seiner Dissertation durchgeführt [73]. Hierbei wurden Aluminium(III)-chlorid und -bromid jeweils mit Zinkdampf und Sauerstoff umgesetzt. Die entstandenen Produkte waren jedoch hygroskopisch und enthielten kein Gahnit, oder mit Aluminium(III)-oxid dotiertes Zinkoxid [73,161]. Die Arbeiten von KAIYA et al. [162] zur Schichtabscheidung von Zinkoxid aus Zinkiodid zeigen jedoch, dass die Bildung von Zinkoxid aus Zink(II)-iodid und Sauerstoff aus der Gasphase realisiert werden kann. Die Synthese von mit Aluminium(III)-oxid dotiertem Zink(II)-oxid durch die Umsetzung von ZnI_2 mit AlI_3 und Sauerstoff wäre von großem wirtschaftlichem Interesse, weil die großtechnische Darstellung von Zinkoxid in großem Umfang durch die Umsetzung von Zinkdampf mit Luft realisiert wird [163]. Eine Dotierung von Zinkoxid mit Aluminiumionen mithilfe von Aluminium(III)-iodid wäre folglich nur eine Abwandlung des bestehenden industriellen Prozesses.

5.3.7 Durchgeführte Synthesen im System Al/Zn/I/O

Die Reaktion wurde in einem horizontalen Reaktor durchgeführt, wie er schon für die Synthese von Bismutaluminiumoxid aus den Iodiden verwendet wurde, der schematisch in Abbildung 5-17 gezeigt ist. Zunächst wurde der Reaktor in 3 Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch der Precursor-Ofen und das Heizband in Betrieb genommen. Die Temperaturen innerhalb des Precursor-Ofens und an der Stelle des Keramikschiffchens mit Zinkgranalien wurden mithilfe von Thermoelementen bestimmt. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült und sobald Temperaturkonstanz aller Thermofühler erreicht wurde, konnten die Thermoelemente aus den Öfen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min mit reinem Argon gespült, um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. In dem folgenden Schritt wurden ca. 15 g (230,4 mmol) Zinkgranalien und 3 g (7,4 mmol) Aluminium(III)-iodid jeweils in ein ausgeheiztes Keramikschiffchen eingewogen. Hiernach wurde das Schiffchen mit Zink an der vorgesehenen Stelle platziert und dann der Sauerstoffstrom zugeschaltet. Im Anschluss wurde das Schiffchen mit Aluminium(III)-iodid in den Precursor-Ofen geschoben.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden das Heizband, der Reaktions- und der Precursor-Ofen abgeschaltet, um den Dampfdruck der Vorläuferverbindungen möglichst schnell zu reduzieren. Die Apparatur wurde über Nacht bei niedrigen Volumenströmen mit Argon gespült, sodass sich alle Partikel absetzen konnten.

Am folgenden Versuchstag konnte die Apparatur gefahrlos geöffnet werden, um das Produkt zu bergen.

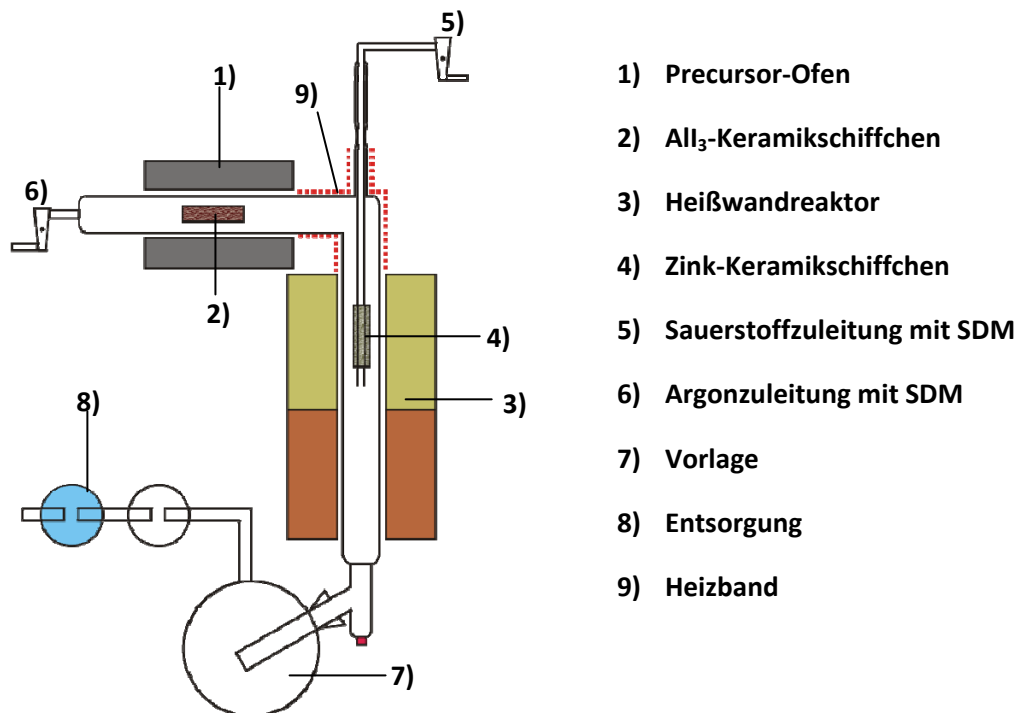


Abbildung 5-17: Schematischer Aufbau des horizontalen Reaktors (Ansicht von oben) zur Darstellung von aluminiumdotiertem Zinkoxid aus metallischem Zink, Aluminium(III)-iodid und Sauerstoff.

In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern die Darstellung von mit Aluminium dotiertem Zinkoxid aus den Vorläuferverbindungen Aluminium(III)-iodid, Zink und Sauerstoff durchgeführt werden kann. Hierzu wurde eine kurze Machbarkeitsstudie durchgeführt. In den Synthesereihen mit kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen wurde festgestellt, dass nur bei kurzen Verweilzeiten eine Dotierung mit Aluminium möglich ist. Bei längeren Verweilzeiten bildet das zugeführte Aluminium das thermodynamisch stabile Mischoxid Gahnit, weshalb in dieser Versuchsreihe mit hohen Volumenströmen gearbeitet wurde. Bedingt durch den Aufbau konnte die Reaktionstemperatur nicht unabhängig von dem Dampfdruck des Zinks eingestellt werden. Die verwendeten Reaktionsparameter sind in der Tabelle 5-17 zusammengefasst.

Tabelle 5-17: Zusammenfassung der verwendeten Reaktionsparameter für die Synthese ZnO:Al aus Al₃, Zn und O₂.

Parameter	ZAI-04	ZAI-05	ZAI-06
Temperatur des Precursorofens	220 °C	220 °C	260 °C
Al ₃ -Dampfdruck	ca. 14 mbar	ca. 14 mbar	ca. 51 mbar
Temperatur des Heißwandreaktors (außen)	1040 °C	1040 °C	1040 °C
Temperatur des Heißwandreaktors (innen)	770 °C	730 °C	770 °C
Zink-Dampfdruck	ca. 200 mbar	ca. 122 mbar	ca. 200 mbar
Temperatur des Heizbands	370 °C	370 °C	370 °C
Argon-Volumenstrom	200 l/h	200 l/h	150 l/h
Sauerstoff-Volumenstrom	200 l/h	200 l/h	150 l/h
Reaktionsvolumen	1,86 · 10 ⁻⁴ m ³	1,86 · 10 ⁻⁴ m ³	1,86 · 10 ⁻⁴ m ³
Verweilzeit RT	1,7 s	1,7 s	2,2 s
Verweilzeit T	0,44 s	0,46 s	0,59 s
Reaktionszeit	25 min	90 min	25 min

5.3.8 Charakterisierung der Produkte

Bei allen Versuchen aus dieser Versuchsreihe wurden weiße bis gräuliche feinteilige Pulver erhalten. Die Graufärbung des Pulvers könnte in einer partiellen Umsetzung des Zinks begründet liegen. Diese Vermutung wird durch die röntgenographischen Daten bestätigt. In den Pulverdiffraktogrammen der Produkte können neben den Wurtzit-Reflexen des Zinkoxids auch schwache Reflexe von metallischem Zink beobachtet werden (s. Abbildung 5-18). Die Bildung von kristallinem Gahnit wurde nicht beobachtet. Durch Tempern der Proben bei 1000 °C unter Luft kommt es erwartungsgemäß zur Segregation des Aluminiumanteils in Form von Gahnit und zur Oxidation des metallischen Zinks. Deshalb wurden in den Röntgendiffraktogrammen der getemperten Proben neben den Wurtzit-Reflexen auch die Reflexe des Zinkaluminats Gahnit beobachtet.

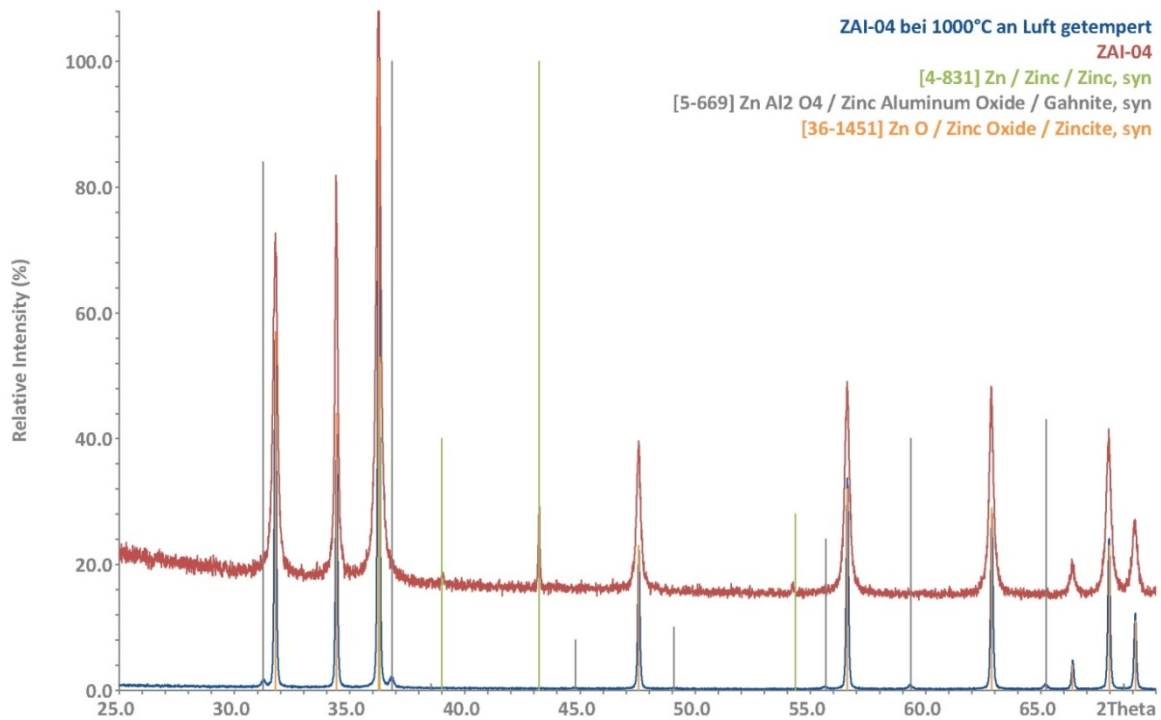


Abbildung 5-18: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von ZAI-04 vor und nach dem Tempern für 2 h an Luft. Durch die Wärmebehandlung kommt es zu einer starken Verschmälerung der Reflexe, zur Oxidation des metallischen Zinks und zur Bildung von ZnAl₂O₄.

Dieses Verhalten entspricht dem Phasendiagramm vom Stoffsystem Al₂O₃-ZnO aus Abbildung 5-6, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen. In Tabelle 5-18 sind die ermittelten Produkteigenschaften Zusammengefasst.

Tabelle 5-18: Zusammenfassung der ermittelten Produkteigenschaften aus der Reaktion von Zinkdampf mit AlI₃-Dampf und Sauerstoff

Versuch	$\vartheta_{Zn} / ^\circ C$	$\vartheta_{AlI_3} / ^\circ C$	BET-Oberfläche / m ² ·g ⁻¹	Verbrauch Zn/Al ₃ / g	x(Al)* / At%	x(Al)** / At%
ZAI-04	770	220	25,4	3,4/0,8	1,5	1,9
ZAI-05	730	220	29,5	9,7/2,5	4,1	3,7
ZAI-06	760	260	30,2	3,3/2,7	13,2	12,1

*aus Precursorverbrauch; ** aus EDX-Analyse

Die BET-Oberflächen liegen trotz der hohen Volumenströme und damit der verbundenen niedrigen Verweilzeiten, mit 25 m²/g - 30 m²/g deutlich unter den Erwartungen. Die EDX-Analyse der Produkte ergibt eine Variation des Aluminiumanteils von 1,9 At% - 12,1 At% (Verhältnis Zn zu Al in At%) und deckt sich sehr gut mit den bestimmten Masseverlusten der Precursor während der Reaktionen.

In den REM-Aufnahmen von ZAI-04 und ZAI-05 sind überwiegend Partikel mit nadelförmiger

Morphologie zu erkennen (s. Abbildung 5-19). Zusätzlich sind noch einige würfelförmige und sphärische Partikel vorhanden. In Versuch ZAl-06 mit höherem Aluminiumanteil nimmt der Anteil an sphärischen und würfelförmigen Partikeln deutlich zu, auch wenn immer noch signifikante Mengen nadelförmiger Partikel vorhanden sind. Die Länge der Nadeln schwankt bei allen Produkten sehr stark von unter 100 nm bis zu einem Mikrometer. Die sphärischen und würfelförmigen Partikel scheinen deutlich kleiner zu sein und liegen in einer Größenordnung von etwa 50 nm vor. Die Partikel liegen teilweise aggregiert vor, weshalb eine genaue Quantifizierung der Größe nicht sinnvoll erscheint.

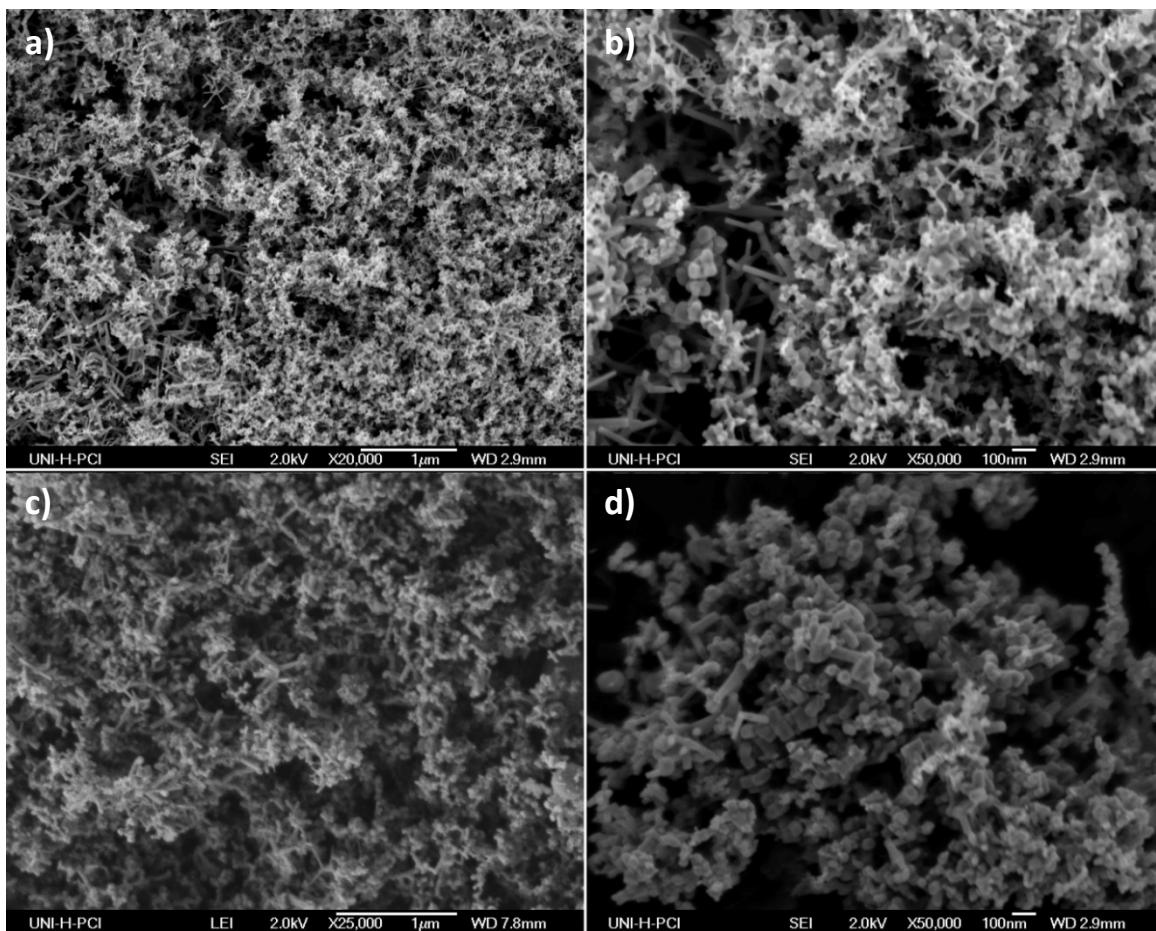


Abbildung 5-19: Die REM-Aufnahmen der Probe ZAl-06 (a-b) zeigen überwiegend nadelförmige Partikel. Bei Probe ZAl-06 (c-d) nimmt der Anteil von sphärischen und würfelförmigen Partikeln zwar zu, aber es sind immer noch signifikante Mengen von Nadeln vorhanden.

Insgesamt handelt es sich bei allen Produkten aus dieser Versuchsreihe um sehr inhomogene Mischungen aus sphärischen Partikeln und Nadeln. Die starke Neigung zur Nadelbildung bei der Umsetzung von metallischem Zink mit Sauerstoff wurde schon von Wendt beobachtet [83]. Diese zeigt sich auch bei der Umsetzung von Zinkdampf mit Aluminium(III)-iodid und Sauerstoff bei hohen Volumenströmen. Mit steigendem Aluminiumgehalt scheint die Bildung von sphärischen und würfelförmigen Partikeln zwar etwas zuzunehmen, aber selbst bei

Aluminiumgehalten von über 12 At% sind dennoch signifikante Anteile nadelförmiger Partikel zu sehen.

5.4 Kurzzusammenfassung - ZnO:Al

Die Darstellung von mit Aluminium dotiertem Zinkoxid konnte aus kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen und der Umsetzung von Zinkdampf und Al_3 -Dampf mit Sauerstoff erfolgreich durchgeführt werden.

Die Synthese bei langen Verweilzeiten von ungefähr τ_{RT} : 11 s - 26 s bei gleichzeitig hohen Reaktionstemperaturen von 800 °C - 1000 °C führte bei den kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen zur Bildung eines Phasengemisches. Hierbei wurde das thermodynamisch stabile Phasengemisch aus Gahnit (ZnAl_2O_4) und Wurtzit (ZnO) in Form stark aggregierter Partikel erhalten.

Die Erfahrungen von WINTERER et al. zeigen bei der Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Aluminium(III)-oxid [164], dass bei kurzen Verweilzeiten in einem CVS-Prozess auch metastabile Produkte erhalten werden können. Deshalb wurden die Verweilzeiten bei der Reaktion in einer zweiten Versuchsreihe deutlich herabgesetzt. Dadurch wurden sehr feinteilige gelbliche Pulver mit großen BET-Oberflächen von teilweise über 200 m²/g und sehr geringen Partikeldurchmessern von unter 10 nm erhalten. Vergleicht man die Synthese des reinen Zinkoxids mit der Synthese von aluminiumdotiertem Zinkoxid fällt auf, dass die mittlere Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung mit steigendem Aluminiumgehalt abnehmen. In den Pulverdifraktogrammen konnten keine Reflexe der ternären Verbindung Gahnit beobachtet werden. Durch die sehr breiten Reflexe, bedingt durch die geringe Partikelgröße, ist eine Verschiebung der Reflexe jedoch nicht nachweisbar. In dünn gepressten Schichten ist das Produkt stark durchscheinend. Nach dem Tempern der gebildeten Produkte bei 1000 °C kommt es zur Bildung des thermodynamisch stabilen Phasengemisches aus Wurtzit und Gahnit.

In einer kurzen Versuchsreihe konnten, durch die Umsetzung von Zinkdampf und Al_3 -Dampf mit Sauerstoff, kristalline Produkte erhalten werden. Auch in dieser Versuchsreihe konnte bei kurzen Verweilzeiten kein Gahnit nachgewiesen werden. Neben Zinkoxid wurde jedoch auch metallisches Zink erhalten. Durch die kurzen Reaktionszeiten und die relativ niedrigen Reaktionstemperaturen von unter 800 °C ist keine vollständige Umsetzung möglich. Zusätzlich ist die Morphologie der Produkte sehr inhomogen und zeigt eine Mischung aus nadelförmigen, sphärischen und würfelförmigen Partikeln. Auch in dieser Versuchsreihe kommt es durch nachträgliches Tempern der Proben zur Bildung des thermodynamisch stabilen Phasengemisches aus Wurtzit und Gahnit.

Die Dotierung von Zinkoxid mit Aluminiumionen konnte mit kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen und mit einer Mischung aus metallischen und halogenhaltigen

Precursoren realisiert werden. Die Produkte aus den kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen zeigen sehr kleine Partikel von teilweise deutlich unter 10 nm und erscheinen stark transparent.

6 Partikelsynthese im System Al/Bi/Y/O

In diesem Kapitel wird die Gasphasensynthese von Bismut(III)-oxid, $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ und mit Yttrium(III)-oxid dotiertem Bismutoxid (engl. *Yttria stabilized Bismuth oxide* - kurz YSB) beschrieben. Dabei werden verschiedene Vorläuferverbindungen und Reaktionsbedingungen untersucht. Hierbei dienen die Erfahrungen aus der Synthese von YSZ als Grundlage für die Wahl der Reaktionsparameter.

6.1 Das Stoffsystem Al/Bi/Y/O

Undotiertes Bismut(III)-oxid weist, bei gleicher Temperatur, eine um ein bis zwei Größenordnungen höhere spezifische Leitfähigkeit als YSZ bei gleicher Temperatur [165,166] auf. Bisher wird YSZ am häufigsten in der Industrie und Forschung als Sauerstoffionenleiter eingesetzt [166]. Durch die höhere spezifische Leitfähigkeit von Bismut(III)-oxid gegenüber YSZ könnten die Betriebstemperaturen von Festelektrolytbrennstoffzellen herabgesetzt werden und dadurch die Betriebskosten gesenkt werden. Als nachteilig erweist sich jedoch, dass Bismut(III)-oxid in leicht reduzierender Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen unter Abnahme der Leitfähigkeit bis zu BiO reduziert werden kann [167,168,169]. Zusätzlich hat Bismut(III)-oxid zwischen Raumtemperatur und seinem Schmelzpunkt mehrere stabile und metastabile Modifikationen, die sich hinsichtlich Dichte und Ionenleitfähigkeit unterscheiden. Die hierdurch einhergehenden Volumenveränderungen des Materials können zu großen Problemen in den möglichen Anwendungen, beispielsweise zu Spannungen zwischen Kathode und Anode, führen [165]. Mithin ist eine Rissbildung des Feststoffelektrolyten möglich, wodurch die gesamte Zelle kurzgeschlossen würde. Diese Nachteile können durch Dotierung oder Verwendung spezieller Bismutverbindungen kompensiert bzw. verkleinert werden, um die guten thermischen Eigenschaften des Zirkonium(IV)-oxids (geringe Zersetzungs- und Korrosionsneigung) mit der hohen Leitfähigkeit des Bismut(III)-oxids zu vereinen [169].

Der Polymorphismus des Bismut(III)-oxids wurde schon vielfach untersucht [170]. Fünf verschiedene Phasen des Bismut(III)-oxids sind in der Literatur bekannt [165,169,170]. Die beiden thermodynamisch stabilen Phasen α und δ , sowie die metastabilen Phasen β , γ und ϵ . Wie in der Abbildung 6-1. gezeigt, wandelt sich die monokline α -Phase bei 1002 K in die δ -Phase mit Calciumfluorit-Struktur um. Diese ist bis zum Schmelzpunkt bei 1097 K stabil. Durch Abkühlen kann entweder die metastabile tetragonale β -Phase oder die kubisch verzerrte γ -Phase erhalten werden. Bei weiterem Abkühlen wandeln sich beide in die α -Phase zurück. Die metastabile ϵ -Phase wandelt sich beim Erhitzen in die stabile α -Modifikation um.

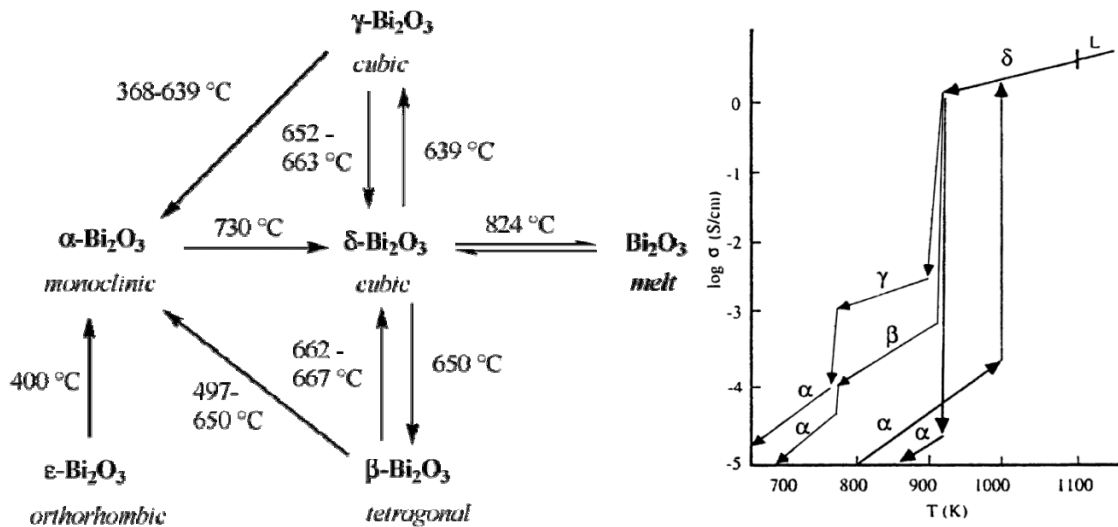


Abbildung 6-1: Thermische Umwandlung der verschiedenen Bismutoxid-Modifikationen (links) [171]. Auftragung der Ionenleitfähigkeiten σ (S/cm) der verschiedenen Bismutphasen gegen die Temperatur (rechts) [165].

Aufgrund seiner hohen Ionenleitfähigkeit ist insbesondere die kubische Hochtemperatur- δ -Phase von großem Interesse [169] (s. Abbildung 6-1).

Durch Dotierung von Bismut(III)-oxid mit verschiedenen zwei- und dreiwertigen Kationen kann diese bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Hierbei zeigt insbesondere die Dotierung mit den Ionen der Seltenerdelemente Europium und Yttrium sehr positive Ergebnisse [172,173,174]. Daneben zeigen auch Verbindungen des Bismuts mit veränderter Kristallstruktur, wie es bei Bi₂VO_{5,5} (BIMEVOX mit Me =Cu, Zn, Ni) der Fall ist, sehr hohe Ionenleitfähigkeiten [175,165]. Hinzu kommt eine verbesserte Stabilität gegen die Reduktion bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken [169].

Auch die Verbindungen des Typs Bi₂M₄O₉ (M = Al, Ga, Fe, ...), im Weiteren als BiMO bezeichnet, besitzen relativ hohe Ionenleitfähigkeiten bei gleichzeitig guter chemischer und thermischer Stabilität [176,177,178,179]. Dieses macht sie zu möglichen Kandidaten für die Anwendung als Sauerstoffelektrolyt in Festelektrolyt-Brennstoffzellen. Sie besitzen im Gegensatz zu den weiteren genannten Verbindungen eine zum Mullit verwandte Kristallstruktur [179].

Die spezifische Leitfähigkeit von Al₄Bi₂O₉ ist 0,01 S/cm bei 800 °C zu niedrig, um es als Festkörperelektrolyt einsetzen zu können. Jedoch konnten ZHA et al. durch partiellen Austausch von dreiwertigem Bismut gegen zweiwertiges Strontium die spezifische Leitfähigkeit deutlich auf 0,24 S/cm bei 800 °C steigern [180].

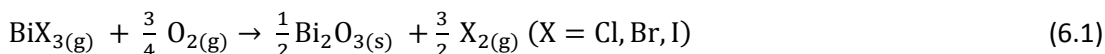
Die Darstellung von BiMO-Verbindungen erfolgte bisher ausschließlich mithilfe von Fest-fest-Synthesen aus den binären Oxiden [181] oder mit einer Sol-Gel-Synthese nach der Glycin- bzw. der Pecchini-Methode aus den Metallnitrat. Über beide Methoden waren bisher nur Kristallitgrößen im unteren μm -Bereich zugänglich. Durch die Darstellung nanoskaliger

Kristallite könnte die spezifische Leitfähigkeit durch Diffusion entlang der Korngrenzen vermutlich weiter gesteigert werden [6]. Die Nutzung der chemischen Gasphasensynthese zur Darstellung von BiMO-Verbindungen erscheint vielversprechend für die Synthese von Produkten im Bereich von unter 100 nm.

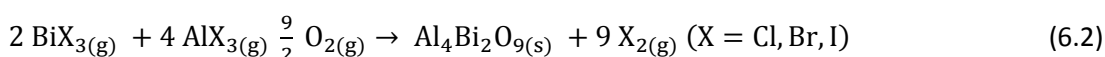
Da bisher keine chemischen Gasphasensynthesen von Bismut(III)-oxid und BiMO-Verbindungen durchgeführt wurden, stellt sich die Frage, ob diese binären bzw. ternären Phasen auch aus der Gasphase in Form von Nanopartikeln synthetisiert werden können. Hierzu müssen geeignete Vorläuferverbindungen für die Gasphasensynthese gefunden und untersucht werden. In diesem Kapitel wird die Synthese von Bi_2O_3 , YSB, und $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ beschrieben. Zur Synthese werden die in Kapitel 4.1.1. vorgestellten Precursor-Verbindungen verwendet.

6.1.1 Durchgeführte Synthesen im System Al/Bi/O bei Verwendung der Halogenide

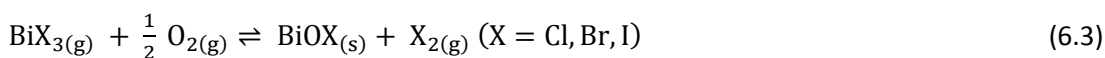
In diesem Abschnitt wird die Darstellung von $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ unter Verwendung der Halogenide beschrieben. Die Umsetzung der Halogenide mit Sauerstoff zu Bismut(III)-oxid sollte der nachstehenden Reaktionsgleichung folgen.



Die Bildung des ternären Oxids ($\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$) durch Reaktion von AlX_3 und BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) mit Sauerstoff wird durch die Gleichung 6.2 beschrieben.



Die thermodynamischen Berechnungen für die Reihe der Bismuthalogenide sind in Tabelle 6-1. dargestellt. Ferner existieren sehr stabile Bismutoxidhalogenide, die sich bei den gewählten Bedingungen ebenfalls bilden könnten. Deshalb wurden die nach Schmidt und Oppermann [182,183,184] stabilsten Bismutoxidhalogenide ebenfalls beachtet. Für die Umsetzung der Bismuthalogenide zu dem Bismut(III)-oxid wird die oben genannte Gleichung 6.1 verwendet. Die Reaktionsgleichungen der Bismutoxidhalogenide sind jeweils auf ein Mol BiX_3 als Edukt normiert, damit die erhaltenen Werte mit der Oxidbildung verglichen werden können (s. Gleichung 6.3 und 6.4).



Bei Betrachtung der thermodynamischen Daten wird deutlich, dass sich BiCl_3 mit Sauerstoff nicht zu Bismutoxid umsetzt. Die freie Reaktionsenthalpie von BiBr_3 und BiI_3 ist jeweils negativ, wobei die Bildung der Bismutoxidhalogenide BiOBr bzw. $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ bevorzugt ist [182,183,184]. Die freie Reaktionsenthalpie der Oxidbildung steigt jedoch mit der Ordnungszahl des Halogenids an. Zusätzlich wurden hier nur die freien Reaktionsenthalpien von Bi_2O_3 betrachtet, da keine thermodynamischen Daten für das Aluminiumbismutoxid ($\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$) vorlagen. Dieses lässt sich jedoch, wie oben bereits genannt, durch Umsetzung der binären Oxide in einer Fest-fest-Reaktion ab 800 °C synthetisieren. Aus diesem Grunde ist ein Stabilitätsgewinn durch die Bildung der ternären Phase zu erwarten. Eine Bildung von Bismutoxid aus den Bismuthalogeniden ist daher unwahrscheinlich, jedoch kann die Bildung von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere mit steigender Ordnungszahl des Bismut(III)-halogenids wird die Bildung des ternären Bismutaluminiumoxids wahrscheinlicher.

Tabelle 6-1: Berechnung der freien Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}\text{G}$ und Gleichgewichtskonstanten für die Umsetzung der Bismuthalogenide mit Sauerstoff [111], nach den Gleichungen 6.1, 6.3 und 6.4.

Reaktion	freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}\text{G}$ bei 298 K / kJ/mol	Gleichgewichtskonstante K
Bi_2O_3 aus BiCl_3 und O_2	8,95	$2,7 \cdot 10^{-2}$
BiOCl aus BiCl_3 und O_2	-77,9	$3,6 \cdot 10^{17}$
Bi_2O_3 aus BiBr_3 und O_2	-55,0	$3,8 \cdot 10^9$
BiOBr aus BiBr_3 und O_2	-106,6	$3,6 \cdot 10^{18}$
Bi_2O_3 aus BiI_3 und O_2	-148,2	$6,2 \cdot 10^{25}$
BiOI aus BiI_3 und O_2	-150,2	$1,4 \cdot 10^{26}$
$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ aus BiI_3 und O_2	-157,7	$2,8 \cdot 10^{27}$

6.1.2 Verwendung der Metallchloride

Die Reaktion aus Bismuttrichlorid wurde trotz der oben genannten thermodynamischen Daten durchgeführt. Weil es sich bei BiCl_3 um einen sehr kostengünstigen Bismutprecursor handelt und sich BiOCl bei erhöhten Temperaturen zu Bismutoxid und BiCl_3 zersetzt (s. Abbildung 6-2).

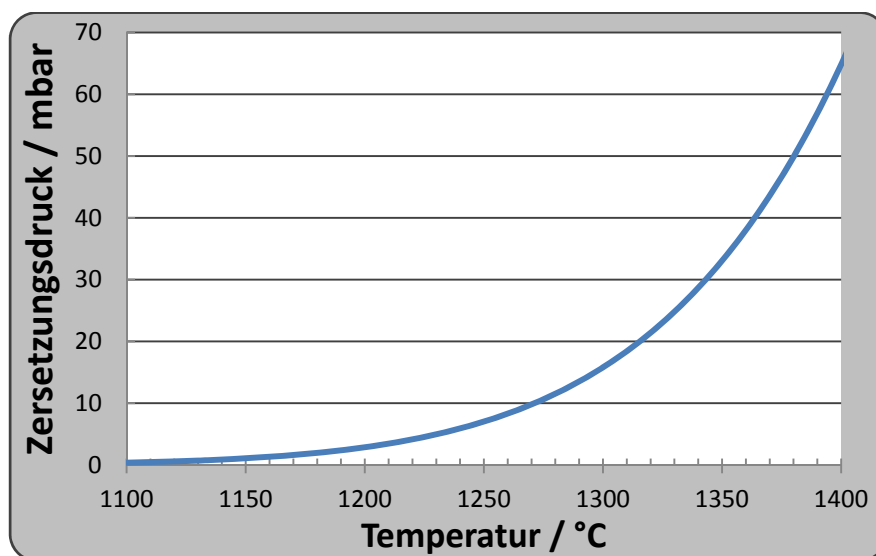


Abbildung 6-2: Abhängigkeit des Zersetzungsdrucks von Bismutoxidchlorid von der Temperatur [111].

Die Darstellung von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ erfolgte in dem in Abbildung 6-3. schematisch gezeigtem Heißwandreaktor. Zunächst wurde der Reaktor in drei Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch der Precursor-Ofen und das Heizband in Betrieb genommen, wobei ein Thermoelement in die beiden Precursor-Öfen eingeführt wurde, um die Temperatur innerhalb der Öfen bestimmen zu können. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült und sobald eine Temperaturkonstanz aller Thermofühler erreicht wurde, konnten die Thermoelemente aus den Precursor-Öfen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min gespült um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. Im Folgenden wurden ca. 5 g (15,86 mmol) des Bismut(III)-chlorid und ca. 4 g (30 mmol) Aluminium(III)-chlorid jeweils in ausgeheizte Keramikschiffchen eingewogen und in den Precursor-Öfen platziert.

Um den Dampfdruck der Vorläuferverbindungen möglichst schnell zu reduzieren, wurden nach der gewünschten Reaktionszeit zunächst das Heizband und die Precursor-Öfen abgeschaltet. Nach 1 h wurden auch der Reaktorofen und der Sauerstoffvolumenstrom abgeschaltet. Die Apparatur wurde über Nacht bei niedrigen Volumenströmen mit Argon gespült, damit sich das feine Aerosol absetzen konnte und sich kein freies Chlor mehr in der Apparatur befand.

Am folgenden Versuchstag konnte die Apparatur gefahrlos geöffnet werden, um das Produkt zu bergen.

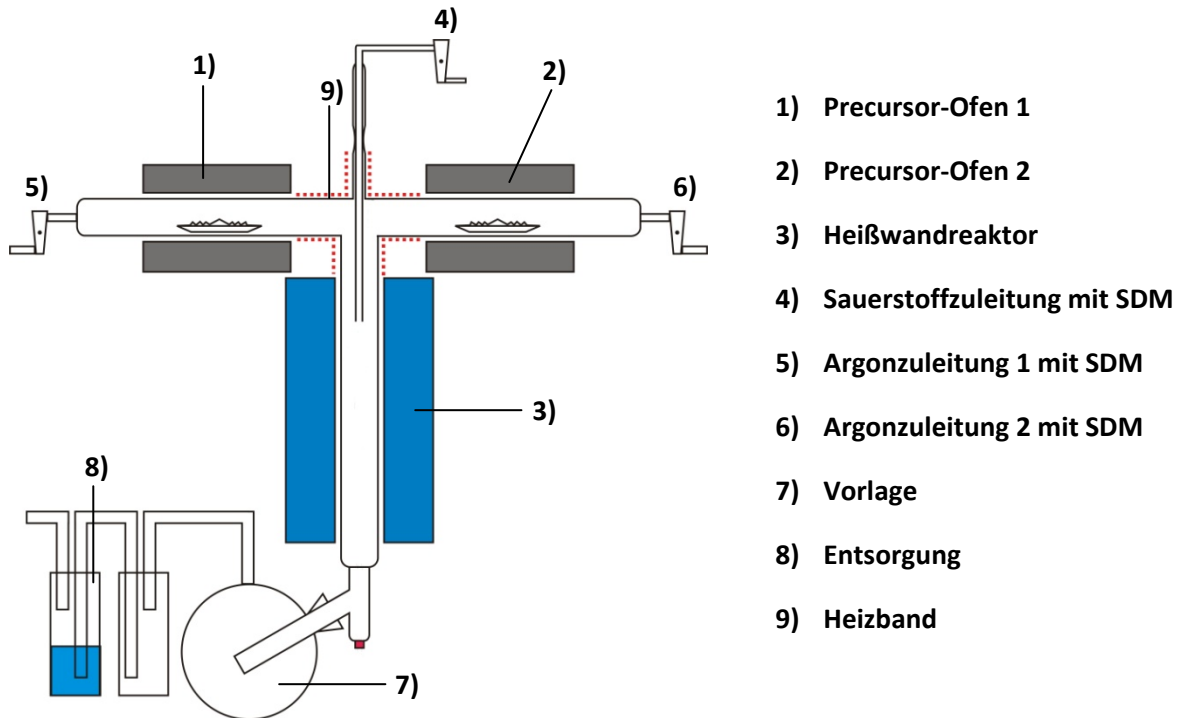


Abbildung 6-3: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Darstellung von Bismutaluminiumoxid aus den Chloriden. Die Precursor-Öfen waren im 90° Winkel zueinander angeordnet.

Einfluss des Aluminium/Bismut-Verhältnisses auf die Produkte

Zur Darstellung von Bismutaluminiumoxid aus Aluminium(III)- und Bismut(III)-chlorid wurden die Dämpfe der Precursoren bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff umgesetzt. Hierbei sollte vorrangig die Machbarkeit der Synthese des Bismutaluminiumoxids überprüft werden. Dazu wurden alle Parameter konstant gehalten, und zunächst nur die Dampfdrücke der Precursorverbindungen variiert. Anschließend wurde die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-2 gezeigt.

Tabelle 6-2: Verwendete Reaktionsparameter für die Darstellung von Bismutaluminiumoxid aus den Chloriden.

Parameter	BACI-01	BACI-02	BACI-03
$\vartheta_{\text{BiCl}_3}$	330 °C	350 °C	350 °C
p_{BiCl_3}	ca. 100 mbar	ca. 200 mbar	ca. 200 mbar
$\vartheta_{\text{AlCl}_3}$	157 °C	157 °C	157 °C
p_{AlCl_3}	ca. 200 mbar	ca. 200 mbar	ca. 200 mbar
ϑ_{R}	1050 °C	1050 °C	1100 °C
ϑ_{HB}	370 °C	370 °C	370 °C
$\dot{V}_{\text{Ar(Bi)}}$ und $\dot{V}_{\text{Ar(Al)}}$	Jeweils 3,8 l/h	Jeweils 3,8 l/h	Jeweils 3,8 l/h
\dot{V}_{O_2}	7,6 l/h	7,6 l/h	7,6 l/h
τ_{RT}	55,8 s	55,8 s	55,8 s
τ_{ϑ}	11,5 s	11,5 s	11,5 s
Reaktionszeit	1 h	1 h	1 h

6.1.3 Charakterisierung der Produkte

Die Stoffmengenanteile an Aluminium und Bismut wurden mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Es wurden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Al}) + x(\text{Bi}) = 1 \triangleq 100 \text{ mol}\% \quad (6.5)$$

Zusätzlich wurde der Stoffmengenanteil der Kationen aus der Massenabnahme Δm der Edukte in den Keramikschiffchen bestimmt. Der Bismutanteil war im Produkt aus Versuch BA-01 deutlich zu niedrig. Deshalb wurde in Versuch BA-02 der Bismutdampfdruck durch Anheben der Temperatur im Precursorofen erhöht, um so die Zielverbindung zu erhalten. In Versuch BACI-03 wurde anschließend die Reaktionstemperatur nochmals auf 1100 °C erhöht, um die Zielprodukte zu synthetisieren. Die Ergebnisse der EDX-Analysen decken sich mit dem ermittelten Verbrauch der Precursorverbindungen und sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Ergebnisse der Analyse von der Umsetzung Halogenide mit Sauerstoff.

Versuch	Precursor-verbrauch aus Δm $AlCl_3/BiCl_3$ / mmol	x(Bi) aus Δm / At%	x(Bi) aus EDX / At%
BACI-01	4,6/25,2	15,5	16,4
BACI-02	15,4/26,2	37,0	35,3
BACI-03	15,1/26,0	36,7	38,1

Wie die REM Aufnahmen zeigen, bilden sich bei Versuch BACI-02 mit hohen Bismutchlorid-Dampfdrücken (200 mbar) Partikel mit zwei unterschiedlichen Morphologien. Wie in Abbildung 6-4 zu sehen ist, wurden sphärische und blättchenförmige Partikel erhalten. Die Ergebnisse von Versuch BACI-03 sind nahezu identisch, weshalb sie im Folgenden zusammen behandelt werden. Als einzige kristalline Phase konnte $BiOCl$ identifiziert werden.

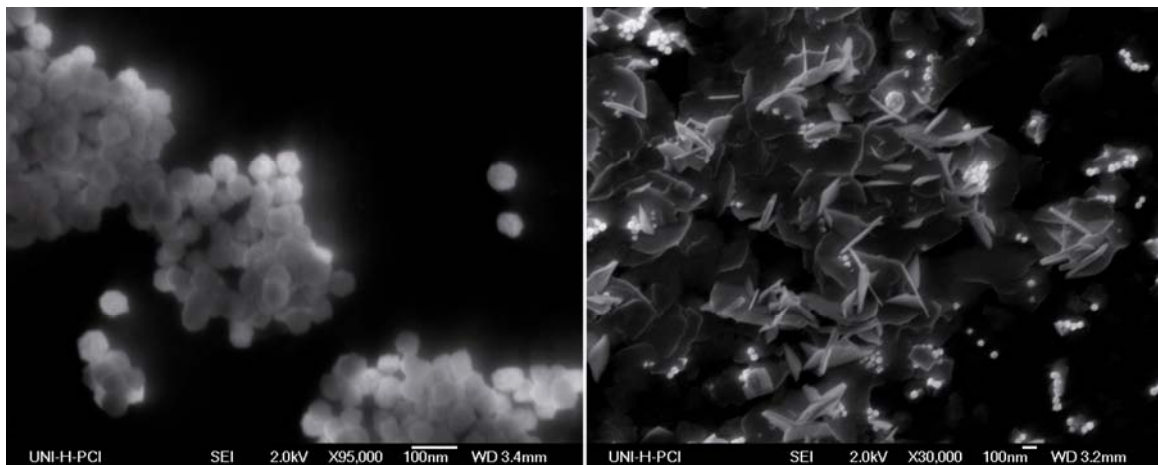


Abbildung 6-4: REM-Aufnahmen der Versuche BACI-01 (16,4 At% Bi) (links) und BACI-02 (35,3 At% Bi) (rechts) der Umsetzung von $BiCl_3$ mit $AlCl_3$ und Sauerstoff.

Bei Versuch BACI-01 mit einem Bismutchloriddampfdruck von 100 mbar wurden ausschließlich Partikel mit sphärischem Habitus erhalten. Jedoch wurde auch in diesem Fall ausschließlich Bismutoxidchlorid als kristalline Phase gefunden (s. Abbildung 6-5). Es wurden keine Reflexe von $Al_4Bi_2O_9$ gefunden. Ein schwacher, breiter Reflex bei $2\theta = 67,0^\circ$ könnte ein Hinweis auf $\gamma-Al_2O_3$ sein.

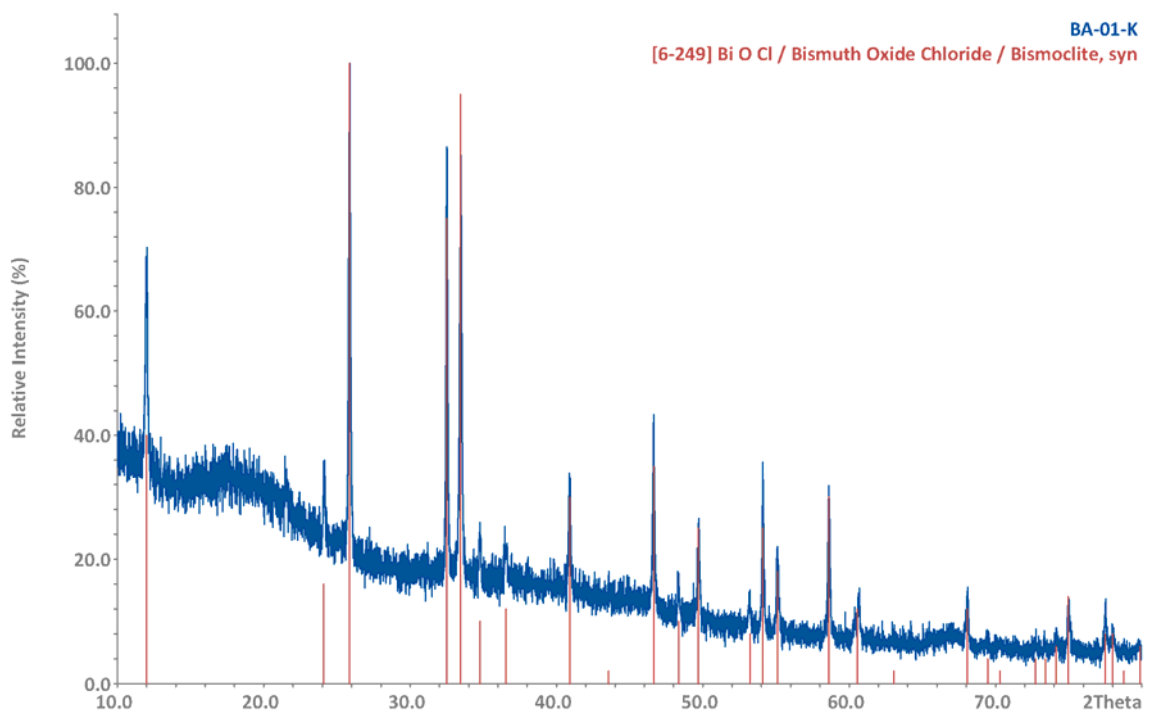


Abbildung 6-5: Das Pulverdiffraktogramm von Versuch BACI-01 zeigt nur die Reflexe des Bismutoxidchlorids, weshalb der aus dem EDX ermittelte Aluminiumanteil amorph vorliegt.

Das Bismutoxidchlorid scheint das Wachstum der Aluminiumoxid-Partikel zu stören. Dadurch entstehen nahezu gleichgroße Partikel, die dispers vorliegen und nur wenige Wechselwirkungen aufweisen. Es kommt folglich nicht zur Bildung des gewünschten $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$. Dennoch erscheint das Ergebnis interessant, da Bismutoxidchlorid in verdünnter Salzsäure löslich ist. So kann es als Wachstumshemmer in der Synthese eingesetzt werden und zur Bildung von nahezu monodispersen Aluminiumoxid-Nanopartikeln Verwendung finden. Dieser Syntheseweg könnte vielleicht auch auf andere oxidische Systeme übertragbar sein. Zur Überprüfung dieser These wurde das Produkt für 15 min im Ultraschallbad in konzentrierter Salzsäure (37 %ig) dispergiert. Die Partikel wurden durch Zentrifugation abgetrennt und weitere zweimal mit konzentrierter Salzsäure gewaschen. Anschließend wurden die Partikel weitere zweimal mit destilliertem Wasser und nachfolgend ebenfalls zweimal mit Isopropanol gewaschen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde unter verringertem Druck entfernt und die Partikel anschließend über Nacht bei 120 °C getrocknet. Die erhaltenen Partikel wurden erneut im REM untersucht und es konnten keine optischen Veränderungen festgestellt werden. In der EDX-Analyse konnte kein Bismut mehr nachgewiesen werden.

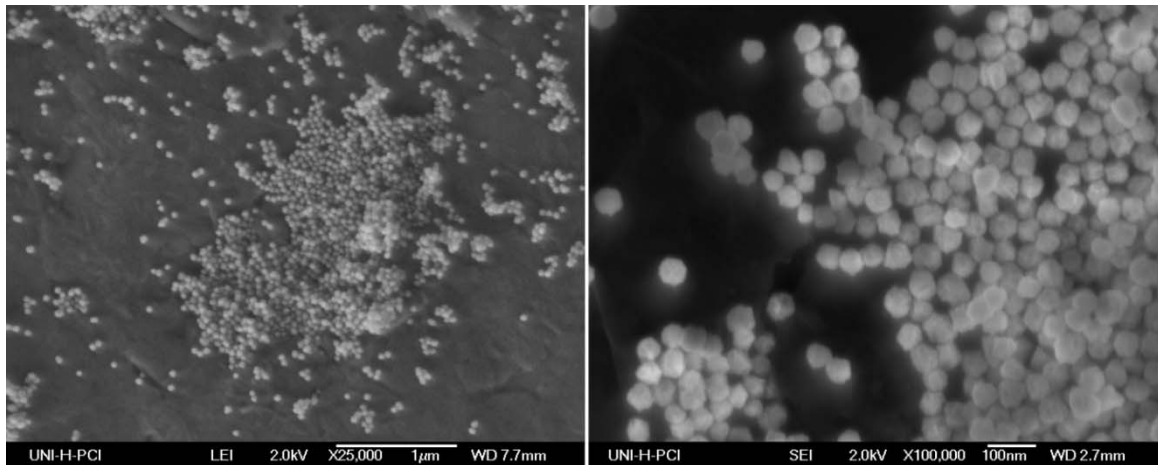


Abbildung 6-6: Probe BACI-01 nach dem Waschen mit konzentrierter Salzsäure.

Die röntgenographischen Untersuchungen der mit Salzsäure gewaschenen Probe zeigen auch kein kristallines Bismutoxidchlorid mehr, sondern nur die sehr schwachen und breiten Reflexe des γ -Al₂O₃ (s. Abbildung 6-7). Es ist dementsprechend möglich, die Verwendung von BiCl₃ als Templat für die Gasphasensynthese von dispersen Aluminiumoxid-Nanopartikeln zu nutzen.

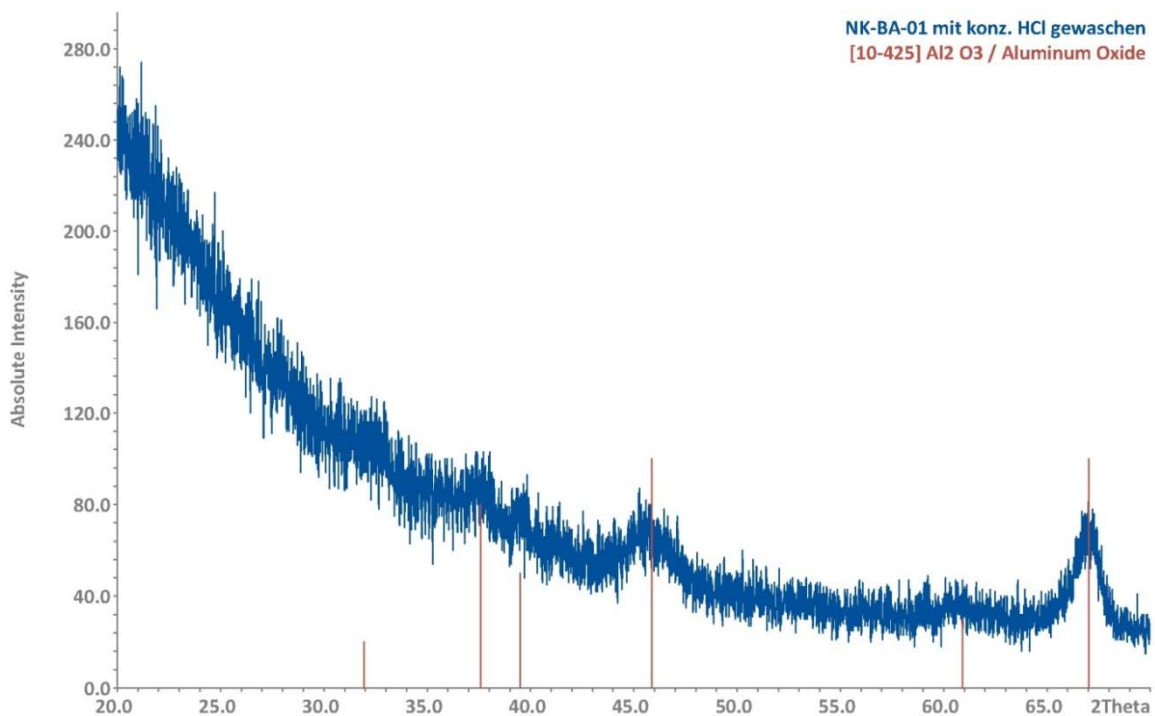


Abbildung 6-7: Die Probe BACI-01 zeigt nach dem Waschen mit konzentrierter Salzsäure ausschließlich schwache Reflexe von γ -Aluminiumoxid. Die vorher vorhandenen Bismutoxidchlorid-Reflexe sind vollständig verschwunden.

6.1.4 Verwendung der Metalliodide

Wie oben gezeigt, konnte $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht aus Metallchloriden dargestellt werden, daher wurden in diesem Kapitel die thermodynamisch vorteilhafteren Iodide (AlI_3 und BiI_3) als Edukte für die Synthese genutzt.

Die Verwendung von Bismut(III)-iodid erfordert relativ hohe Verdampfungstemperaturen von mehr als 400 °C, weshalb aus apparativen Gründen ein abweichender Aufbau gegenüber der Synthese aus den Chloriden verwendet wurde. Die Darstellung von Bismutaluminiumoxid aus den Iodiden erfolgte in dem in Abbildung 6-8 schematisch gezeigtem zwei-Zonen-Heißwandreaktor. Zunächst wurde der Reaktor in drei Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch der Precursor-Ofen und das Heizband in Betrieb genommen, wobei ein Thermoelement in den Precursor-Ofen eingebracht wurde, um die Temperatur innerhalb des Ofens bestimmen zu können. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült und sobald Temperaturkonstanz aller Thermofühler erreicht wurde, konnte das Thermoelement im Precursor-Ofen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min gespült, um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. Im Folgenden wurden ca. 3 g (5 mmol) des Bismut(III)-iodids in ein ausgeheiztes Keramikschieffchen eingewogen und von der Vorlagenseite mithilfe eines Glasstabes an die gewünschte Stelle vor der Sauerstoffeinleitung geschoben. Anschließend wurden ca. 4 g (9,8 mmol) des Aluminium(III)-iodids in ein ausgeheiztes Keramikschieffchen eingewogen und in den Precursor-Ofen eingeführt.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden zunächst das Heizband und die Precursor-Öfen abgeschaltet, um den Dampfdruck der Vorläuferverbindungen möglichst schnell zu reduzieren. Nach 1 h wurden auch der Reaktionsofen und der Sauerstoffvolumenstrom abgeschaltet. Die Apparatur wurde über Nacht bei niedrigen Volumenströmen mit Argon gespült, damit sich das feine Aerosol absetzen konnte und sich kein freies Iod mehr in der Apparatur befand.

Am folgenden Versuchstag konnte die Apparatur gefahrlos geöffnet werden, um das Produkt zu bergen.

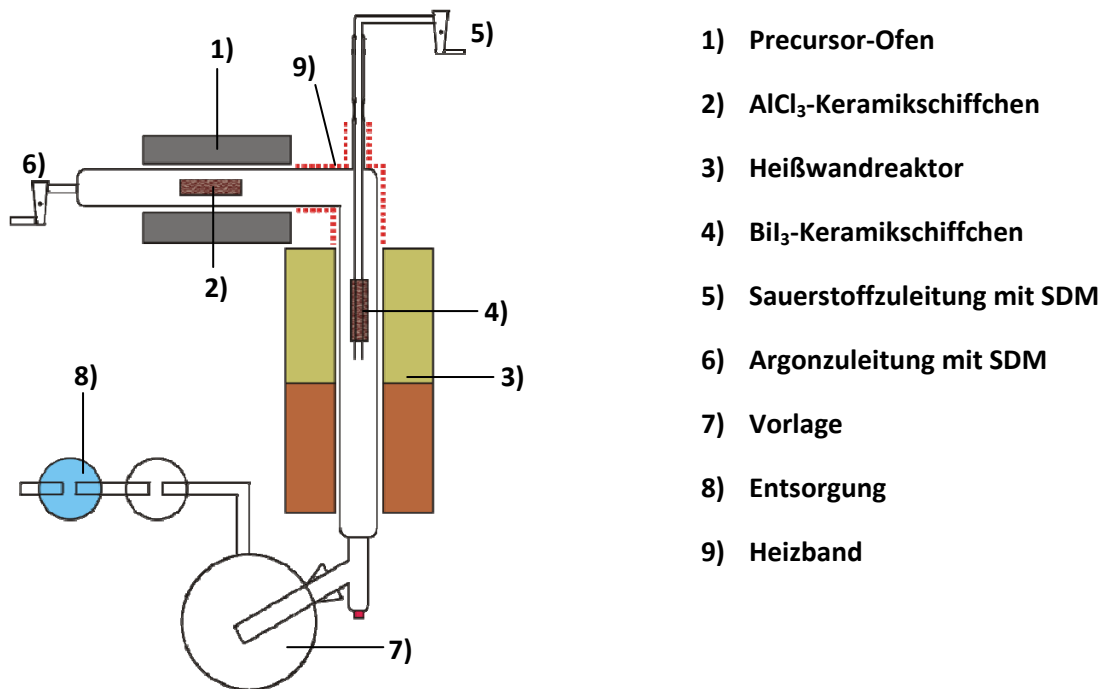


Abbildung 6-8: Schematische Abbildung der Apparatur zur Darstellung von Bi₂Al₄O₉, durch die Umsetzung von Aluminium(III)-iodid und Bismut(III)-iodid mit Sauerstoff, in der Aufsicht.

Bedingt durch den verwendeten Aufbau konnten keine großen Temperaturdifferenzen zwischen der Reaktionszone und der Verdampfungszone des Bismutiodids eingestellt werden, da diese sich durch die räumliche Nähe gegenseitig thermisch beeinflussten. Aufgrund der beginnenden thermischen Zersetzung von Bismut(III)-iodid oberhalb von 475 °C durfte diese Temperatur in der Precursorzone nicht überschritten werden. Die Reaktionszone wurde bei Temperaturen zwischen 750 °C und 1000 °C betrieben, wobei sich besonders bei 1000 °C die Verdampfungszone des Bismut(III)-iodids während der Reaktion stark erhitze und so keine konstanten Reaktionsbedingungen erlaubte.

6.1.5 Durchgeführte Synthesen im System Al/Bi/I/O

Zunächst wurde die Reaktionstemperatur bei ansonsten konstanten Bedingungen variiert. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur sollte die Bildung von kristallinem Al₄Bi₂O₉ unterstützt werden. Dieses ternäre Oxid bildet sich in einer Fest-fest-Reaktion ab ca. 800 °C innerhalb von 24 h aus den binären Oxiden [181]. Bei Temperaturen oberhalb von 1161 °C zersetzt sich Bi₂Al₄O₉ wieder in die binären Phasen Al₂O₃ und Bi₂O₃. Die Reaktionstemperatur sollte also zwischen diesen Extrema liegen, um ein kristallines Produkt zu erhalten. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Sauerstoffanteils untersucht, in dem unterschiedliche Argon-Volumenströme eingestellt wurden. Die in den Versuchsreihen gewählten Bedingungen sind in den Tabelle 6-4 und Tabelle 6-5 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Variable Reaktionsparameter der Darstellung von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ aus den Iodiden.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{Ar} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{V}_{O_2} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	τ_{RT} / s	$\vartheta_{\text{AlI}_3} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{BiI}_3} / ^\circ\text{C}$	$x(\text{Bi})^* / \text{At}\%$
BAI-01	750	8	16	35,3	340	440	20,6
BAI-02	800	8	16	35,3	340	440	13,4
BAI-03	850	8	16	35,3	340	440	15,5
BAI-04	1000	8	16	35,3	340	440	35
BAI-5	850	4	16	42,4	340	450	13,4
BAI-12	850	8	16	35,3	340	450	24,6
BAI-8	850	10	16	32,6	340	450	43
BAI-10	850	12	16	30,3	340	450	47,3
BAI-6	850	8	16	35,3	340	-	0
BAI-9	850	8	16	35,3	-	450	100

*aus EDX-Analyse

Tabelle 6-5: Konstante Reaktionsparameter der Darstellung von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ aus den Iodiden.

Parameter	Verwendeter Parameter
Temperatur in Zone 1	440 °C
BiI ₃ -Dampfdruck	ca. 190 mbar
Temperatur im Al-Precursorofen	340 °C
AlI ₃ -Dampfdruck	ca. 410 mbar
Temperatur des Heißwandreaktors	1050 °C
Temperatur des Heizbands	370 °C
Argon-Volumenstrom	4-12 l/h
Sauerstoff-Volumenstrom	16 l/h
Verweilzeit τ_{RT}	30,3 s - 42,4 s
Reaktionszeit	1 h

6.1.6 Charakterisierung der Produkte

Bei allen gewählten Bedingungen konnte wie bei der Darstellung aus den Chlorid-Vorläuferverbindungen kein kristallines $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ im Vorlagekolben gefunden werden. Als röntgenographisch nachweisbare Phasen wurden immer Mischungen aus Bi_2O_3 und Bi_5O_7

erhalten. Die IR-Spektren zeigen den amorph vorliegenden Anteil an Aluminiumoxid in allen Proben (s. Abbildung 6-9), wobei die breiten Peaks keine genau Zuordnung erlauben.

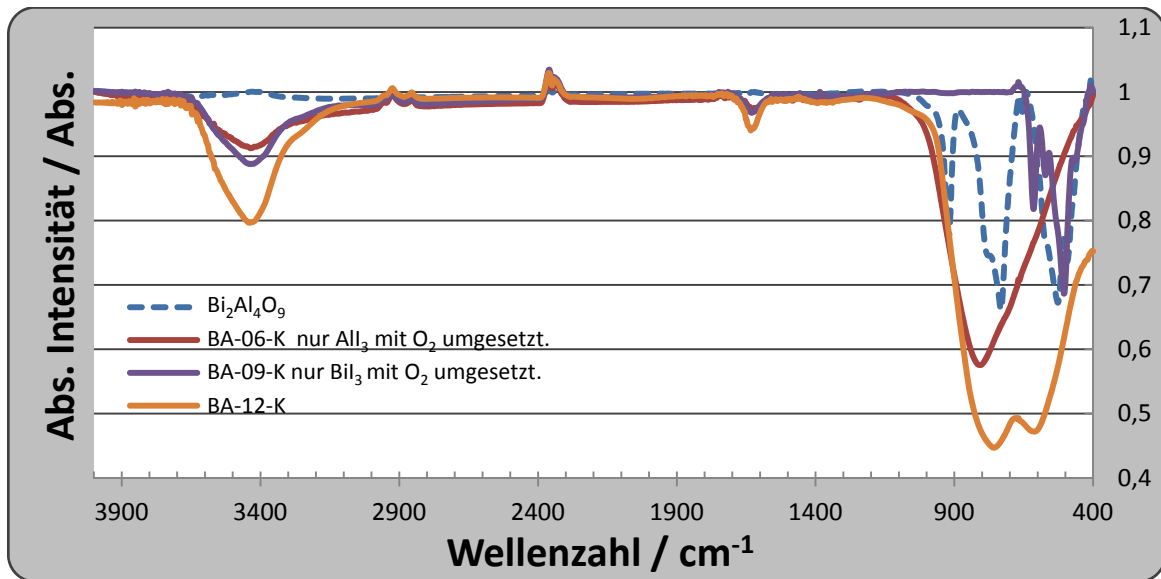


Abbildung 6-9: IR- von BA-12 dem Bi₂Al₄O₉ aus Sol-Gel-Verfahren und den Reinphasen aus der Gasphase.

Bei allen gebildeten Produkten handelt es sich vermutlich um ein Gemenge aus amorphen Aluminium(III)-oxid und den beiden oben genannten bismuthaltigen Phasen.

Die Partikel der erzeugten Produkte weisen alle eine sphärische Morphologie auf, wobei es durch die hohen Verweilzeiten τ_{RT} von 30 s bis 42 s zu einer breiten Partikelgrößenverteilung zwischen 100 nm und mehr als 2 μm (s. Abbildung 6-10) kommt. Die Partikel zeigen eine Bewachsung mit kleinen sphärischen Partikeln. Dieses konnte bei allen untersuchten Proben festgestellt werden, ausgenommen sind hier nur die Randphasen des Systems (s. Abbildung 6-10).

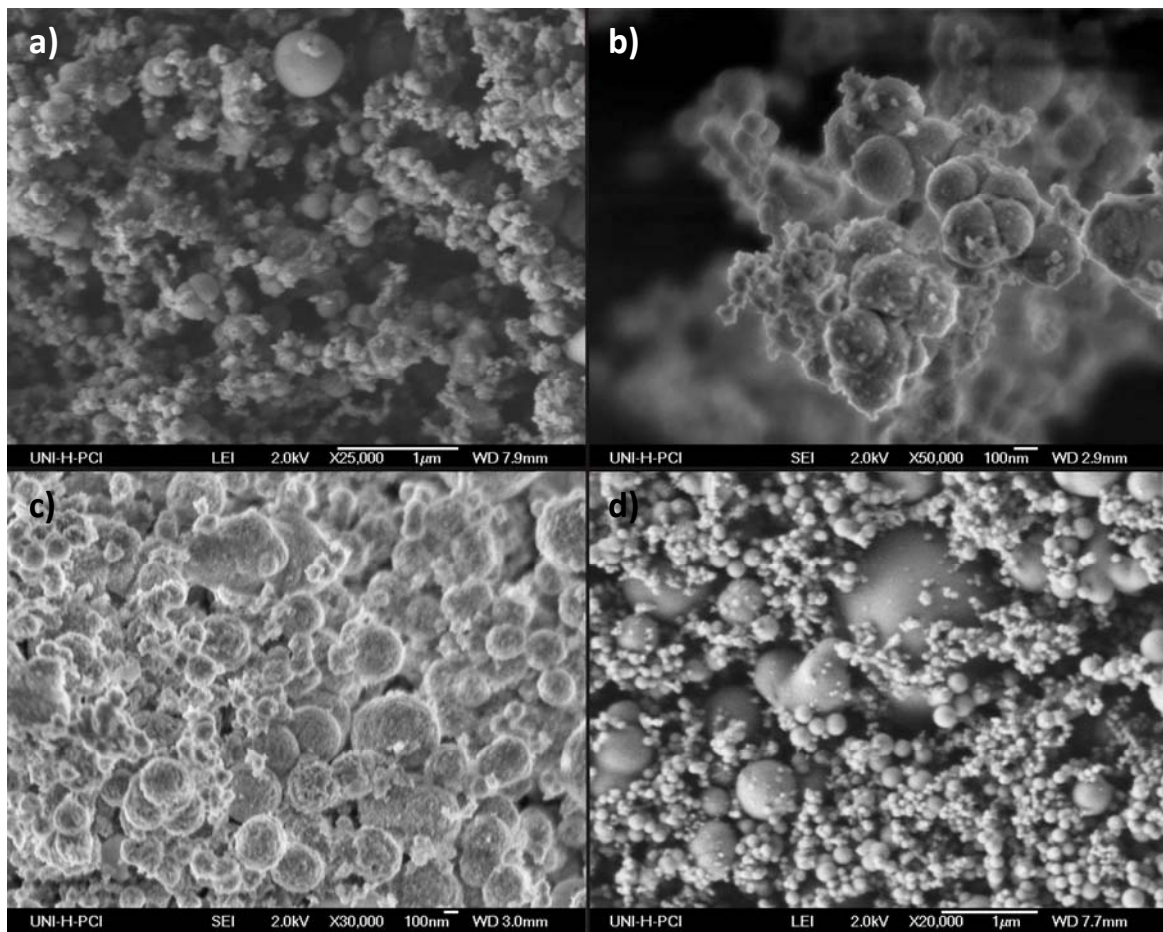


Abbildung 6-10: Typische REM-Aufnahmen aus der Versuchsreihe BAI mit einer breiten Größenverteilung, teilweiser Aggregation und Aufwachsungen auf sphärischen Partikeln (a-b). Tempern der Proben an Luft führt zu einer Vergrößerung der Partikel und einer Verstärkung der Aufwachsungen (c). In (d) ist die Aluminiumoxid-Randphase gezeigt, welche ebenfalls aus sphärischen Partikeln besteht, aber keine Aufwachsungen zeigt.

Die Variation der Reaktionstemperatur zwischen 750 °C und 1000 °C führte zu keiner signifikanten Änderung der Morphologie.

Die Probe BAI-01 mit einer Reaktionstemperatur von 750 °C in der Reaktionszone enthielt laut Röntgenspektrum einen höheren Anteil an $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ als die weiteren Proben (s. Abbildung 6-11). Die Stoffmengenanteile an Aluminium und Bismut wurden mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Es wurden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Al}) + x(\text{Bi}) = 1 \triangleq 100 \text{ At\%} \quad (6.6)$$

Die Proben bei Reaktionstemperaturen von 750 °C bis 850 °C enthielten einen Bismutanteil von 10 - 20 At%. Die Probe BAI-04 mit einer Reaktionstemperatur von 1000 °C enthielt mit 35 At% Bismut einen deutlich erhöhten Anteil gegenüber den anderen Proben. Dieses ist vermutlich in der Nähe zur Verdampfungszone begründet. Durch die hohe Temperaturdifferenz von 550 °C

erwärmt sich die Verdampfungszone vom Bismuttriiodid mit auf, wodurch ein erhöhter Bismutanteil in den Produkten zu finden ist.

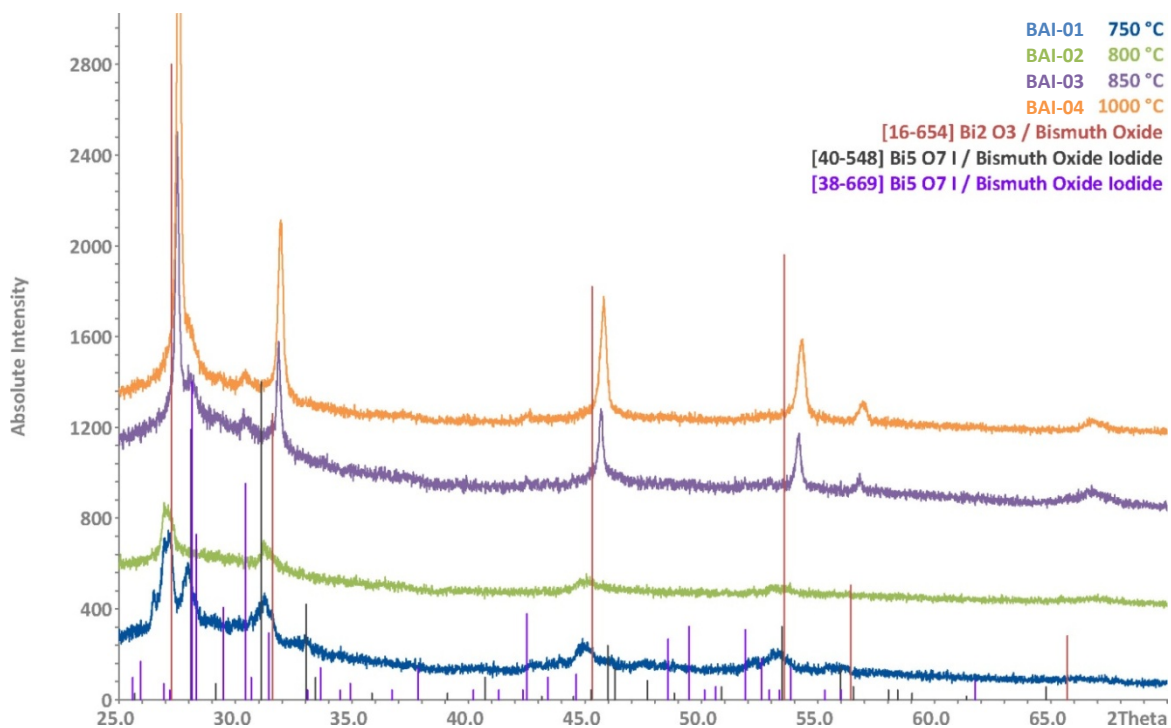


Abbildung 6-11: Vergleich der Pulverdiffraktogramme aus der Versuchreihe BAI (s. Tabelle 6-4). Der Anteil an Bismutoxid nimmt mit steigender Synthesetemperatur zu, wobei in keinem Fall kristalline Mischoxide erhalten wurden. Mit steigender Reaktionstemperatur ist eine leichte Reflexverschiebung in Richtung höherer 2θ -Werte zu beobachten.

In den Versuchen BAI-05, BAI-12, BAI-08 und BAI-10 wurde der Volumenstrom an Argon variiert, um den Sauerstoffgehalt zu verändern. Zusätzlich wurden höhere Verdampfungstemperaturen für Bismut(III)-iodid gewählt, um den Bismutanteil im Produkt zu steigern. Alle Produkte zeigten ähnliche Röntgenspektren, diese enthielten überwiegend Bismutoxid und schwache Reflexe von mindestens einer weiteren Phase. Hierbei handelt es sich vermutlich um $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, da die beiden intensivsten Reflexe dieser Phase vorhanden sind. Die röntgenographischen Ergebnisse entsprechen denen von Versuch BAI-03 der ebenfalls bei 850 °C durchgeführt wurde. Einzig eine leichte Verschiebung der Bismutoxidreflexe ist bei den Versuchen BAI-08 und BAI-10 zu beobachten. Beide Proben enthielten laut EDX-Analyse einen erhöhten Bismutanteil von über 40 At%.

Zusätzlich wurden die beiden Randphasen synthetisiert, wobei jeweils nur ein Precursor verwendet wurde und ansonsten die Bedingungen vom Versuch BAI-12 genutzt wurden. Die Aluminiumoxid-Randphase war röntgenamorph wie in Abbildung 6-12 zu sehen ist.

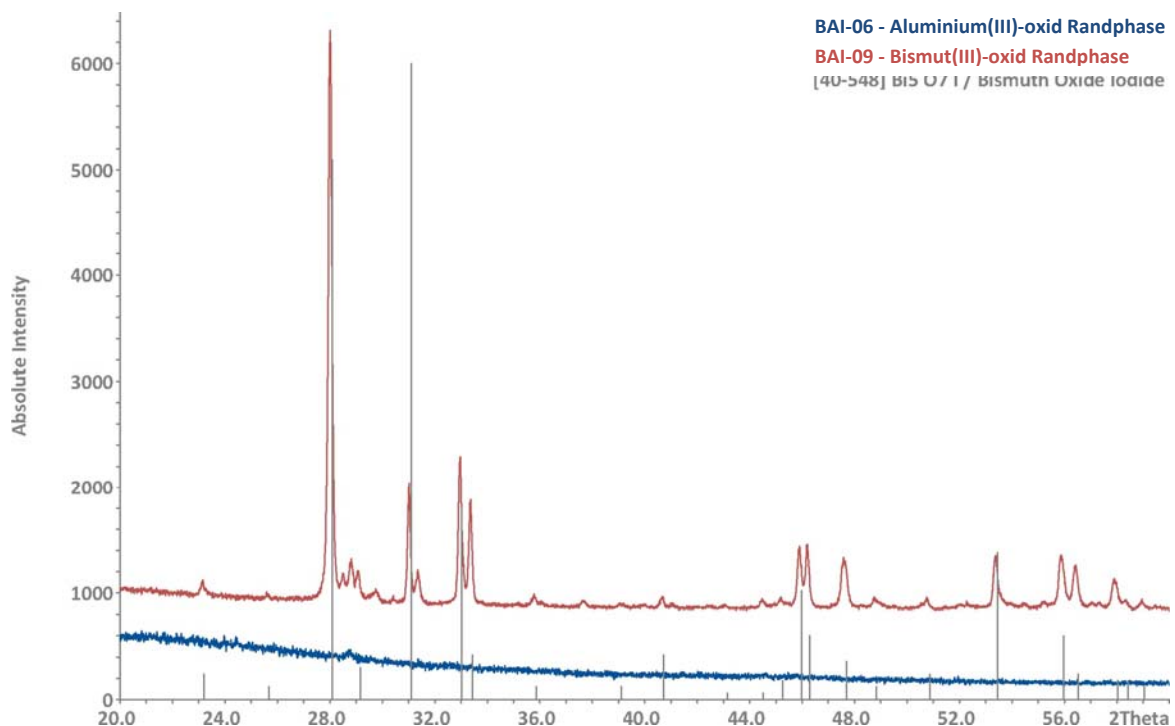


Abbildung 6-12: Der Vergleich der Diffraktogramme der Randphasen aus der BAI Versuchsreihe zeigt ein röntgenamorphes Produkt für die Umsetzung von Aluminiumiodid mit Sauerstoff (blau). Die Umsetzung von Bismutiodid ergibt überwiegend $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$.

Die Produkte aus reinem BiI_3 zeigen keine Reflexe von Bismut(III)-oxid, sondern nur Bismutoxidiodid der Zusammensetzung $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. Es sind noch schwache Reflexe von mindestens einer weiteren Phase zu erkennen, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Folglich führt die Umsetzung von gasförmigen Bismut(III)-iodid mit Sauerstoff zur Bildung von Bismutoxidiodid. In Anwesenheit von Aluminiumionen wird jedoch die Bildung von Bismut(III)-oxid gegenüber der Bildung des Oxidiodids bevorzugt.

Calcinierungsverhalten der Produkte

Da bei der Umsetzung der Metalliodide bisher kein kristallines Bismutaluminiumoxid dargestellt werden konnte, wurde versucht, durch Calcination der gewonnen Rohprodukte die ternäre Phase zu erzeugen.

Durch Tempern der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen sind einige Veränderungen in der Morphologie aufgetreten. Hierbei zeigen sich bis 600 °C nur geringfügige Veränderungen der Morphologie, auch eine Aggregation der Partikel ist kaum zu beobachten. Bei Temperaturen von über 800 °C kommt es jedoch zu Änderungen der Partikelmorphologie. Hierbei muss zwischen bismutarmen ($x(\text{Bi}) < 33,3 \text{ At\%}$) und -reichen ($x(\text{Bi}) > 33,3 \text{ At\%}$) Proben unterschieden werden. In bismutreichen Proben kommt es durch Tempern zur Ausbildung plättchenförmiger Partikel mit einer breiten Größenverteilung. In aluminiumreichen Proben bleibt eine

überwiegend sphärische Morphologie der Partikel erhalten, die jedoch teilweise verwachsene bis plättchenförmige Partikel enthält (s. Abbildung 6-13).

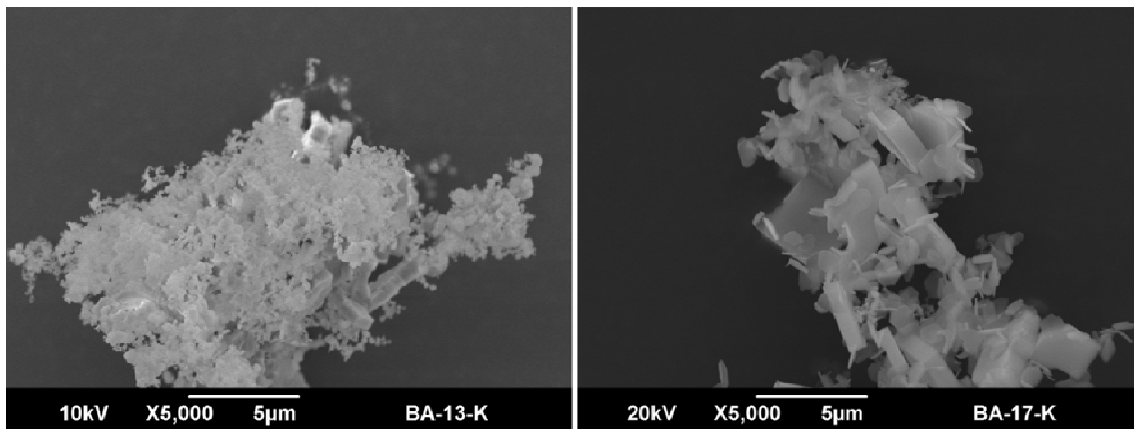


Abbildung 6-13: REM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlichen Aluminiumanteilen. Die Probe links hat einen hohen Aluminium-Anteil ($x(\text{Al}) = 87 \text{ At\%}$), während die Probe rechts einen hohen Bismut-Anteil ($x(\text{Bi}) = 43 \text{ At\%}$) aufweist. Es wurde bei Produkten mit hohen Bismutanteilen eine stärkere Plättchenbildung beobachtet.

Aus Probe BAI-3, mit einem durchschnittlichen Stoffmengenanteil an Bismut von 15,5 At%, wurde ein Grünkörper durch unaxiales Verpressen des Pulvers erstellt. Der Grünkörper wurde für 12 h bei 800 °C an der Luft getempert und anschließend mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Auch hier konnten sphärische Partikel und größere verwachsene Strukturen mit erkennbaren Kristallflächen gefunden werden. Durch eine EDX-Analyse mehrerer Stellen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den sphärischen Partikeln um sehr aluminiumreiche Gebiete handelt, während die plättchenförmigen Strukturen nahezu dem stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ entsprechen (s. Tabelle 6-6 und Abbildung 6-14). Als einzige kristalline Struktur konnte in dem Pulverdiffraktogramm $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ identifiziert werden. Die Veränderung der Morphologie scheint daher mit der Umwandlung von den binären Oxiden zum ternären Oxid einher zu gehen. Durch die hohe Schmelztemperatur von Aluminiumoxid ($T_{\text{mp}} = 2054 \text{ °C}$ [111]) kommt es in aluminiumreichen Gebieten bis 900 °C zu keiner erkennbaren Aggregation der Partikel.

Tabelle 6-6: Verhältnis zwischen $x(\text{Al})$ und $x(\text{Bi})$ im EDX-Mapping der bei 800 °C für 2 h unter Luft getemperten Tablette von BAI-03 (s. Abbildung 6-14).

EDX-Stelle	$x(\text{Bi}) / \text{At}\%$	$x(\text{Al}) / \text{At}\%$	$x(\text{Bi}) / x(\text{Al})$
Gesamter Ausschnitt	15,5	85,5	1 / 5,5
Stelle 01 (Kristall)	25,2	75,8	1 / 3,0
Stelle 02 (sphärisch)	11,6	88,4	1 / 7,6
Stelle 03 (sphärisch)	8,9	91,1	1 / 10,2
Stelle 04 (Kristall)	22,4	77,6	1 / 3,5
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (ideal)	33,3	66,6	1 / 2

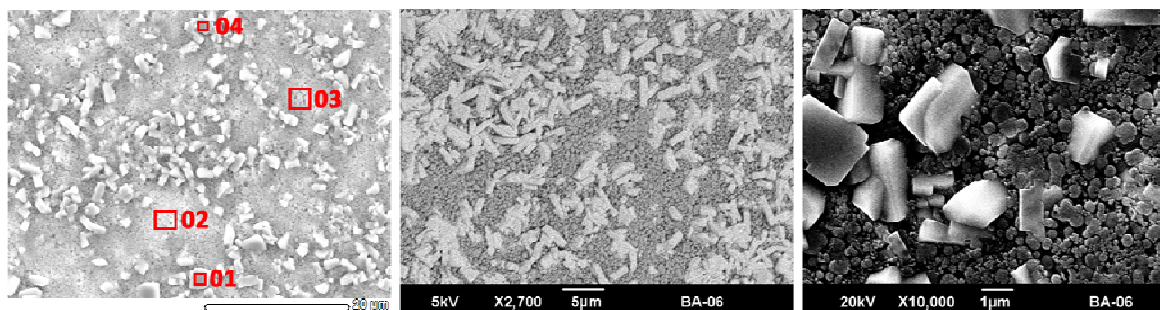


Abbildung 6-14: REM-Aufnahmen eines getemperten Presslings der Probe BAI-03 bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Aufnahme links zeigt die mithilfe der EDX-Spektroskopie analysierten Bereiche.

Neben der Morphologie der Partikel ist auch die Veränderung der Kristallstruktur von besonderem Interesse. Durch Tempern dieser Gemenge an Luft oder Argon konnten schon nach 2 h bei Temperaturen von 600 °C erste schwache Reflexe von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ erhalten werden (s. Abbildung 6-15).

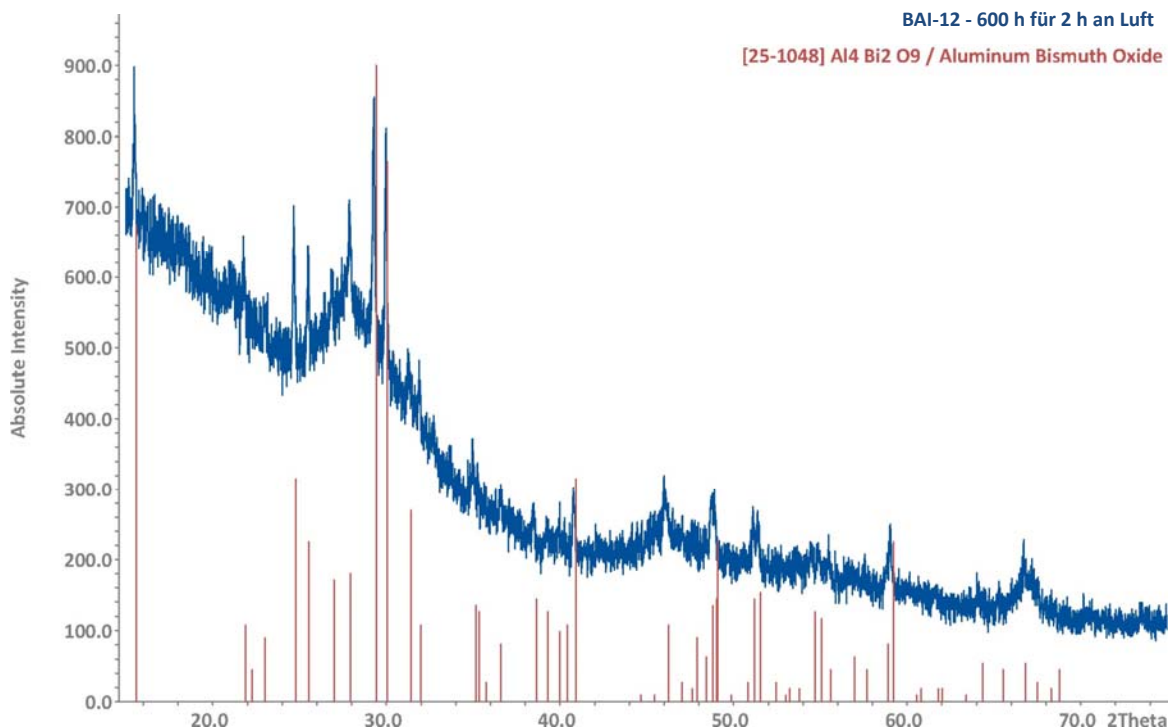


Abbildung 6-15: Das Pulverdiffraktogramm der Probe BAI-12 zeigt nach Tempern bei 600 °C für 2 h an der Luft erste Reflexe von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$.

Je nach Verhältnis der Kationen wurden unterschiedlich farbige Produkte nach dem Tempern erhalten. Bismutreiche Produkte ($x(\text{Bi}) > 33 \text{ At\%}$) sind gelblich, wohin gegen bei niedrigen Bismutgehalten rein weiße Pulver erhalten werden. Die Gelbfärbung ist durch einen Überschuss an Bismut(III)-oxid zu erklären, welches eine gelbliche Farbe zeigt und sich durch das Behandeln mit 0,1 M Salzsäure entfernen lässt. Bei Produkten mit hohen Aluminium-Stoffmengenanteilen wurde neben $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ bei Temperaturen oberhalb von 800 °C eine weitere kristalline Phase erhalten. Diese konnte jedoch nicht isoliert werden und ließ sich aus diesem Grunde nicht identifizieren.

In Abbildung 6-16 sind die röntgenographischen Ergebnisse der Probe BAI-12 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Probe wurde dazu bei den jeweiligen Temperaturen für 2 h an der Luft getempert.

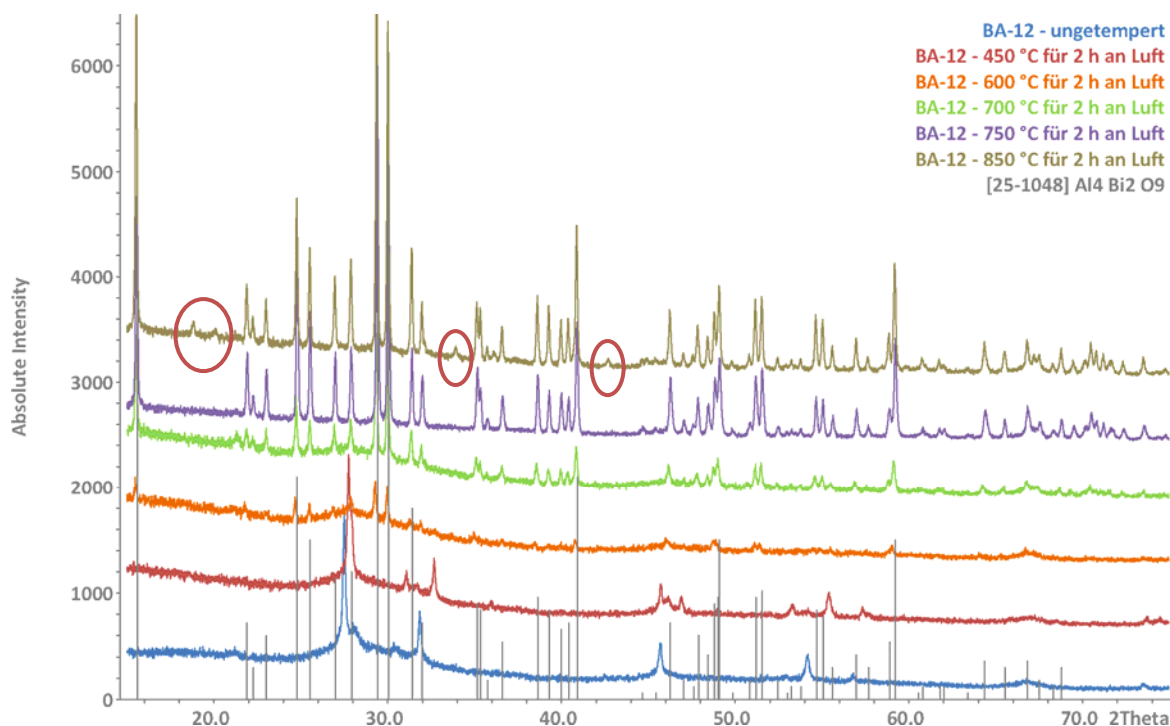


Abbildung 6-16: Die Röntgendiffraktogramme der Probe BAI-12 bei steigenden Temperaturen zeigen ab 600 °C schwache Reflexe von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$. Mit Erhöhung der Temperatur wird die Intensität der Reflexe verstärkt. Bei 850 °C bildet sich eine weitere nicht identifizierbare Phase.

6.1.7 Verwendung von metallorganischen Vorläuferverbindungen

Die Abscheidung von kristallinem $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ war mithilfe der halogenhaltigen Vorläuferverbindungen unter den gewählten Bedingungen aus der Gasphase nicht möglich. Deshalb wurde versucht, $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ durch Umsetzung der gasförmigen kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen mit Sauerstoff zu synthetisieren. Dieses erscheint deutlich erfolgsversprechender, da besonders die stabilen Oxidhalogenide des Bismuts die Darstellung der Oxide erschwert haben. Genau diese können jedoch in einem halogenfreien Reaktionssystem nicht mehr entstehen. Als Aluminiumprecursor wurde Aluminiumacetylacetonat verwendet. Die in der chemischen Gasphasenabscheidung häufig verwendeten β -Diketonverbindungen können bei Bismut nicht genutzt werden. Bismutacetylacetonat zersetzt sich schon vor der Verdampfung, auch der sterisch anspruchsvollere TMHD-Ligand stabilisiert Bismut nicht genügend, um einen ausreichenden Dampfdruck vor der Zersetzung zu ermöglichen [185]. Jedoch zeigen die Triaryl-Bismutane sehr hohe thermische Stabilitäten und lassen sich bei Temperaturen von bis zu 260 °C verdampfen [186]. Daher wurde (*o*-Tolyl)₃bismutan als Precursor für Bismut verwendet. Die überführten Stoffmengen beider Precursoren wurden bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt (s.

Anhang).

Aufbau und Durchführung

Es konnte der identische Aufbau wie bei der Verwendung der Metallchloride genutzt werden (s. Abbildung 6-3). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-7 zusammengefasst. Hierbei sind nicht nur die Bedingungen der $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ -Synthese, sondern auch die Synthesebedingungen von reinem Bismutoxid aufgeführt. Die Durchführung entsprach dem oben genannten Procedere der Umsetzung der Metallchloride mit Sauerstoff. Hierbei wurden anstelle der Chloride die kohlenwasserstoffhaltigen Vorläufer verwendet. In einem weiteren Versuch wurde überprüft, ob mithilfe des verwendeten Bismut-Precursors auch noch weitere ternäre Bismutmetalloxide (Metall: Y, La, Yb und weitere) dargestellt werden können. Dazu wurde die Synthese von kubischen YSB mit einer Zusammensetzung von Y_3BO_6 untersucht. Als Yttriumprecursor wurde $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ eingesetzt, welches unter Schutzgas nahezu rückstandsfrei verdampft werden kann [187,188]. Die Synthese BiMO (M = Al) erfolgte aufgrund der hohen benötigten Temperaturen im Gero-Ofen, während die weiteren Synthesen im 2-Zonen Ofen durchgeführt wurden.

Tabelle 6-7: Variable Parameter der Darstellung von reinem Bismut(III)-oxid, $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ und mit Yttrium stabilisiertem Bismutoxid aus $\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ und Sauerstoff.

Versuch	Volumenstrom $\text{Ar}(\text{Bi})/\text{Ar}(\text{Al}/\text{Y})/\text{O}_2 /$ $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\tau_{\text{RT}} / \text{s}$	$\vartheta_{\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Al}}^{x1}$ bzw. $\vartheta_{\text{Y}}^{x2}$ $/ ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{R}} / ^\circ\text{C}$
B-01*	8/8/16	27,6	260	-	800
B-02*	10/10/20	22,1	260	-	800
B-03*	8/8/16	27,6	260	-	600
B-04**	50/50/100	2,3	260	-	800
BA-01***	16/16/32	22,5	260	220^{x1}	1100
BA-02***	8/8/16	45,1	260	220^{x1}	1100
BY-01**	50/50/100	2,3	260	190^{x2}	800

*Werkstatt-Ofen mit 25 mm Quarzrohr; **Werkstatt-Ofen mit 9 mm Quarzrohr; ***Gero-Ofen mit 27 mm Korundrohr; $x^1\text{Al}(\text{acac})_3$; $x^2\text{Y}(\text{tmhd})_3$

6.1.8 Charakterisierung der Produkte

Die Synthesen von Bismut(III)-oxid ergaben jeweils ein hellgelbes Produkt mit einer einzigen kristallinen Phase, dem β -Bismutoxid. Ein insofern überraschendes Ergebnis, da bei Raumtemperatur ausschließlich die α -Phase stabil vorliegt. Laut SHUK et al. bildet sich beim abkühlen von δ -Bismutoxid auf Temperaturen unterhalb von 1002 K zunächst eine der

metastabilen Phasen (β bzw. γ). Bei weiterem Abkühlen auf Raumtemperatur wandeln sich diese metastabilen Phasen in α -Bismut(III)-oxid um [165]. Kommerziell erworbenes nanokristallines Bismut(III)-oxid von Sigma-Aldrich zeigt ebenso die Reflexe der metastabilen β -Phase. Die geringe Partikelgröße könnte durch die erhöhte Oberflächenenergie zu einer Stabilisierung der metastabilen Phase beitragen. Dieses Verhalten wurde schon bei Zirkonium(IV)-oxid-Nanopartikeln beobachtet, die einen Anteil der metastabilen tetragonalen Phase enthalten [113]. Die Betrachtung der REM-Aufnahmen zeigt Partikel mit einem kugelförmigen Habitus und leichter Oberflächenstruktur (s. Abbildung 6-17). Zusätzlich zeigen die Partikel auffällig geringe Wechselwirkungen und bilden nur sehr lockere Agglomerate, was nicht dem typischen Verhalten von Produkten einer chemischen Gasphasensynthese entspricht. Bisher wurden überwiegend kettenförmig agglomerierte Partikel beobachtet.

Durch Verkürzung der Verweilzeit konnte die Partikelgröße signifikant verkleinert werden. Die verkürzte Verweilzeit führte zusätzlich zu einer schmaleren Größenverteilung der Bismut(III)-oxid-Nanopartikel. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6-17 gezeigt.

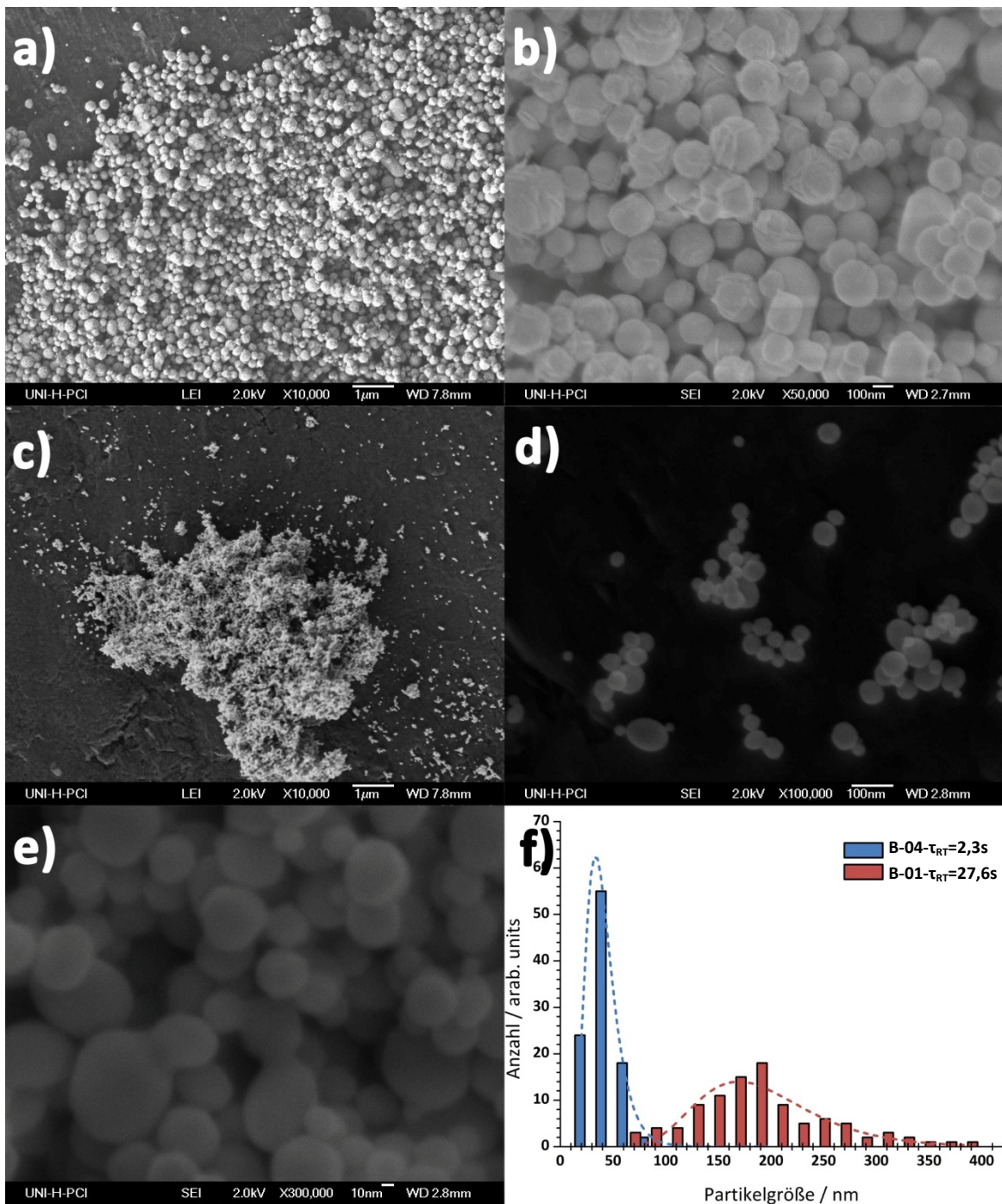


Abbildung 6-17: REM-Aufnahmen der Proben B-01 (a-b) und B-04 (c-e) bei verschiedenen Vergrößerungen. In f) ist die Größenverteilung der beiden Proben gezeigt, die durch die veränderte Verweilzeit stark beeinflusst wird.

Die Morphologie der Partikel bleibt hierbei unverändert, es ist jedoch keine Oberflächenstruktur mehr zu erkennen. Die mittlere Partikelgröße wurde aus den REM-Aufnahmen auf ca. 40 nm bestimmt.

Als nächstes folgt die Charakterisierung von Bismutaluminiumoxid ($Al_4Bi_2O_9$) und YSB aus den kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen. Die Ergebnisse der energiedispersiven

Röntgenanalyse (EDX) entsprechen ungefähr dem Massenverlust der Vorläuferverbindungen aus den Keramikscheffchen und sind in Tabelle 6-8 abgebildet. Es wurden nur die Stoffmengenanteile der enthaltenen Kationen betrachtet, es gilt:

$$x(Al) + x(Bi) + x(Y) = 1 \cong 100 \text{ mol\%} \quad (6.7)$$

Die gewünschten Bismutgehalte von 33 At% bei $Al_4Bi_2O_9$ bzw. 75 At% bei YSB wurden in ausreichender Genauigkeit erhalten.

Tabelle 6-8: Vergleich des berechneten Precursor-Verbrauchs aus den Transportraten*, mit den Ergebnissen der EDX-Analysen.

Versuch	Berechneter Precursorverbrauch aus Transportversuchen* für Al/Bi/Y / mmol·h ⁻¹	x(Bi) aus Precursorverbrauch / At%	x(Bi) aus EDX-Analyse / At%
B-01	0/1,25/0	100	100
B-02	0/1,25/0	100	100
B-03	0/1,25/0	100	100
B-04	0/1,25/0	100	100
BA-01	2,84/1,25/0	30,6	34,1
BA-02	2,84/1,25/0	30,6	31,2
BY-01	0/1,25/0,41	75,3	78,9

* s. Anhang

Die röntgenographischen Untersuchungen von Probe BA-01 zeigten die Reflexe von $\gamma-Al_2O_3$, zusätzlich waren erste schwache Reflexe der Zielverbindung Bismutaluminiumoxid ($Al_4Bi_2O_9$) sichtbar. Durch Halbierung der Volumenströme, bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen, wurde ein Produkt mit den gewünschten Reflexen von $Al_4Bi_2O_9$ erhalten. Diese waren jedoch immer noch relativ schwach; aus diesem Grunde wurde die Probe für 2 Stunden bei 800 °C an der Luft getempert. Hierdurch konnte die ternäre Phase kristallin erhalten werden. Die in Abbildung 6-19 gezeigten REM-Aufnahmen der Probe BA-02 zeigen stark verwachsene Partikel, wobei noch wenige Primärpartikel im Bereich von unter 100 nm zu erkennen sind.

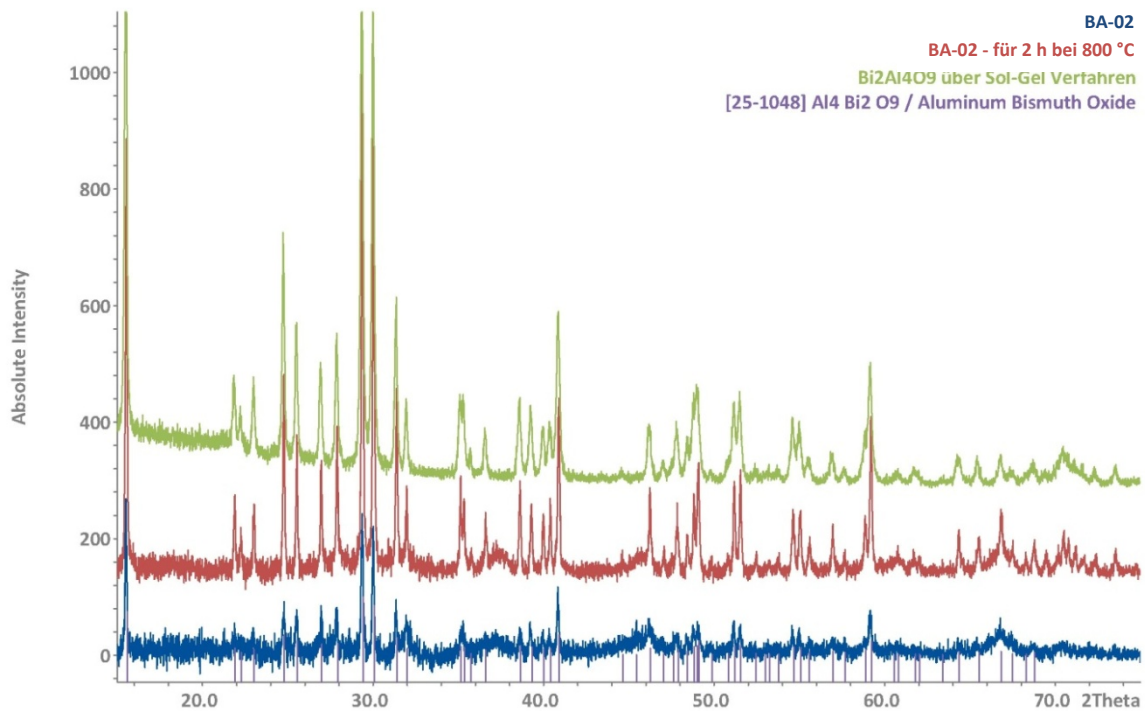


Abbildung 6-18: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ dargestellt im Sol-Gel-Verfahren nach der Glycin-Methode (grün) [176], von Probe BA-02 (blau) und BA-02 bei 800 °C getempert (rot).

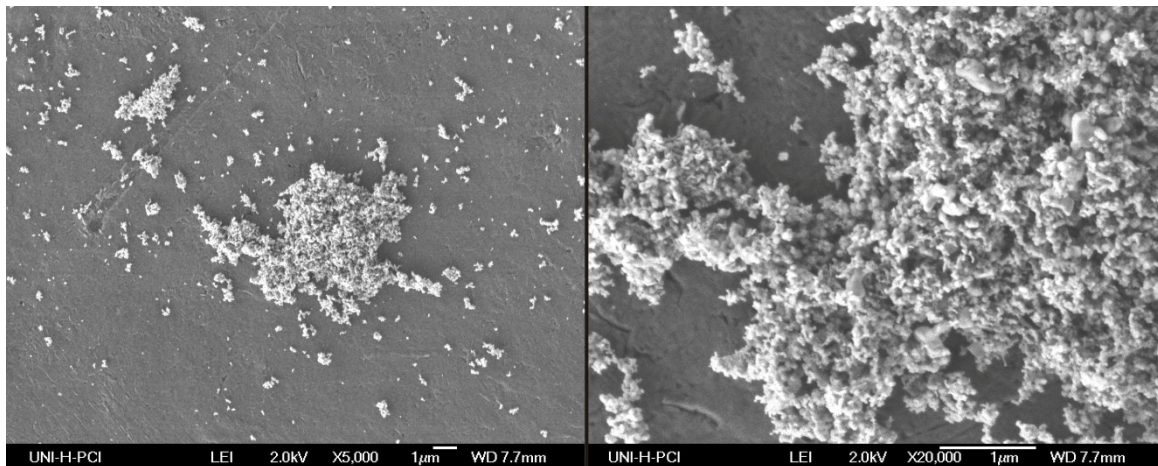


Abbildung 6-19: REM-Aufnahmen der Probe BA-02 bei 5000-facher (links) bzw. 20000-facher Vergrößerung (rechts).

Die EDX-Analyse der Probe BY-01 ergab einen Bismutanteil von ca. 79 At% zu 21 At% Aluminium, dieses entspricht ungefähr den gewünschten 75 At% und stimmt mit den berechneten Massenverlusten überein (s. Tabelle 6-8). Die röntgenographische Charakterisierung der Probe aus Versuch BY-01 ergab ausschließlich die gewünschte kubische Phase von Bi_3YO_6 (s. Abb. Abbildung 6-20), welches auch als δ -YSB bezeichnet wird. Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3$ ohne $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ mit Sauerstoff führt bei gleichen Bedingungen zur Bildung von tetragonalem β -Bismutoxid. Durch das Zufügen von Yttriumionen zu Bismut(III)-oxid

wird folglich die kubische Phase stabilisiert und es entsteht δ -YSB, während sich ohne Yttriumprecursor tetragonales β -Bismutoxid bildet.

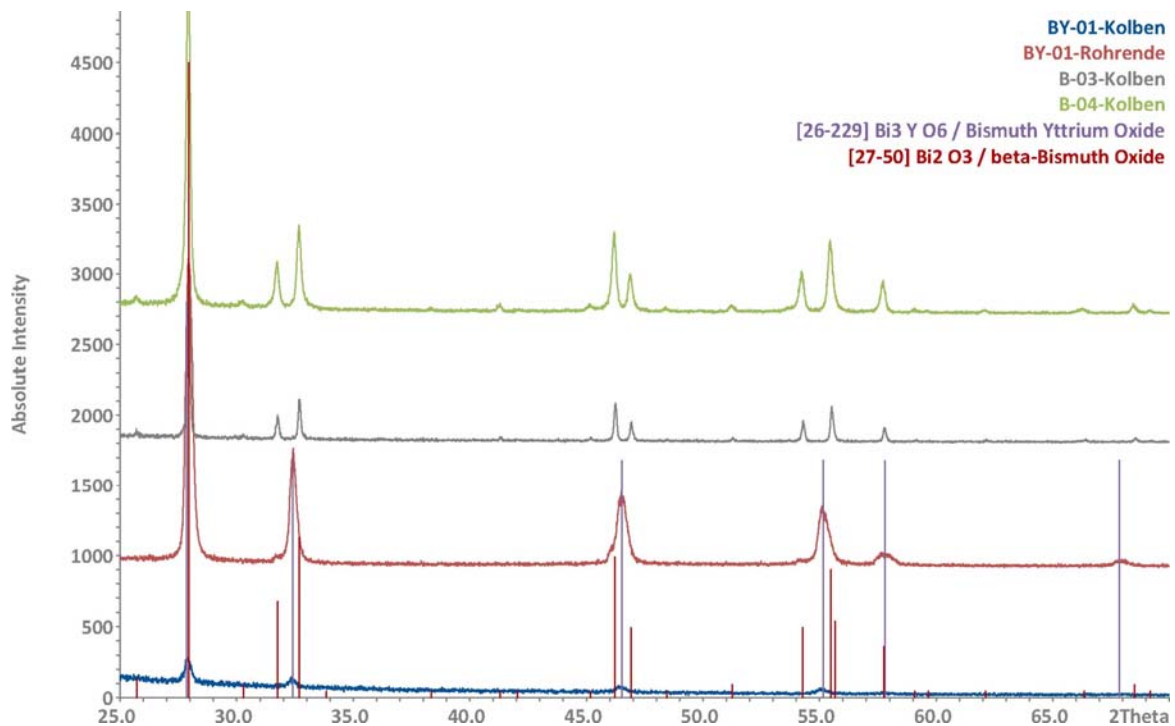


Abbildung 6-20: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Syntheseprodukte von reinem Bismut(III)-oxid und mit Yttrium dotiertem Bismut(III)-oxid.

Die REM-Aufnahmen zeigen nahezu sphärische Primärpartikel, die zu Ketten aggregiert sind, wobei die noch erkennbaren Primärpartikel einen Durchmesser von unter 50 nm besitzen. Bei den Verwachsungen handelt es sich jedoch eindeutig um Aggregate und nicht um Agglomerate (s. Abbildung 6-21). Trotz gleicher Versuchsbedingungen, wie bei der Darstellung von undotiertem Bismutoxid in Versuch B-04, wurden durch die Zugabe von $Y(\text{tmhd})_3$ aggregierte Partikel erhalten. Die Ursache hierfür könnte in einem veränderten Sinterverhalten der Partikel durch die Zugabe von Yttriumionen begründet sein [189]. Der Schmelzpunkt von Bi_2O_3 mit 20 At% Y_2O_3 sollte jedoch mit ca. 1000 °C laut MEEHAN et al. oberhalb der Schmelztemperatur von undotiertem Bismutoxid (825 °C [190]) liegen.

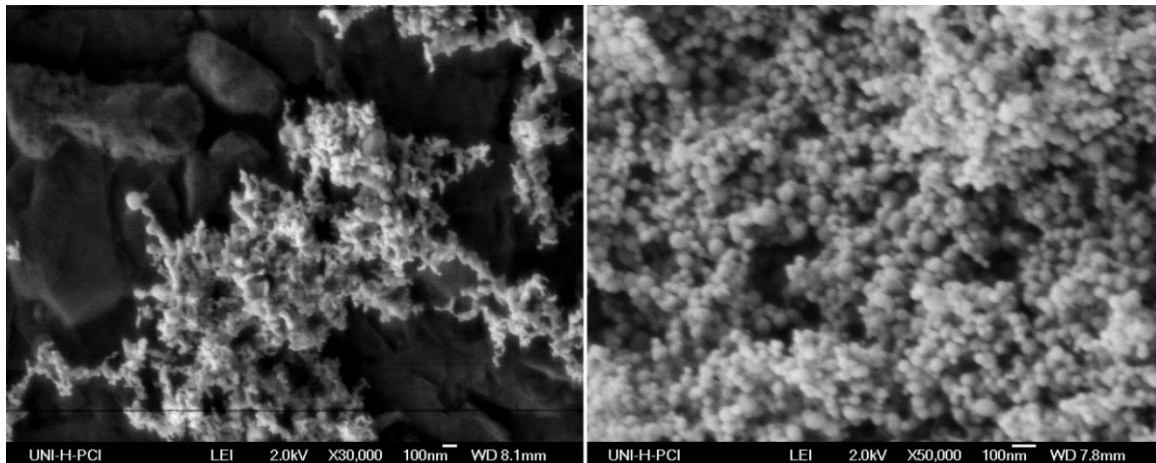


Abbildung 6-21: REM-Aufnahmen der Proben BY-01 (links) und B-04 (rechts). Die Zugabe von ca. 21 At% Yttrium in BY-01 führt zu einer starken Aggregation der Partikel.

6.2 Kurzzusammenfassung - Al/Bi/O

Die Darstellung von kristallinem $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ konnte durch Reaktion von Bismuttrihalogenid und Aluminiumtrihalogenid mit Sauerstoff nicht aus der Gasphase realisiert werden. Erst zusätzliches Calcinieren der gebildeten Rohprodukte führte zu dem gewünschten Produkt. Das thermische Verhalten der Produkte wurde ausgiebig untersucht und es konnte festgestellt werden, dass bei Temperaturen oberhalb von 600 °C und zwei Stunden Calcination erste Reflexe des ternären Oxids detektiert werden können. Ab 700 °C kann ein gut kristallines Produkt erhalten werden. Höhere Temperaturen führten zu einer plättchenförmigen Morphologie, die mithilfe eines EDX-Mappings eindeutig dem ternären Oxid zugeordnet werden konnte. Bei Proben mit hohem Aluminiumanteil ($x(\text{Al}) \gg 66 \text{ At\%}$) blieben die sphärischen Partikel überwiegend erhalten.

Die Umsetzung von $\text{BiCl}_{3(\text{g})}$ und $\text{AlCl}_{3(\text{g})}$ mit Sauerstoff führte nicht zu $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$, sondern zur Bildung eines Stoffgemisches aus Bismutoxidchlorid und amorphen Aluminium(III)-oxid. Durch Reaktion von gasförmigen BiCl_3 und gasförmigen AlCl_3 mit Sauerstoff konnte das Wachstum und die Morphologie der erzeugten Aluminium(III)-oxid-Partikel beeinflusst werden. Durch anschließendes Waschen der gebildeten Partikel mit konzentrierter Salzsäure konnte das Bismutoxidchlorid vollständig entfernt werden. Die erhaltenen Aluminium(III)-oxid-Partikel zeigten eine ungewöhnliche kantige Oberflächenmorphologie. Die Anwendung von BiOCl als Templat einer Gasphasenreaktion ist bisher nicht bekannt und könnte möglicherweise auch auf andere Stoffsysteme übertragen werden.

Die Darstellung von undotiertem Bismut(III)-oxid mithilfe des metallorganischen Precursors $\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3$ aus der Gasphase führte bei niedrigen Volumenströmen zu sphärischen Primärpartikeln mit Partikelgrößen zwischen 39 und 185 nm. Die Partikel zeigten eine auffallend

geringe Neigung zur Agglomeration. Wie erwartet, führte eine verkürzte Verweilzeit im Reaktor zu Partikeln mit geringem Partikeldurchmesser und einer engen Größenverteilung. Durch Reduzierung der Verweilzeit konnten Bismut(III)-oxid-Partikel mit mittleren Partikelgrößen von ca. 40 nm erhalten werden. Es wurde ausschließlich bei Raumtemperatur metastabiles β -Bismutoxid erhalten.

Durch Reaktion von gasförmigen Bi(o-tolyl)_3 und Al(acac)_3 -Dampf mit Sauerstoff war die Synthese von kristallinem $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ möglich. Die Darstellung benötigte jedoch lange Verweilzeiten von $\tau_{\text{RT}} \geq 45 \text{ s}$ in der Reaktionszone und hohe Reaktionstemperaturen von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Dadurch kam es zur Aggregation der gebildeten Partikel. Dennoch konnten Produkte mit spezifischen Oberflächen von ca. $40 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Reaktion zum ternären Oxid relativ langsam verläuft. Gegebenenfalls kommt es primär zur Bildung der binären Oxide (Al_2O_3 und Bi_2O_3), die in einem zweiten Schritt zu $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ reagieren.

Durch die Reaktion von gasförmigen Y(tmhd)_3 und Bi(o-tolyl)_3 -Dampf mit Sauerstoff konnte das ternäre kubische Oxid Bi_3YO_6 (YSB) phasenrein erhalten werden. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von reinem Bismutoxid (Versuch B-04) wurde eine starke Aggregation der YSB-Partikel beobachtet.

7 Partikelsynthese im System Al/I/O

Bei der Darstellung von Aluminium(III)-oxid aus gasförmigen AlI_3 und Sauerstoff wurde festgestellt, dass ein Teil des verwendeten Iods in den Produkten verblieb. Dieses wurde optisch durch eine lila Farbänderung des eigentlich weißen Aluminiumoxids beobachtet. Dabei verblieb die Farbänderung beim Erhitzen bis weit über die Siedepunkte von Aluminium(III)-iodid und Iod ($\text{Sdp}_{\text{-AlI}_3}$: 374 °C; $\text{Sdp}_{\text{-I}_2}$: 184,3 °C [111]) erhalten. Selbst nach starkem Erhitzen der Partikel auf 1500 °C für zwei Stunden an der Luft blieb das Pulver lila gefärbt. Die Einlagerung von Iod bzw. Iodionen in Aluminium(III)-oxid ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden und wurde deshalb näher untersucht.

Um zu prüfen, inwieweit der Iod-Gehalt der Produkte über die Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann, wurden die Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit variiert. Für die Synthese wurde der in Kapitel 5.1.1 für die Synthese von undotiertem Zinkoxid gezeigte Aufbau verwendet (s. Abbildung 5-1). Anstelle des Zink-Precursors wurde jedoch Aluminium(III)-iodid verwendet. Um einen stärkeren Einfluss auf die Verweilzeit zu ermöglichen, wurden zwei verschiedene Reaktionsrohrdurchmesser (0,9 cm und 2,1 cm) verwendet.

7.1 Durchgeführte Synthesen im System Al/I/O

Die Durchführung entspricht dem üblichen Procedere der chemischen Gasphasensynthese. Zunächst wurde der Reaktor in drei Schritten auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Gleichzeitig wurden auch der Precursor-Ofen und das Heizband in Betrieb genommen, wobei ein Thermoelement in den Precursor-Ofen eingebracht wurde, um die Temperatur innerhalb des Ofens bestimmen zu können. Während der Aufheizphase wurden die Volumenströme für Argon und Sauerstoff an den Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt. Die Apparatur wurde für mindestens eine Stunde gespült. Sobald eine Temperaturkonstanz aller Thermofühler erreicht wurde, konnte das Thermoelement im Precursor-Ofen entfernt werden. Anschließend wurde für weitere 15 min gespült, um die Kontamination durch Feuchtigkeit und Sauerstoff gering zu halten. Im Folgenden wurden ca. 10 g (24,5 mmol) Aluminium(III)-iodid in ein ausgeheiztes Keramikschildchen eingewogen und möglichst schnell in den Precursor-Ofen platziert, um die Zersetzung des Precursors durch Luftfeuchtigkeit möglichst gering zu halten.

Um den Dampfdruck des Aluminium(III)-iodids nach erfolgter Reaktion möglichst schnell zu reduzieren, wurden zunächst das Heizband und der Precursor-Ofen nach der gewünschten Reaktionszeit abgeschaltet. Weiterhin wurden der Reaktionsofen und der

Sauerstoffvolumenstrom nach einer Stunde abgeschaltet. Da die Hauptmenge des überschüssigen Iods aus dem Produkt entfernt werden sollte, wurde über Nacht, bei niedrigen Volumenströmen, Argon über das Produkt geleitet.

Am folgenden Versuchstag war kein kristallines Iod mehr sichtbar und die Apparatur konnte gefahrlos geöffnet werden um das Produkt zu bergen. Das Produkt wurde anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen (200 °C bis 800 °C) ausgeheizt um restliches, lediglich adsorbiertes Iod zu entfernen.

7.1.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Synthese wurde in dieser Reaktionsreihe bei variabler Temperatur und ansonsten konstanten Bedingungen durchgeführt. Die hierzu gewählten Parameter sind in den Tabelle 7-1 bzw. Tabelle 7-2 zu finden. Die Temperatur wurde zwischen 500 °C und 1000 °C variiert, um das Reaktionssystem in einem möglichst breiten Bereich zu beobachten. Hierzu wurde ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser \varnothing von 2,1 cm und einer Länge l von 50 cm verwendet.

Tabelle 7-1: Konstante Parameter bei für die Darstellung von mit Iod dotiertem Aluminium(III)-oxid

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Precursors	310 °C
Al ₃ -Dampfdruck	200 mbar
Eingesetzte Masse m _{AlI₃}	10 g
Verbrauch Δm_{AlI_3}	≈ 3,9 g
Temperatur des Reaktors	500-1000 °C
Argon-Volumenstrom	20 l/h
O ₂ -Volumenstrom	40 l/h
Gesamtvolumenstrom	60 l/h
O ₂ -Anteil	66,6 %
Temperatur des Heizbands	330 °C / V
Reaktionszeit	1 h
Reaktionsofen	Werkstatt
Material des Reaktionsrohrs	Quarz

Tabelle 7-2: Variable Parameter für die Synthese von mit Iod dotiertem Aluminium(III)-oxid

Versuch	$\dot{V}_{Ar} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{V}_{O_2} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	Durchmesser Reaktionsrohr \varnothing / mm	$\tau_{RT}/\tau_{\vartheta} / \text{s}$
Al-01	20	40	500	25	14,1/5,0
Al-02	20	40	800	25	14,1/3,6
Al-03	20	40	900	25	14,1/3,3
Al-04	20	40	1000	25	14,1/3,0
Al-05	10	20	800	25	28,3/7,2
Al-06	5	10	800	25	56,5/14,4
Al-07	100	100	800	9	2,2/0,14
Al-08	200	200	800	9	1,1/0,07
Al-09	200	200	1050	9	1,1/0,06

7.1.2 Charakterisierung der Produkte

Es wurden bei allen Produkten aus der Versuchsreihe sphärische, zu Ketten agglomerierte Partikel erhalten. Die Temperatur hat nur geringen Einfluss auf die Partikelgröße der gebildeten Produkte. Zusätzlich ist keine Aggregation oder sonstige Änderung der Partikelmorphologie bei den gewählten Bedingungen zu beobachten. Eine Ausnahme bilden die Produkte aus Versuch Al-01 (500 °C), bei dem eine Oberflächenstruktur auf den ansonsten glatten Partikeln zu beobachten ist (s. Abbildung 7-1). In Tabelle 7-3 sind die ermittelten Eigenschaften der Produkte zusammengefasst.

Tabelle 7-3: Zusammenfassung der ermittelten Produkteigenschaften der Al-Synthesen.

Versuch	$\dot{V}_{Gesamt} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	Durchmesser Reaktionsrohr \varnothing / mm	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$x(\text{I})^* / \text{Gew.}\%$	BET- Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Al-01	60	25	500	12,3	-
Al-02	60	25	800	6,8	23,1
Al-03	60	25	900	6,2	-
Al-04	60	25	1000	5,1	-
Al-05	30	25	800	6,5	19,1
Al-06	15	25	800	6,4	15,4
Al-07	200	9	800	11	43,6
Al-08	400	9	800	7,6	86,8
Al-09	400	9	1050	7,3	83,2

*aus EDX-Analyse

Die Stoffmengenanteile an Aluminium und Iod wurden mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Es wurden nur die Stoffmengenanteile von Aluminium und Iod betrachtet, es gilt:

$$x(\text{Al}) + x(\text{I}) = 1 \triangleq 100 \text{ At}\% \quad (7.1)$$

Für den Nachweis der Iod-Gehalte wurden alle Proben vorher für jeweils 2 h bei 350 °C an der Luft ausgeheizt, um lediglich adsorbiertes Iod zu entfernen. Im Gegensatz zur Partikelgröße und -morphologie ist der Iod-Gehalt der gebildeten Produkte temperaturabhängig. Der Iod-Gehalt nahm bei niedrigeren Synthesetemperaturen zu. Dadurch ließ sich der Iod-Gehalt zwischen 5 Gew.% und 12 Gew.% variieren (s. Abbildung 7-2). Diesem Trend folgend müßten noch höhere Synthesetemperaturen, den Iod-Gehalt weiter verringern.

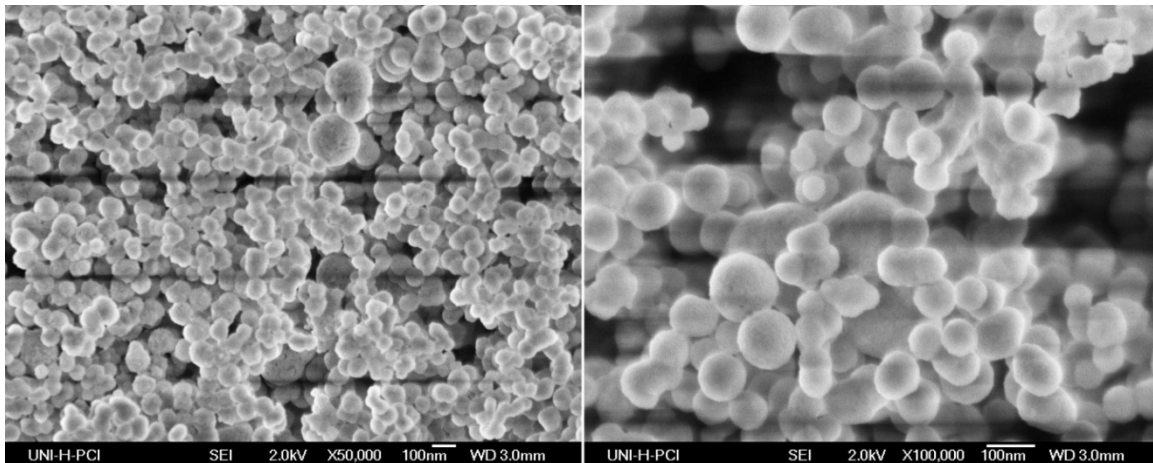


Abbildung 7-1: REM-Aufnahmen der Probe Al-01 mit einer leicht porösen Oberflächenstruktur.

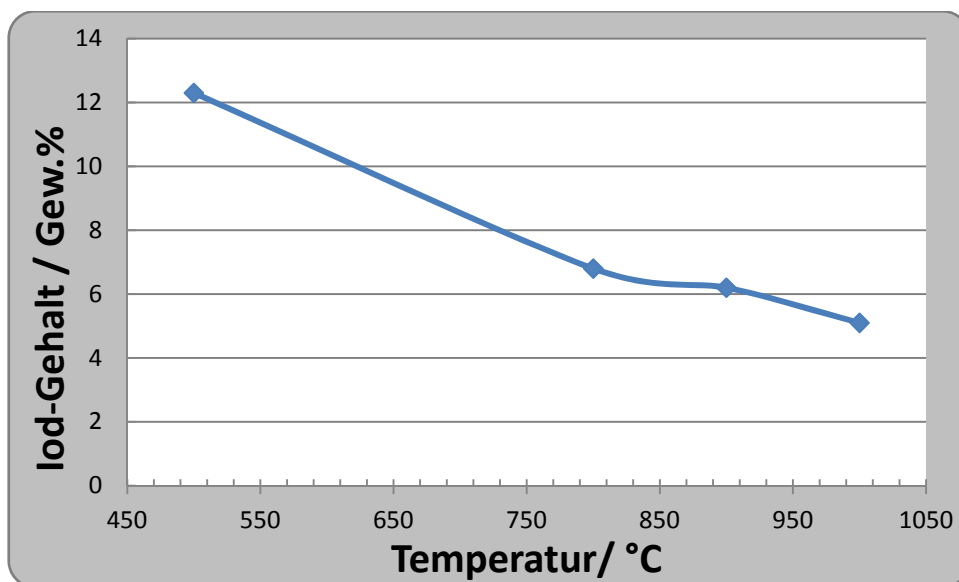


Abbildung 7-2: Abhängigkeit des Iod-Gehalts der bei 350 °C ausgeheizten Al_2O_3 -I-Pulver von der Synthesetemperatur. Es zeigt sich ein abfallender Verlauf des Iod-Gehalts bei steigenden Reaktionstemperaturen.

Die thermogravimetrische Untersuchung der Probe Al-05 ergab einen Gesamtmassenverlust von 18,17 %, wobei bis ca. 300 °C der Massenverlust durch Abgabe von adsorbiertem Iod und Wasser erzeugt wird. Anschließend wird vermutlich teilzersetzer Precursor zu Aluminiumoxid unter Abgabe von Iod umgesetzt, was durch einen schwachen exothermen Peak bei ungefähr 340 °C wiedergegeben wird. Im Anschluss gibt es einen stetigen Massenverlust bis 1500 °C, der vermutlich durch die Abgabe von Iod erzeugt wird. Die langsame und stetige Abgabe des Iods lässt sich aber bei den gegebenen Temperaturen und dem Kurvenverlauf nicht durch oberflächenadsorbiertes Halogen erklären. Die Oxidationsstufe und Art des Iodeinbaus konnte aus den Untersuchungen nicht zweifelsfrei ermittelt werden. Entweder ist der Iodanteil in Form von Iodionen in auf Gitter bzw. Zwischengitterplätzen eingebaut oder es liegt in Form elementaren Iods in Poren bzw. Kammern in den Nanopartikeln vor. Der breite endotherme

Peak bei über 1000 °C ist durch die Umwandlung von γ - zu α -Al₂O₃ zu erklären. Zusätzlich wurde die Probe im Massenspektrometer untersucht, wobei bis 450 °C im Ultrahoch-Vakuum ($\approx 6 \times 10^{-7}$ Torr) im Bereich zwischen 50-650 m/z ausschließlich I⁺ (127 m/z) und I₂⁺ (254 m/z) vorgefunden wurden, wodurch die getroffenen Annahmen unterstützt werden.

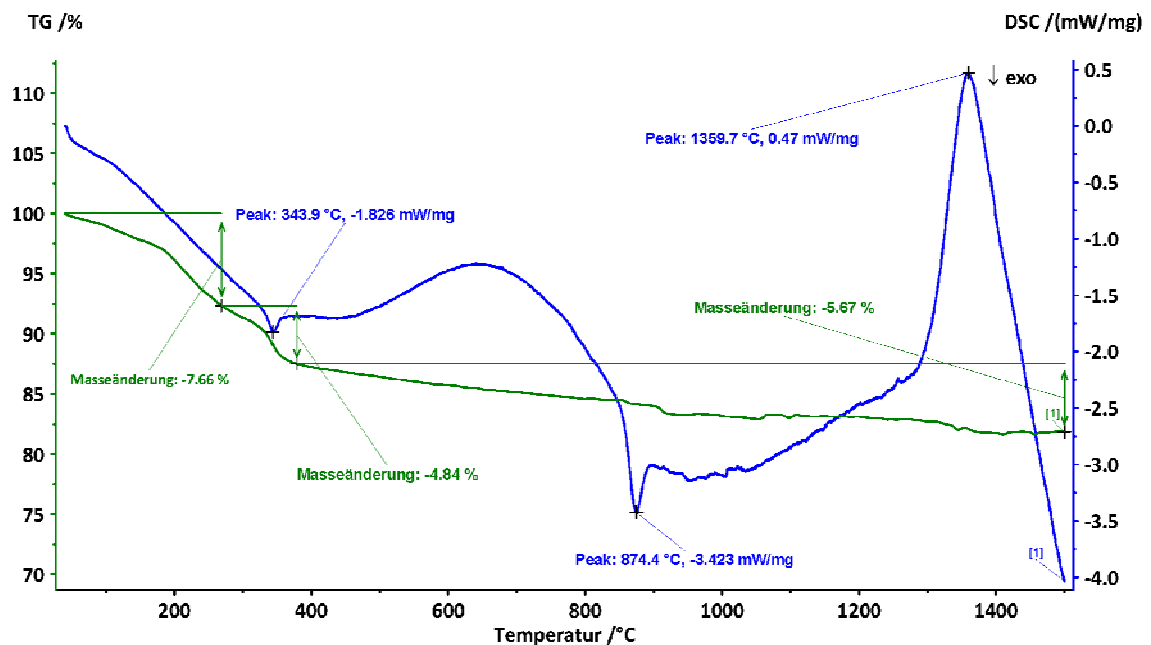


Abbildung 7-3: Thermogravimetrische Untersuchung von Al-05, bei einer Aufheizrate von 10 K/min unter Argon.

Die gebildeten Produkte sind bei den gewählten Verweilzeiten bis zu Synthesetemperaturen ϑ_R von 900 °C amorph und weisen erst ab 1000 °C die ersten Reflexe von γ -Aluminium(III)-oxid auf (s. Abbildung 7-4).

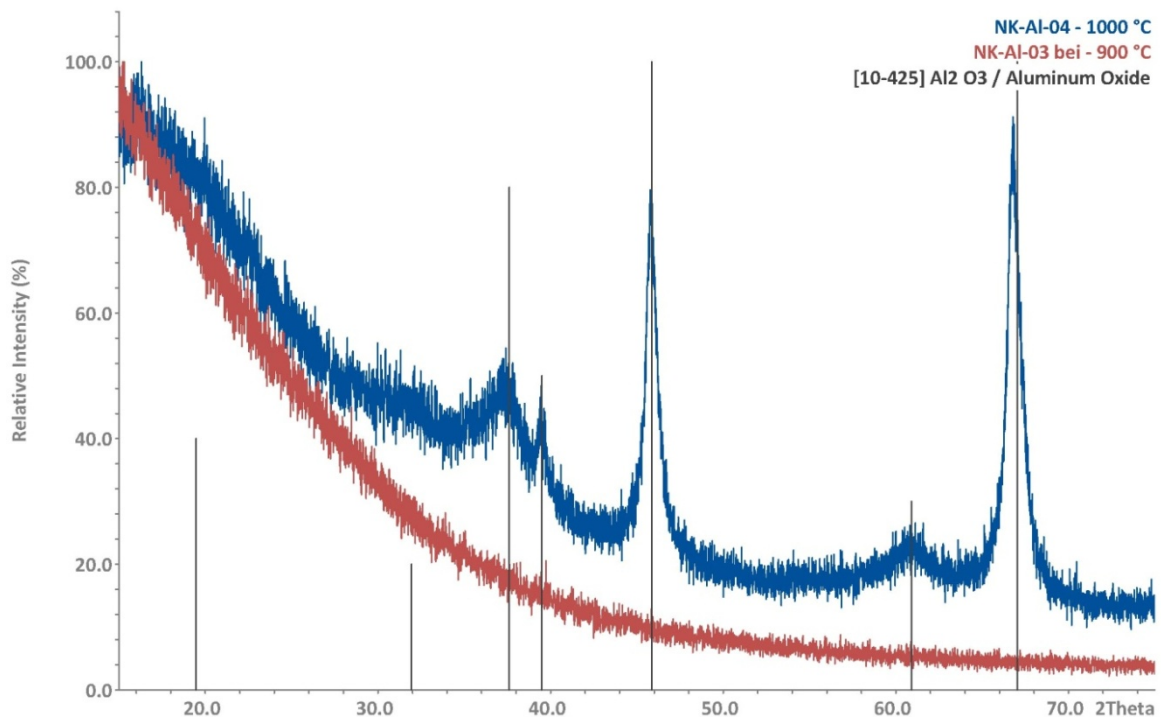


Abbildung 7-4: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Proben, die bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen Al-04 (1000 °C, blau) und Al-03 (900 °C, rot) dargestellt wurden.

Gleichwohl sind die gebildeten Produkte weder reaktiv noch hygroskopisch. Dieses sollte bei Al₃ jedoch beobachtet werden, welches bei Raumtemperatur rauchend mit Luftfeuchtigkeit reagiert.

7.1.3 Einfluss der Verweilzeit

Die Synthese wurde in dieser Versuchsreihe bei variablen Verweilzeiten und ansonsten konstanten Bedingungen durchgeführt. Die hierzu gewählten Parameter sind in den Tabelle 7-2 bzw. Tabelle 7-4 zu finden. Die Gesamtvolumenströme wurden zwischen 10 l/h und 400 l/h variiert, um das Stoffsystem in einem möglichst breiten Prozessbereich zu untersuchen. Die Verweilzeit wurde zusätzlich durch Variation des Reaktionsvolumens verändert. Hierzu wurden zwei verschiedene Quarzrohre verwendet. Das eine Quarzrohr hatte einen Innendurchmesser \varnothing von 2,1 cm bei einer Länge l von 50 cm und das andere Quarzrohr hatte einen Innendurchmesser \varnothing von 0,9 cm und ebenfalls eine Länge l von 50 cm. Durch Verwendung des schmalen Reaktionsrohres konnte das Reaktionsvolumen verkleinert werden und folglich die hydrodynamische Verweilzeit bei konstantem Volumenstrom drastisch verkürzt werden.

Tabelle 7-4: Zusammenfassung der konstanten Reaktionsparameter bei veränderlicher Verweilzeit.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Precursors	310 °C
All ₃ -Dampfdruck	200 mbar
Eingesetzte Masse m _{All₃}	10 g
Verbrauch Δm _{All₃}	≈ 3,9 g
Temperatur des Reaktors	800/1050 °C
Temperatur des Heizbands	330 °C / V
Reaktionszeit	1 h
Rohrdurchmesser	25/9 mm
Reaktionsofen	Werkstatt
Material Reaktionsrohr	Quarz

7.1.4 Charakterisierung der Produkte

Bei Variation der verwendeten Volumenströme und damit einhergehend die Veränderung der Verweilzeit, ergibt sich eine starke Änderung der Partikelgrößen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den weiteren untersuchten Stoffsystemen. Die ermittelten Eigenschaften der Partikel sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst und in Abbildung 7-5 ist die Verweilzeit der Partikel gegen die mittlere Partikelgröße aufgetragen. Auch hier stimmen die aus der BET-Oberfläche ermittelten Werte sehr gut mit denen aus den REM-Aufnahmen überein. Alle gebildeten Produkte sind bei den verwendeten Reaktionsparametern röntgenamorph.

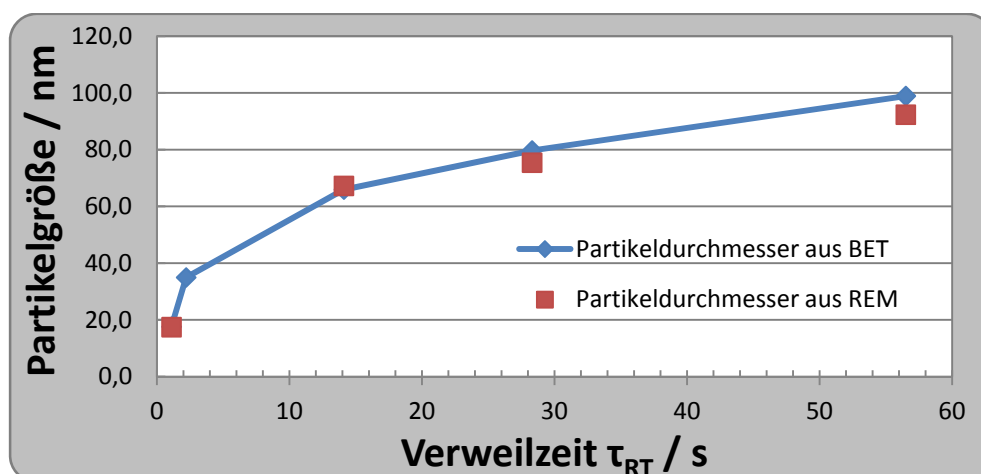


Abbildung 7-5: Auftragung der Partikelgröße gegen die Verweilzeit τ_{RT} .

Die Partikel unterscheiden sich zusätzlich in ihrer Färbung, welche bei niedrigen Volumenströmen lila ist und mit zunehmenden Volumenströmen ins gelbliche übergeht.

Zusätzlich zeigen die Proben AI-07, AI-08 und AI-09 einen Transparenz-Effekt, wenn sie zu dünnen Schichten gepresst werden. Dieser Effekt lässt sich bei nanoskaligem Al_2O_3 -Pulvern von Sigma-Aldrich ($d < 100 \text{ nm}$) nicht beobachten. Durch Tempern der gelblichen Proben bei $T > 800 \text{ °C}$ wird ein Farbumschlag auf lila beobachtet (s. Abbildung 7-6).

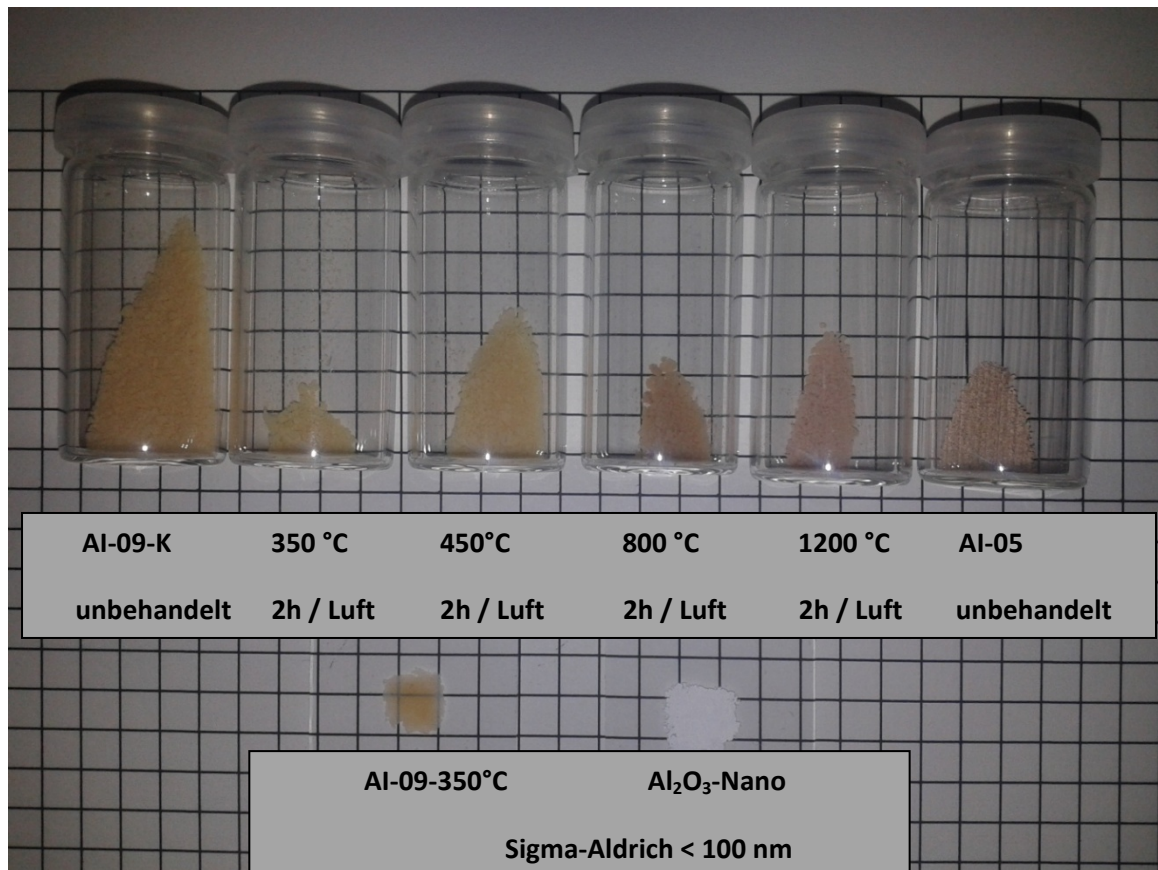


Abbildung 7-6: Fotos der Probe AI-09, die bei verschiedenen Temperaturen unter Luft getempert wurde. Die Proben sind bis 450 °C gelblich und werden ab Temperaturen von 800 °C lila, die Probe AI-05 ist auch unbehandelt lilafarben. Im Vergleich zu nanoskaligem Aluminiumoxid von Sigma-Aldrich ist die Probe AI-09-K-350 in dünnen Schichten relativ transparent und zeigt die unterliegenden schwarzen Linien.

Zusätzlich kommt es bei diesen Temperaturen zur Kristallisation der gebildeten amorphen Produkte. Der Farbumschlag von gelb nach lila lässt sich auch in den UV-VIS-Spektren der Probe AI-08 verfolgen. Als Referenz wurde undotiertes Aluminium(III)-oxid der Firma Sigma-Aldrich vermessen (s. Abbildung 7-7).

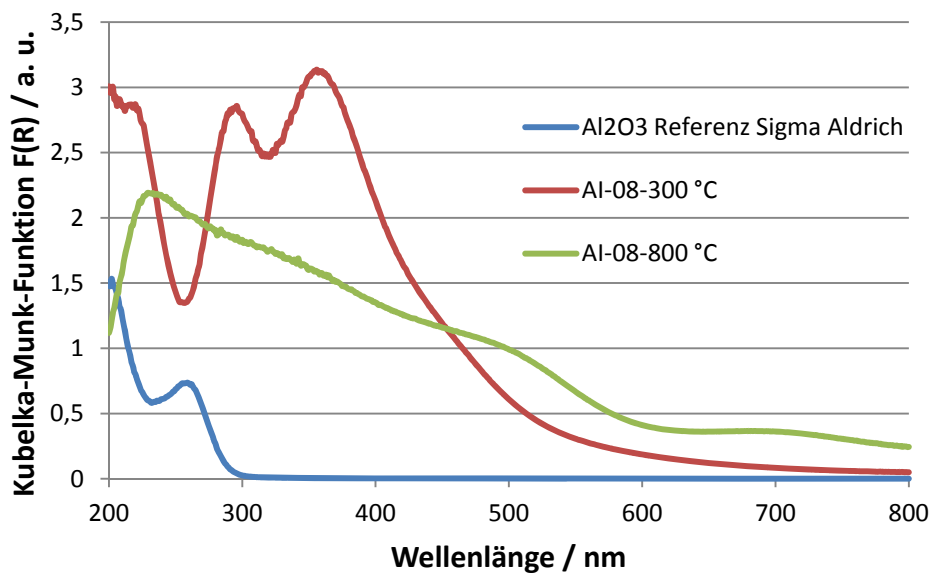


Abbildung 7-7: UV-VIS Spektren in diffuser Reflexion von Probe Al-08, die bei 300 °C bzw. 800 °C getempert wurde im Vergleich zu reinem Aluminiumoxid der Firma Sigma Aldrich.

Die Referenzprobe zeigt wie erwartet keine Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum des Lichts, sodass diese Probe weiß erscheint. Die bei 300 °C getemperte Probe zeigt zwei breite Banden mit ihren Maxima bei 300 nm bzw. 390 nm, die bis ca. 600 nm auslaufen. Die bei 800 °C getemperte Probe weist eine sehr breite Bande im gesamten Bereich von 200 nm bis 800 nm, die in Richtung höherer Wellenlängen langsam abfällt.

Die Produkte bestehen aus sphärischen Partikeln die zu lockeren Ketten agglomeriert sind (s. Abbildung 7-8). Bei einer Variation der Verweilzeit bleibt die Morphologie der gebildeten Produkte über den gesamten untersuchten Prozessbereich unverändert.

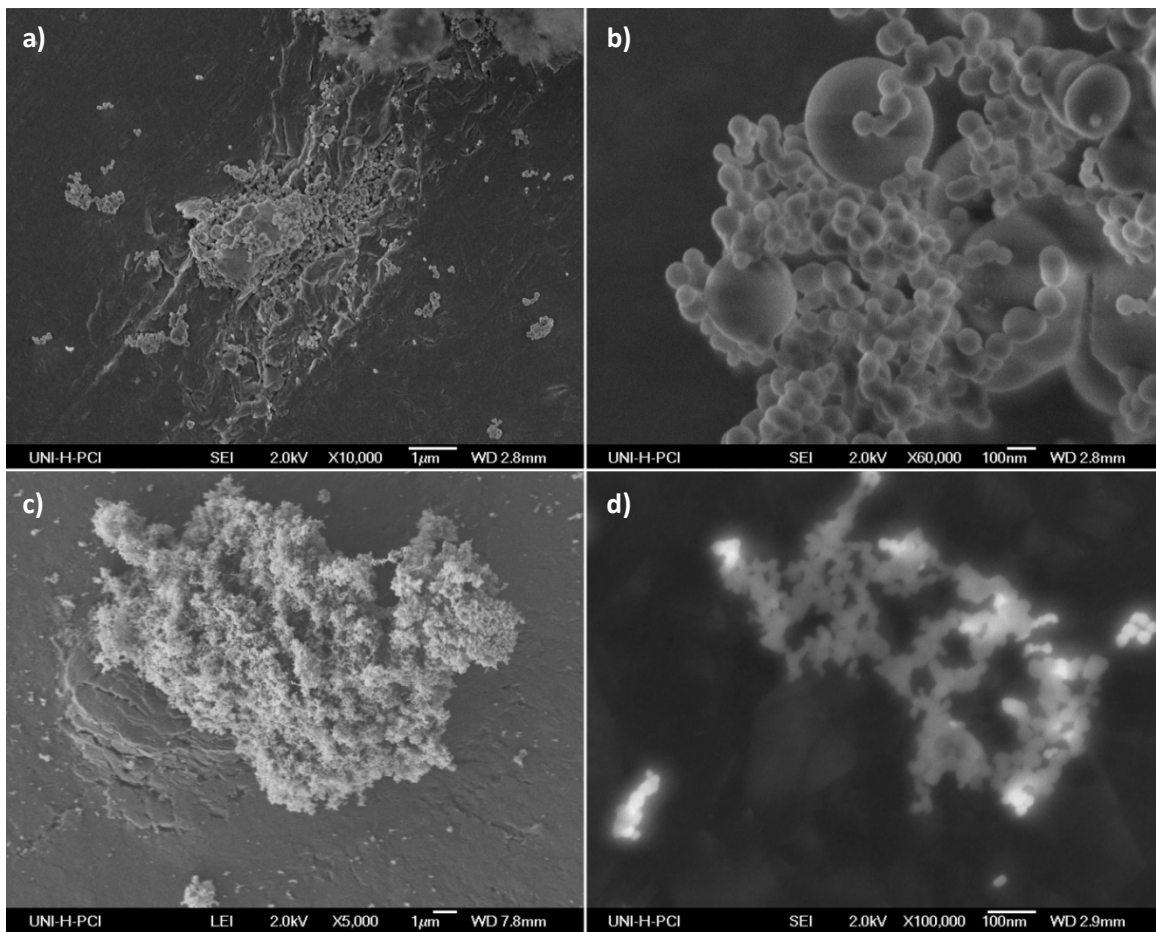


Abbildung 7-8: REM-Aufnahmen von Probe AI-06 (a-b) mit einer Verweilzeit τ_{RT} von 56,5 s und Probe AI-08 (c-d) mit einer deutlich kürzeren Verweilzeit τ_{RT} von 1,1 s.

Gleichwohl ist, wie auch bei den Synthesen von Zinkoxid und YSZ, eine Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers zu beobachten. Zusätzlich wurde eine schmalere Größenverteilung der Partikel bei kürzeren Verweilzeiten erhalten. Auch in dem Fall von Aluminium(III)-oxid ergibt sich also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Verweilzeitverteilung und der Größenverteilung der gebildeten Produkte, wie in Abbildung 7-9 zu sehen ist. Der Iod-Gehalt steigt mit sinkender Verweilzeit leicht an. Dieser Effekt ist jedoch so gering, dass kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Iod-Gehalt und der Verweilzeit festzustellen ist.

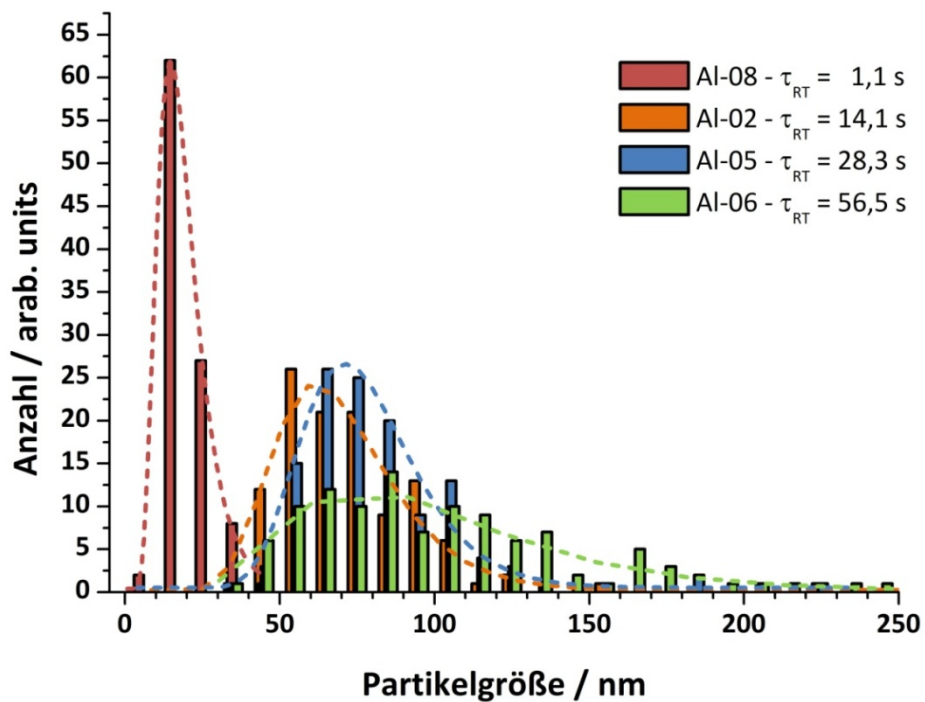


Abbildung 7-9: Vergleich der Partikelgrößenverteilung aus den REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Verweilzeiten τ_{RT} bei der Synthese.

7.1.5 Calcinerungsverhalten der Produkte

Durch Tempern der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen an der Luft kann bis 800 °C keine Änderung der Morphologie beobachtet werden, wie in Abbildung 7-10 zu sehen ist.

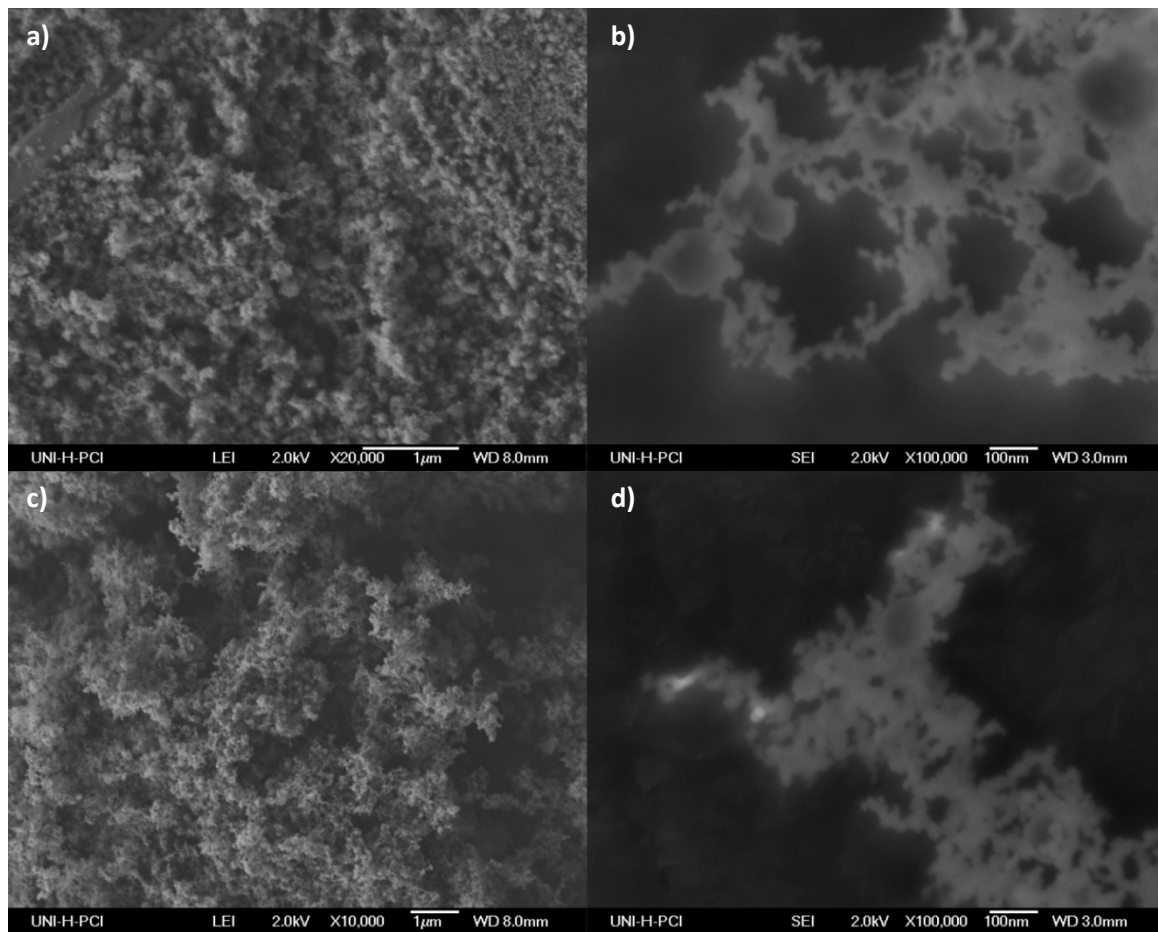


Abbildung 7-10: REM-Aufnahmen von Probe Al-07 (a-b) direkt nach der Synthese und nach Tempern für 8 h bei 800 °C an Luft (c-d). Die Wärmebehandlung verursacht kein sichtbares Versintern der Partikel.

Amorphe Proben beginnen ab 800 °C und Calcinationszeiten von 45 min an der Luft zu kristallisieren und in Röntgenpulverdiffraktogrammen werden erste breite Reflexe von γ -Aluminiumoxid sichtbar. Oberhalb von 1000 °C bildet sich α -Aluminiumoxid. Durch Tempern oberhalb von 800 °C der ursprünglich gelben Proben Al-07 - Al-09 an Luft färben sich diese lila. Wenn dieselben Proben zusammen unter verringertem Druck (ca. 10^{-2} mbar) getempert werden, ergibt sich eine bräunlich bis graue Färbung.

7.2 Kurzzusammenfassung - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:I}$

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Umsetzung von gasförmigen Aluminium(III)-iodid mit Sauerstoff, die Bildung von thermisch sehr stabilen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:I}$ -Nanopartikeln möglich ist. Die Größe und eingeschränkt auch die Morphologie (mit und ohne Oberflächenstruktur) der Partikel kann eingestellt werden. Weiterhin kann durch Änderung der Reaktionstemperatur der Iod-Gehalt der Partikel variiert werden. Dieser äußert sich rein qualitativ in einer Farbänderung des

Pulvers; dieses lässt sich auch im UV/VIS Spektrum verfolgen. Die Kristallstruktur (amorph, γ - Al_2O_3 bzw. α - Al_2O_3) hat keinen Einfluss auf den Iod-Gehalt der Partikel. Eine Verschiebung der Reflexe durch den Einbau von Iod in das Al_2O_3 -Kristallgitter lässt sich nicht nachweisen, da die erstellten Produkte entweder röntgenamorph sind oder nur schwache breite Reflexe zeigen. Das gebildete $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:I}$ ist jedoch thermisch sehr stabil, da nach dem Tempern bei Temperaturen von bis zu $1500\text{ }^\circ\text{C}$ unter Luft keine vollständige Entfärbung der Partikel beobachtet werden konnte. Hierbei nimmt zwar der Iod-Gehalt mit der Zeit ab, aber auch nach 24 h Stunden entfärben sich die Proben nicht vollständig. Bei Temperaturen von $400\text{ }^\circ\text{C}$ kann auch nach mehreren Tagen keine sichtbare Entfärbung beobachtet werden. Es konnte also gezeigt werden, dass durch die Umsetzung von gasförmigen Aluminium(III)-iodid mit Sauerstoff, Iod in unbekannter Form in Aluminium(III)-oxid eingebaut werden kann. Zusätzlich kann auch bei einer mehrstündigen Wärmebehandlung oberhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ keine vollständige Iodabgabe beobachtet werden.

8 Partikelsynthese im System Ti/I/O

Nachdem die Einlagerung bzw. Dotierung von Iod in Aluminium(III)-oxid erfolgreich durchgeführt wurde, sollte überprüft werden, ob sich dieses Verfahren auf weitere Metalloxide übertragen lässt. Hierbei ist insbesondere Titanoxid von Interesse, da dieses häufig als Katalysator verwendet wird und eine Dotierung mit Iodionen die katalytische Aktivität verbessern könnte [26].

8.1 Das Stoffsystem Ti/I/O

Titan(IV)-oxid ist ein unreaktiver weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 1850 °C und einer Dichte von 4,24 g/cm³. In der Natur kommt es in Form der Mineralien Rutil, Brookit und Anatas vor. Es handelt sich um einen Breitband-Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen 3,0 und 3,2 eV je nach Modifikation [193].

Seit seiner kommerziellen Darstellung am Anfang des 20ten Jahrhunderts findet Titanoxid breite Anwendungsfelder. Insbesondere wird es als Weißpigment [194,195], in Sonnencremes [197] und Zahnpasten in großem Maßstab verwendet. Die Jährliche Produktion von Titanoxid aus der Gasphase betrug 2003, 2,5 Mio Tonnen [196]. Seit FUSISHIMA und HONDA et al. [198,199,200] die photokatalytische Spaltung von Wasser an Titanoxid Elektroden unter UV-Licht beobachtet haben, ist dieses Material noch stärker in den wissenschaftlichen Fokus geraten. Ferner wird Titanoxid in Photovoltaikzellen [201] und Gassensoren [202] genutzt wird.

Viele Forschungsarbeiten zu Titanoxid beschäftigen sich mit der Darstellung von Nanomaterialien, da sehr viele Anwendungen von der dadurch erhöhten spezifischen Oberfläche und Reaktivität profitieren. Zusätzlich kann durch gezielte Dotierung mit Metall- und Nichtmetallionen die optische Aktivität von Titanoxid in den sichtbaren Bereich erweitert werden. Hierdurch können größere Teile des Lichts für die Spaltung von Wasser oder organischen Substanzen nutzbar gemacht werden. Die Dotierung wurde dabei schon mit einem breiten Bereich des Periodensystems durchgeführt. Alleine CHOI et al. haben in einer systematische Studie zur Dotierung von Titanoxid dieses mit den Ionen von 21 verschiedenen Elementen dotiert [203]. Der Einbau von Nichtmetallelementen in das Titan(IV)-oxidgitter wurde bisher deutlich seltener durchgeführt als mit den Ionen von metallischen Elementen. Dabei zeigen insbesondere die Dotierung mit N, S, F, Cl und Br deutliche Veränderungen des optischen Verhaltens von Titanoxid [204,205,206,207].

Die Synthese von ioddotiertem Titan(IV)-oxid wurde bisher nur in sehr wenigen Publikationen veröffentlicht und auch die gebildeten Produkte sind noch nicht vollständig charakterisiert worden. Die Darstellung erfolgte bisher entweder hydrothermal [26,208] oder aus der Lösung [209], wobei bisher immer KIO_3 und HIO_3 als Iod-Vorläuferverbindungen verwendet worden sind. Die Darstellung von ioddotiertem Titan(IV)-oxid aus der Gasphase wurde bisher noch nicht durchgeführt. Dieses wäre aber von großem wirtschaftlichem Interesse, da Titan(IV)-oxid in großem Maßstab aus der Gasphase abgeschieden wird. Eines der bekanntesten Titanoxid-Produkte aus der Gasphase ist *AEROXIDE® TiO2 P25* von Evonik Industries, welches mittels der Flamenpyrolyse aus TiCl_4 dargestellt wird.

In diesem Kapitel wird die Synthese von ioddotierten Titan(IV)-oxid-Nanopartikeln mithilfe eines *single-source* Precursors beschrieben. Die erhaltenen Partikel werden anschließend untersucht und auf Ihre photokatalytische Aktivität getestet.

8.1.1 Durchgeführte Synthesen im Stoffsystem Ti/I/O

Die Durchführung entspricht der Darstellung von ioddotiertem Aluminium(III)-oxid mit dem kleinen Innendurchmesser ($\varnothing = 0,9$ cm) des Reaktionsrohres. Jedoch wurden 10 g Titan(IV)-iodid anstelle des Aluminium(III)-iodids verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 5-1 gezeigt; die verwendeten konstanten und variablen Parameter sind in den Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2 gezeigt.

8.1.2 Einfluss der Verweilzeit und Reaktionstemperatur

Weil die Oberfläche bei der photokatalytischen Reaktion eine entscheidende Rolle einnimmt, wurden ausschließlich Verweilzeiten von $\tau_{\vartheta} < 1$ s verwendet. Hierdurch sollten kleine Partikelgrößen mit schmaler Größenverteilung erhalten werden. Der Einfluss der Reaktionstemperatur wurde im Bereich von 600 - 900 °C bestimmt und die Volumenströme wurden zwischen 100 und 400 l/h Gesamtvolumenstrom variiert, bei 50 V% Sauerstoff.

Tabelle 8-1: Variable Prozessparameter der Synthese von mit Iod dotiertem Titandioxid.

Versuch	$\vartheta_R / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{Ar} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	$\dot{V}_{O_2} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	τ_{RT} / s	τ_θ / s
Til-06	600	100	100	0,5	0,17
Til-04	750	100	100	0,5	0,15
Til-05	850	100	100	0,5	0,13
Til-01	900	100	100	0,5	0,13
Til-08	750	50	50	1,1	0,29
Til-04	750	100	100	0,5	0,17
Til-07	750	200	200	0,3	0,07

Tabelle 8-2: Konstante Prozessparameter der Synthese von mit Iod dotiertem Titandioxid.

Parameter	Verwendete Parameter
Temperatur des Reaktionsofens	600 °C - 900 °C
Temperatur des Precursorofens	261 °C
Verwendeter Precursor	Til ₄
Dampfdruck Til ₄	100 mbar
Temperatur Heizband	300 °C
Ar-Volumenstrom	25-100 l/h
O ₂ -Volumenstrom	25-100 l/h
Verhältnis Ar/O ₂	1:1
Verweilzeit τ_{RT}	1,1-0,3 s
Reaktionszeit	1 h
Material des Reaktionsrohres	Quarz
Durchmesser des Reaktionsrohres	9 mm
Ofenmodell	Werkstatt

8.1.3 Charakterisierung der Produkte

Die gebildeten Produkte sind alle ausschließlich in der Anatas-Modifikation auskristallisiert. Jedoch nimmt die Intensität der Reflexe mit sinkender Verweilzeit und Synthesetemperatur ab, wie in Abbildung 8-1 zu sehen ist.

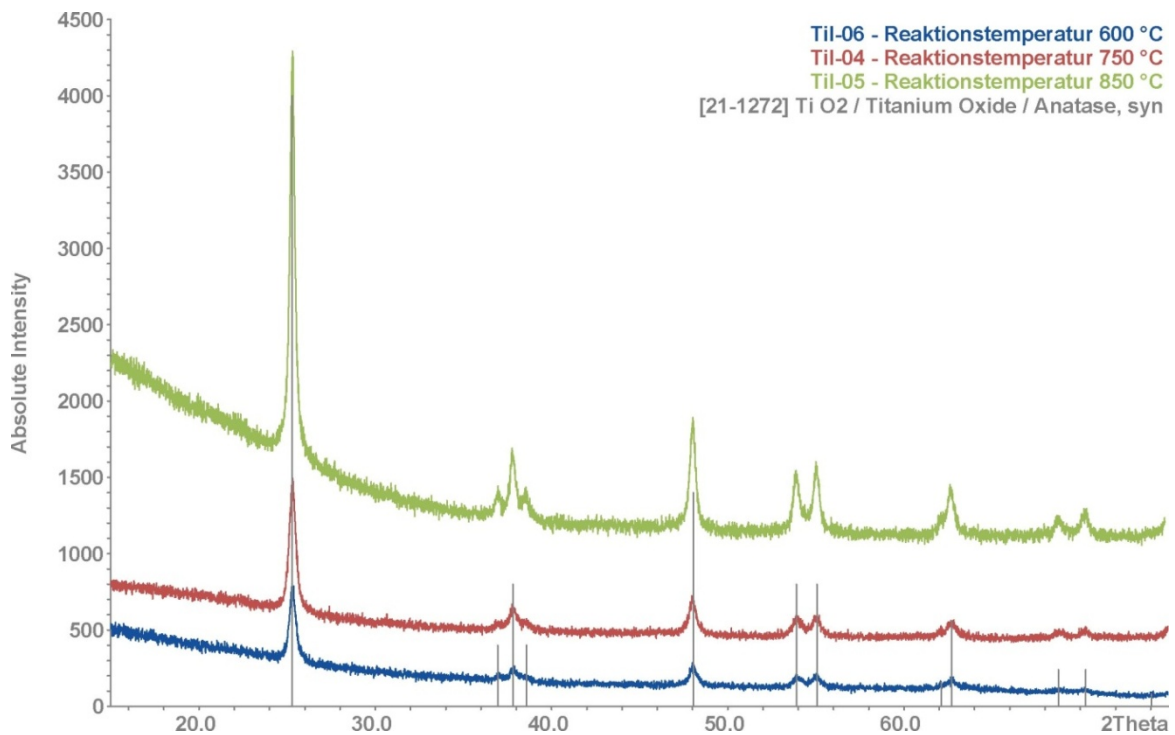


Abbildung 8-1: Die Pulverdiffraktogramme der Versuche Til-04, Til-05 und Til-06 besitzen ausschließlich die Reflexe von Anatas, die Intensität der Reflexe steigt analog zur Reaktionstemperatur.

Alle Produkte wurden zunächst für 2 h auf 300 °C erhitzt, um adsorbiertes Iod zu entfernen ohne dabei den Kristallisationsgrad oder die Morphologie der Partikel zu verändern. Hiernach wiesen alle Produkte eine gelbliche Färbung auf, die ebenfalls mit sinkender Verweilzeit und Temperatur zunahm (s. Abbildung 8-2).

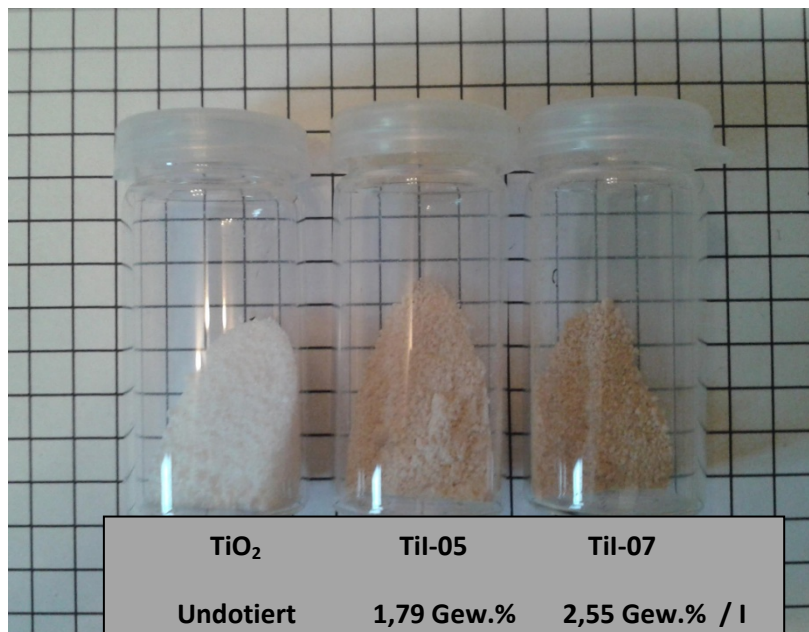


Abbildung 8-2: Die ioddotierten Titan(IV)-oxid Pulver weisen auch nachdem Tempern bei 350 °C eine leichte Gelbfärbung auf. Diese wird mit steigendem Iod-Gehalten ausgeprägter. So handelt es sich bei

undotiertem um ein rein weißes Pulver (links), Til-05 (mitte) ist mit 1,79 Gew.% Iod hellgelb und Til-07 (rechts) mit 2,55 Gew.% gelb.

Dieses deutet qualitativ auf einen steigenden Iod-Gehalt bei niedrigeren Temperaturen bzw. kürzeren Verweilzeiten hin. Die Stoffmengenanteile an Titan und Iod wurden mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Es wurden nur die Stoffmengenanteile von Titan und Iod betrachtet, es gilt:

$$x(Ti) + x(I) = 1 \triangleq 100 \text{ At\%} \quad (8.1)$$

Die EDX-Analysen bestätigen den qualitativen Eindruck, auch wenn sehr niedrige Iod-Gehalte ermittelt wurden. Aufgrund der niedrigen Iod-Gehalte von unter 4 Gew.% sind die Ergebnisse aus den EDX-Analysen nur als Richtwerte zu betrachten, auch wenn sie die erwarteten Trends bestätigen.

Bei den synthetisierten Partikeln handelt es sich um agglomerierte, nicht aggregierte Primärpartikel. Die Partikel zeigen einen sphärischen Habitus mit unregelmäßigen Kristallflächen (s. Abbildung 8-3).

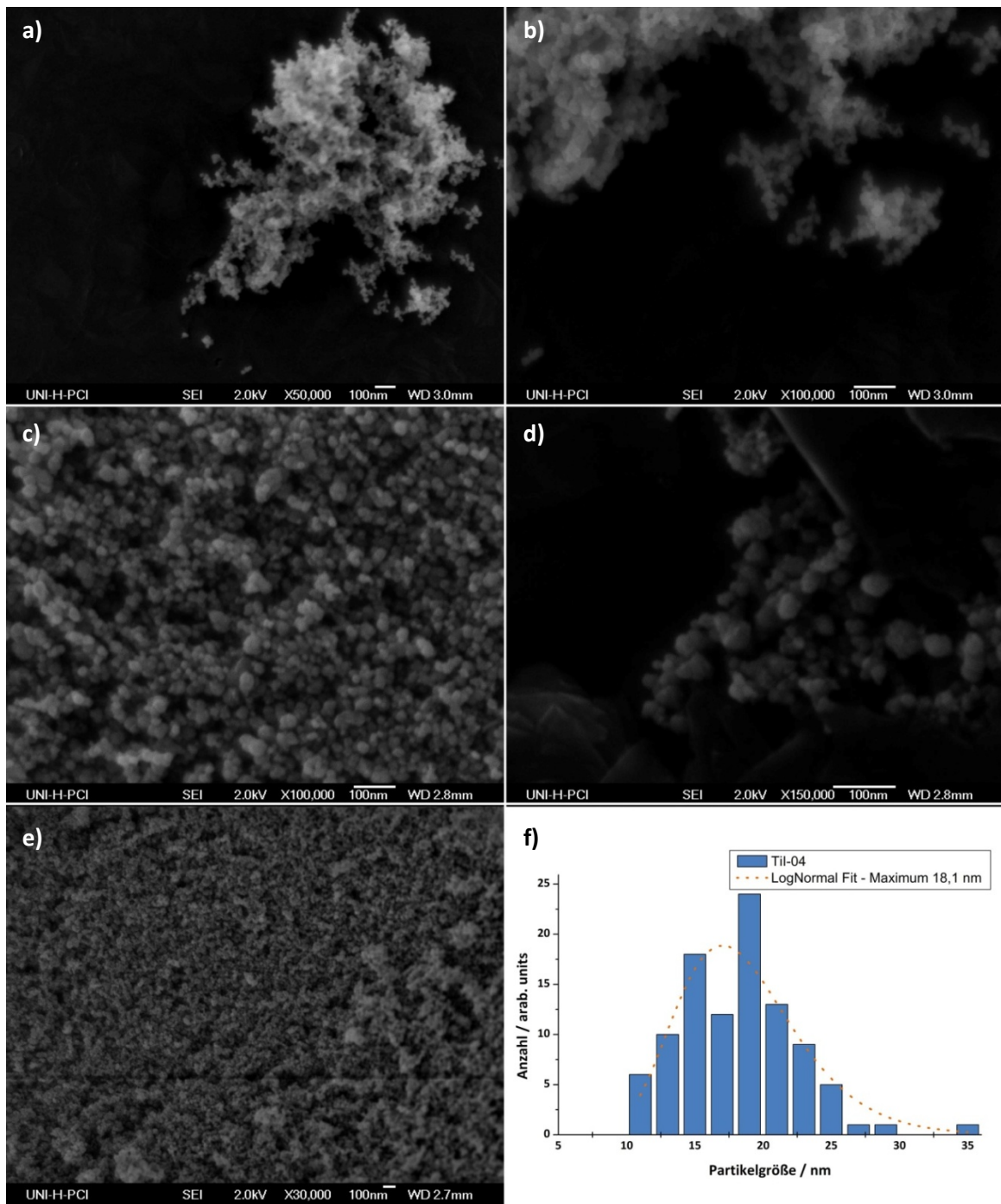


Abbildung 8-3: Die REM Aufnahmen der Proben Til-04 (a-b), Til-05 (c-d) und Til-07 (e) zeigen alle eine ähnliche Morphologie und Partikelgröße. Die Größenverteilung der Probe Til-04 ist unten rechts (f) mit einem Maximum der LogNormal-Funktion bei 18,1 nm.

Die ermittelten BET-Oberflächen der Produkte variieren zwischen 60 und 105 m²/g, wobei die Partikel keinen sichtbaren Zusammenhang zwischen Verweilzeit und BET-Oberfläche zeigen. Die ermittelten Partikelgrößen aller Proben aus den REM-Aufnahmen liegen in Bereichen von 10 nm -30 nm.

Da die Bandlücke des Titandioxids von entscheidender Bedeutung für die photokatalytische

Aktivität des Materials ist, wurden die Pulver im UV/VIS Spektrometer untersucht. Hierbei konnte jedoch keine Verschiebung der Bandlücke beobachtet werden. Es wurden Werte für die Bandlücke zwischen 3,21 eV und 3,29 eV ermittelt, die genau im Bereich von kommerziellen Anatas (PC-50 und UV100) liegen. Ferner konnte aber eine zusätzlich sehr breite Bande zwischen 1,55 eV und 3,55 eV beobachtet werden, welche vermutlich für die gelbliche Färbung der Produkte verantwortlich ist. Die Intensität dieser Bande nimmt mit steigendem Iod-Gehalt zu. Diese breite Bande ist jedoch bei Proben mit adsorbiertem Iod noch deutlich stärker ausgeprägt (s. Abbildung 8-5).

Neben diesen physikalischen Eigenschaften wurde auch die photokatalytische Aktivität der Produkte untersucht und mit *PC50* und *PC100* von *Millenium Inorganic Chemicals* als Referenzmaterial verglichen. Die Referenzmaterialien liegen ebenfalls als reiner Anatas vor und werden häufig als Benchmark-Material genutzt, um die photokatalytische Aktivität zu vergleichen [210]. Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurden die Partikel in einer Lösung aus 90 % Wasser und 10 % Methanol mit 0,05 g Platinkatalysator suspendiert und anschließend mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die entwickelte Wasserstoffmenge wurde mithilfe eines Gaschromatographen detektiert und gegen die Zeit aufgetragen. Die ermittelten Werte zeigen, dass sich eine partielle Desorption von Iod bei 200 °C negativ auf die Wasserstoffentwicklung auswirkt. Die photokatalytische Aktivität der Partikel steigt nach der Desorption von Iod bei 300 °C deutlich an. Bei den bis 300 °C ausgeheizten Partikeln steigt die Wasserstoffentwicklung mit steigendem Iod-Gehalt, wie in Abbildung 8-4 zu sehen ist.

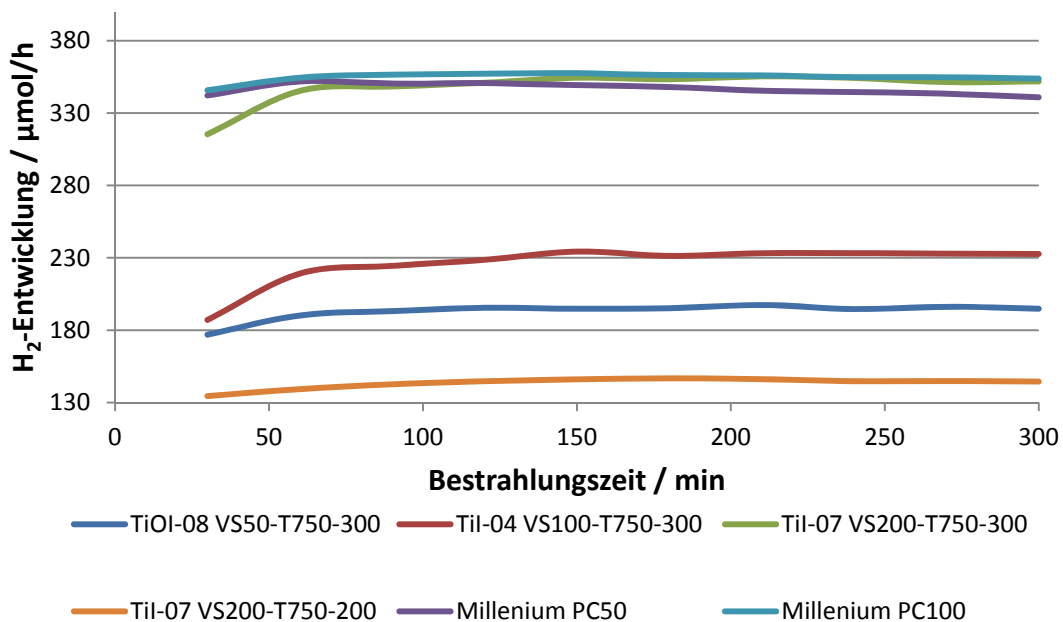


Abbildung 8-4: Vergleich der Wasserstoffentwicklung in UV-Licht (10% Methanol, 90% dest. Wasser, 0,05 g Pt.Kat.) zwischen kommerziell erwerblichen Titanoxid und den synthetisierten Produkten. Die Probe TiI-07 ist zum Vergleich bei 200 °C und 300 °C ausgeheizt um lediglich adsorbiertes Iod zu entfernen.

Die Probe TiI-07 zeigte eine äquivalente Wasserstoffentwicklung wie die kommerziellen Produkte von *Millenium*, obwohl sie nahezu amorph vorliegt (s. Anhang). Wie der Iod-Gehalt in den Partikeln die photokatalytische Aktivität im Einzelnen beeinflusst, müssen weitere Versuche zeigen. Die ermittelten Produkteigenschaften sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst.

Tabelle 8-3: Zusammenfassung der ermittelten Produkteigenschaften aus der Synthese von Titandioxid aus TiI_4 mit Sauerstoff.

Versuch	$\dot{V}_{Ar} / l \cdot h^{-1}$	$\vartheta_R / ^\circ C$	BET-Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	$x(I)^{**} / Gew. \%$	Bandlücke / eV	Aktivität / $\mu mol H_2/h$
TiI-06-200	100	600	63	-	-	124.34
TiI-04-200	100	750	84	-	3,27	201.40
TiI-05-200	100	850	82	-	3,29	196.86
TiI-08-200	50	750	-	-	-	191.30
TiI-04-200	100	750	84	-	3,27	201.40
TiI-07-200	200	750	87	-	3,21	146.65
TiI-06-300	100	600	63,1	3,3	-	-
TiI-04-300	100	750	84,0	2,06	3,27	197.36
TiI-05-300	100	850	82,5	1,79	3,29	-
TiI-01-300	100	900	104,7	<1	-	-
TiI-08-300	50	750	89,2	1,85	-	197.36
TiI-04-300	100	750	84,0	2,06	-	234.32
TiI-07-300	200	750	104	2,55	3,21	355.35
PC 50	-	-	50*	0	3,21	350.70
PC 100	-	-	90,3/100*	0	-	357.54
UV-100	-	-	250*	0	3,32	-

* Herstellerangabe; **aus der EDX-Analyse (Verhältnis Ti zu I ohne Beachtung von Sauerstoff)

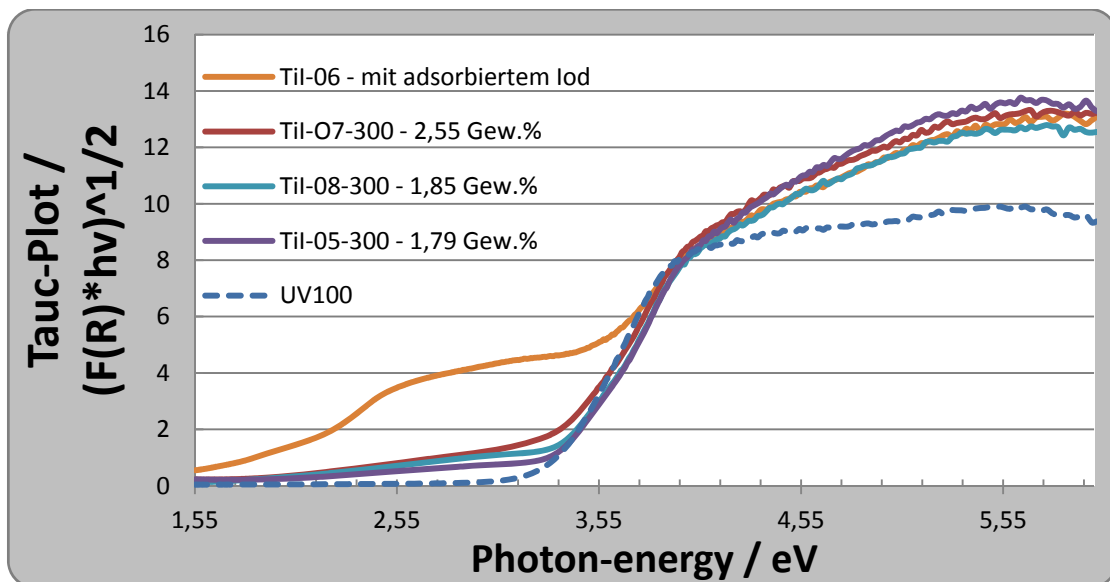


Abbildung 8-5: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Titanoxidartikel mit unterschiedlichen Iod-Gehalten. Zusätzlich wurde eine Probe direkt nach der Synthese vermessen, um den Einfluss von adsorbierten Iod zu ermitteln. UV100 wurde als Referenzverbindung für Anatas eingesetzt.

8.2 Kurzzusammenfassung - TiO₂:I

Die Synthese von iodotiertem Titan(IV)-oxid wurde durch Umsetzung von gasförmigen Titanium(IV)-iodid mit Sauerstoff erfolgreich durchgeführt. Es wurden Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung von etwa +/- 10 nm und mittleren Partikelgrößen von meist unter 20 nm erhalten. Der Einbau von Iodionen in die Titanoxid-Partikel sorgte für eine leichte Gelbfärbung der synthetisierten Pulver. Die Gelbfärbung der synthetisierten Pulver konnte in den UV/VIS-Spektren anhand einer breiten Bande im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verfolgt werden. Eine Verschiebung der Bandlücke konnte nicht beobachtet werden. Dieses entspricht den Beobachtungen von ZHANG et al., die TiO₂:I in einem Hydrothermalverfahren synthetisiert haben [26].

Die Pulverdiffraktogramme der Produkte zeigten ausschließlich die Reflexe des Anatas, wobei bei sehr kurzen Verweilzeiten nur noch schwache Reflexe erhalten wurden.

Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität zeigt, dass die bei 300 °C ausgeheizten Proben eine gute Aktivität besitzen. Die Probe TiI-07 mit einem Iod-Gehalt von 2,6 Gew.% weist eine identische Aktivität wie ein kommerziell erwerblicher Photokatalysator mit Anatas-Modifikation auf (*PC-50* bzw. *PC100* der Firma *Millenium*).

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Gasphasensynthese von Zirkonium(IV)-oxid, Zink(II)-oxid, Bismut(III)-oxid, Bismutaluminiumoxid ($\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$), Aluminium(III)-oxid und Titan(IV)-oxid-Nanopartikeln untersucht. Ziel war es, neben der reinen Synthese der einzelnen Verbindungen allgemeine Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den gebildeten Produkten zu erkennen. Ferner sind die Synthesen unter den Aspekten der Kostenoptimierung, der technischen Realisierbarkeit und möglichst unter Verwendung ungiftiger, leicht verfügbarer Precursor optimiert worden. Hierzu wurde auf kostenintensive Vakuum-, LASER- und Plasmasysteme verzichtet und soweit möglich auch keine giftigen oder pyrophoren metallorganische Vorläuferverbindungen verwendet.

Grundsätzlich konnten in allen untersuchten Stoffsystemen erfolgreich Nanopartikel aus der Gasphase abgeschieden werden. Des Weiteren konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Verweilzeit und dem mittleren Durchmesser der gebildeten Partikel festgestellt werden. Die Partikelgröße nahm dabei mit sinkender Verweilzeit ab, wobei in einem weiten Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Partikeldurchmesser angenommen werden kann. Analog zum Partikeldurchmesser nahm auch die Partikelgrößenverteilung mit sinkender Verweilzeit ab.

Für alle verwendeten Reaktoren und Bedingungen wurde eine laminare Strömung innerhalb des Reaktors angenommen. Die maximale aus den Reaktorkennzahlen bestimmte Reynoldszahl betrug ca. 400, sodass die Annahme einer laminaren Strömung gerechtfertigt ist. Eine turbulente Strömung wäre erst ab Reynoldszahlen von über 2300 zu erwarten. Auch die Betrachtung der Partikelgrößenverteilung bestätigt diese Annahme, da die Partikelgrößenverteilung mit sinkender Verweilzeit schmaler wird.

Für die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Temperatur wurde kein eindeutiger Trend gefunden. Entweder ist diese Beziehung nur schwach ausgeprägt, stoffabhängig oder nicht vorhanden. Jedoch nimmt der Aggregationsgrad der Partikel mit steigender Temperatur zu, wobei dieser Effekt eine signifikante Stoffabhängigkeit zeigt. So beginnt Zirkonium(IV)-oxid erst ab Reaktionstemperaturen von 1300 °C zu aggregieren, während Zinkoxidpartikel schon bei 1000 °C und äquivalenten Reaktionsbedingungen vollständig aggregieren. Ein Zusammenhang zwischen Agglomerationsgrad bzw. dem Sinterverhalten der Produkte und dem verwendeten Precursor ist ebenfalls denkbar. Dieser Zusammenhang konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Die Morphologie bleibt für alle synthetisierten Verbindungen nahezu sphärisch mit unterschiedlich ausgeprägter Neigung zur Bildung von Kristallflächen. So bildet Aluminiumoxid glatte, kugelförmige Partikel, während Titandioxid deutlich erkennbare Kristallflächen auf den nahezu sphärischen Partikeln bildet. Für beide Metalloxide wurden die jeweiligen Metalliodide

als Vorläuferverbindung genutzt, sodass es in diesem Fall kein Zusammenhang zwischen Partikelform und Precursor besteht. Andererseits wurden bei der Darstellung von Zinkoxid mithilfe von kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen überwiegend sphärische Partikel erhalten, während bei der Reaktion von Zinkdampf und Sauerstoff größtenteils nadelförmige Produkte synthetisiert wurden. Das Wachstum von Zinkoxid in einer Vorzugsrichtung könnte durch die beobachtete Bildung einer amorphen Kohlenstoff-Schicht auf den Partikeln unterdrückt werden. Dies würde die Bildung von kleineren annähernd sphärischen Partikeln anstelle von Nadeln erklären. Zusätzlich ist ein Zusammenhang mit der Precursorsättigung in der Reaktionszone nicht auszuschließen.

Dotiertes Zirkonium(IV)-oxid

Die Darstellung von mit Yttrium dotiertem Zirkonium(IV)-oxid ist über einen weiten Prozessbereich untersucht worden. Hierbei konnten je nach Prozessparametern Nanopartikel mit mittleren Partikelgrößen von ungefähr 10 nm bis 300 nm erhalten werden. Die mittlere Partikelgröße sank über einen weiten Bereich mit der Verweilzeit. Gleichzeitig wurde die Größenverteilung der synthetisierten Partikel schmaler. Der Yttrium-Gehalt der gewonnenen Partikel konnte zwischen 0 At% und 15 At% über den Dampfdruck des Yttrium(III)-chlorids eingestellt werden, sodass die Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur stabilisiert werden konnten. Beide Hochtemperaturphasen (tetragonales- und kubisches-Zirkoniumdioxid) konnten je nach Dotierungsgrad der Partikel einzeln erhalten werden, während die bei Raumtemperatur stabile monokline Phase auch ohne Dotierung nur in Mischungen mit der tetragonalen Phase erhalten wurde. Dieses Phänomen wurde bereits in weiteren Veröffentlichungen zur Darstellung von Zirkoniumoxid-Nanopartikeln beobachtet [113]. SUYAMA et al. erklärt die Bildung des metastabilen tetragonalen ZrO_2 durch die Zunahme der Oberflächenenergie bei kleinerer Partikelgröße, wodurch die tetragonale Phase bevorzugt gebildet wird [113].

Der Versuch, die Partikelgröße nur durch Anhebung des Sauerstoffvolumenstroms zu verkleinern, ist nicht geglückt. Bedingt durch den geringen Durchmesser des Sauerstoffeinleitungsrohres wurde eine inhomogene Strömung erhalten und daraus resultierte auch eine inhomogene Partikelgrößenverteilung.

Die Synthese bei kurzen Verweilzeiten ($\tau_0 \ll 1$ s) führte zu kleinen Partikeln ($d < 20$ nm) mit schmaler Partikelgrößenverteilung und einer ausgeprägten optischen Transparenz. Diese zeigte sich auch in Form eines gepressten Grünkörpers mit einer Schichtdicke von 0,5 mm. Dieses Phänomen wurde schon von WINTERER et al. [129] und Skandan und Hahn [81] bei ähnlichen Partikeldurchmessern aus Gasphasenprozessen vorgefunden, während aus Lösungen abgeschiedene Zirkoniumoxid-Partikel diesen Effekt bisher nicht zeigten.

Zusätzlich konnte durch die Einleitung geringer Mengen von gasförmigen Aluminium(III)-chlorid in die Reaktionszone, die Aggregation der ZrO_2 -Partikel bei 1300 °C verhindert werden. Dieser Effekt wurde auch von WINTERER et al. bei der Reaktion von Trimethylaluminium und $Zr(OPr^i)_3$

mit Sauerstoff beobachtet. Die Dotierung mit Aluminiumionen scheint die Aggregation von Zirkoniumdioxid-Partikeln zu unterdrücken.

In einer Machbarkeitsstudie konnte gezeigt werden, dass auch Ionen weiterer Seltenerdelemente, wie Ytterbium, stabil in das Zirkoniumdioxid-Gitter eingebaut werden können.

Zinkoxid und aluminiumdotiertes Zinkoxid

Die Darstellung von undotiertem Zinkoxid konnte mithilfe der Vorläuferverbindungen Zink(II)-acetat und Zink(II)-acetylacetonat erfolgreich durchgeführt werden. Mit steigender Reaktionstemperatur nahm dabei die Aggregation zu, sodass bei Verweilzeiten τ_{RT} von 21 s und Reaktionstemperaturen von 1000 °C vollständig versinterte Aggregate erhalten wurden. Die Reaktion bei kurzen Verweilzeiten ($\tau_{RT} < 1$ s) führte zur Bildung von sehr kleinen Partikeln ($d \ll 20$ nm) mit schmalen Größenverteilungen von wenigen Nanometern. Jedoch kommt es bei kurzen Verweilzeiten zu einer unvollständigen Umsetzung des Precursors, sodass ein Rest-Kohlenstoffgehalt und eine amorphe Rußschicht auf den Partikeln beobachtet wurden. Der Kohlenstoffanteil steigt mit kürzeren Verweilzeiten und sinkt mit steigenden Reaktionstemperaturen. Da der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Partikelgröße geringer ist als der Einfluss der Verweilzeit, konnte durch Anheben der Reaktionstemperatur und Verkürzen der Verweilzeit kohlenstoffarme Partikel mit geringem Durchmesser erhalten werden.

Die Darstellung von mit ZnO:Al aus kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen hat bei den zunächst gewählten Bedingungen (ϑ_R : 1000 °C, τ_{RT} : ≈ 11 s - 30 s) nicht zu den gewünschten Ergebnissen geführt. Bei diesen Bedingungen wurden stark verwachsene Partikel erhalten. Zusätzlich konnte nur ein Phasengemisch aus ZnO in der Wurtzit-Struktur und dem Spinell $ZnAl_2O_4$ erhalten werden. Die maximale Löslichkeit von Aluminiumionen in Zinkoxid wurde von YOON et al. auf ca. 2 At% bestimmt [158].

Durch eine deutliche Verkürzung der Verweilzeiten wurden sehr feine, zu Ketten agglomerierte Nanopartikel, mit Durchmessern von deutlich unter 10 nm erhalten. Zusätzlich wurde eine starke Reflexverbreiterung in den jeweiligen Pulverdiffraktogrammen beobachtet. Die Bildung von kristallinem $ZnAl_2O_4$ konnte trotz hoher Aluminiumgehalte von über 10 At% nicht mehr festgestellt werden. Die gebildeten Produkte hatten eine gelbliche Farbe, was vermutlich durch Sauerstofffehlstellen in der Gitterstruktur begründet ist. Dieser Effekt kann auch bei reinem Zinkoxid beobachtet werden, welches beim Erhitzen auf Temperaturen von über 500 °C reversibel Sauerstoff abgibt und dadurch eine Gelbfärbung zeigt [211]. Die gelbliche Farbe der gebildeten Produkte bleibt jedoch auch nach Monaten an der Luft erhalten. Durch Calcinieren der Proben bei Temperaturen von über 600 °C kommt es zur Bildung des thermodynamisch stabilen Phasengemisches aus Wurtzit und Gahnit.

Die Reaktion von Zink-Dampf und gasförmigen Aluminium(III)-iodid mit Sauerstoff führte zu

einer Mischung aus nadelförmigen und sphärischen Partikeln. Der Anteil an sphärischen Partikeln nahm dabei mit steigendem Aluminiumanteil zu. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten ebenfalls keine Anzeichen von Gahnit, sondern ausschließlich die Reflexe des Wurtzits. Auch bei diesen Produkten kommt es durch Tempern zur Bildung des thermodynamisch stabilen Phasengemisches aus Wurtzit und Gahnit.

Bismutoxid und Bismutaluminiumoxid

Die Darstellung von Bismutaluminiumoxid ($\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$) sollte zunächst aus den Metallchloriden erfolgen. In dieser Syntheserieihe sind jedoch nur Mischungen aus amorphen Aluminiumoxid und kristallinem Bismutoxidchlorid entstanden. Bei geringen Bismutanteilen wurden nur kantige sphärische Partikel mit ungewöhnlich schmaler Größenverteilung erhalten. Das Bismutoxidchlorid konnte anschließend mithilfe von Salzsäure vollständig entfernt werden, sodass die Morphologie und Größe der synthetisierten Aluminium(III)-oxid-Partikel durch BiCl_3 in der Gasphase beeinflusst werden konnte. Die Darstellung von kristallinem $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ war unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht möglich. Deshalb wurde die Darstellung von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ durch die Reaktion von gasförmigen Bismut(III)-iodid und AlI_3 -Dampf mit Sauerstoff versucht. Zwar war es bei den gewählten Bedingungen möglich, kristallines Bismutoxid abzuscheiden, jedoch konnte die Synthese der kristallinen ternären Phase aus der Gasphase nicht realisiert werden. Erst durch nachträgliches Tempern der Rohprodukte bei Temperaturen oberhalb von 600 °C konnte kristallines $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ erhalten werden.

Durch die Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen wurde $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ direkt aus der Gasphase erhalten. Dazu wurden gasförmiges $\text{Al}(\text{acac})_3$ und gasförmiges $\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3$ mit Sauerstoff umgesetzt. Zur Synthese von kristallinen Produkten musste die Reaktion jedoch bei langen Verweilzeiten ($\tau_{\text{RT}} > 26 \text{ s}$) bei gleichzeitig hohen Reaktionstemperaturen ($\vartheta_{\text{R}} = 1100 \text{ °C}$) durchgeführt werden, weshalb ausschließlich stark aggregierte Partikel erhalten wurden.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von kristallinem, kubischen YSB die Reaktion von gasförmigen $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ und gasförmigen $\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3$ mit Sauerstoff in der Gasphase möglich ist.

Auch die Darstellung von undotiertem Bismutoxid ist mithilfe von $\text{Bi}(\text{o-tolyl})_3$ in einem CVS-Verfahren gelungen. Bei dieser Synthese konnte wiederum bei sinkenden Verweilzeiten die Partikelgröße und -größenverteilung angepasst werden. Die gebildeten Partikel zeigen nur geringe Wechselwirkungen und kristallisieren in Form des metastabilen β -Bismutoxids.

Ioddotierte Metalloxide

Durch die Reaktion von gasförmigen Aluminium(III)-iodid mit Sauerstoff wurden Aluminium(III)-oxid-Partikel mit einem signifikanten Iod-Gehalt erhalten. Zusätzlich konnte die Menge des

gebundenen Iods über die Reaktionstemperatur in einem gewissen Rahmen gesteuert werden. Die Verwendung geringerer Synthesetemperaturen führte dabei zu einem höheren Iod-Gehalt.

Durch Calcination der gewonnenen Pulver bei Temperaturen von deutlich über 1000 °C für mehrere Stunden konnte gezeigt werden, dass der Iod-Anteil thermisch sehr stabil in den Produkten erhalten bleibt. Das eigentlich weiße Aluminiumoxid zeigte dabei je nach Iod-Gehalt und Partikelgröße eine gelbliche oder lila Färbung. Die gelbliche Färbung wurde bei Partikeln mit einem Durchmesser von unter 20 nm erhalten. Durch Calcination dieser Proben bei Temperaturen von mehr als 800 °C an Luft wurde ein Farbwechsel der Proben auf lila beobachtet. Dieses Verhalten konnte auch in den UV/VIS-Spektren der Proben verfolgt werden.

Neben $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{I}$ wurde $\text{TiO}_2\cdot\text{I}$ durch Reaktion von gasförmigen Titan(IV)-iodid mit Sauerstoff erstellt. Hierbei konnten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 20 nm in Anatas-Struktur erhalten werden. Auch in den Titan(IV)-oxid Partikeln konnte Iod, nach dem Ausheizen bei 300 °C für 2 h an der Luft, nachgewiesen werden. Die erzeugten Produkte wurden auf ihre katalytische Aktivität, in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Wasserstoffentwicklung unter UV-Bestrahlung, untersucht. Hierbei nahm die katalytische Aktivität der Produkte mit steigendem Iod-Gehalt zu. Im Vergleich zu kommerziell erwerblichen UV-Katalysatoren aus Titanoxid konnten vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Fazit und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei der chemischen Gasphasensynthese um eine sehr leistungsfähige Methode zur Darstellung von Metalloxid-Nanopartikeln handelt.

Dies wird allein schon durch die Vielzahl der in dieser Arbeit synthetisierten Nanopartikel deutlich, wobei neben binären auch ternäre Phasen kristallin aus der Gasphase abgeschieden werden konnten.

Für alle Verbindungen konnte jeweils eine angepasste Synthesemethode und Aufbau etabliert werden. Es war möglich, die Eigenschaften der erhaltenen Produkte über die Prozessparameter einzustellen, wobei insbesondere der Durchmesser und der Agglomerationsgrad der Partikel beeinflusst werden konnte. Zusätzlich wurden Erkenntnisse aus untersuchten Stoffsystemen qualitativ auf neue Systeme übertragen. So konnte durch Herabsetzung der Verweilzeit τ_{RT} auf unter einer Sekunde in verschiedenen Stoffsystemen jeweils Partikelgrößen von unter 20 nm erhalten werden. Die Steuerung des reinen Partikelhabitus gestaltete sich deutlich schwieriger, da es sich um eine stoffspezifische Eigenschaft handelt. Änderungen konnten nur empirisch ermittelt werden und eine Systematik war auch über die Vielzahl an Stoffsystemen nicht ersichtlich. Überwiegend wurden nahezu sphärische, kettenförmig agglomerierte Partikel erhalten. Je nach Stoffsystem, verwendeter Vorläuferverbindung und Reaktionstemperatur wurde teilweise eine Abweichung von der gewöhnlichen Morphologie beobachtet. Durch

Verwendung eines Templats in der Gasphase konnte die Morphologie des erhaltenen Produktes verändert werden. Dieses konnte in Ansätzen bei der Synthese von Aluminiumoxid-Partikeln durch Umsetzung von AlCl_3 -Dampf und gasförmigen BiCl_3 mit Sauerstoff beobachtet werden. Hierbei wurden anstelle von ansonsten glatten sphärischen Aluminiumoxid-Partikeln, zerklüftete Oberflächen erhalten, zusätzlich wurde der Partikeldurchmesser abgesenkt. Auch bei der Synthese von Zinkoxid aus kohlenwasserstoffhaltigen Precursoren wurde ein gerichtetes Wachstum zu Nadeln vermutlich durch die Bildung einer amorphen Rußschicht unterdrückt.

Ferner wurden auch unerwartete Effekte beobachtet, wie die Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{I}$ und $\text{TiO}_2:\text{I}$ oder die starke Transparenz von dünn gepressten Schichten aus YSZ, AZO und $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{I}$. Als Ausblick verbleibt eine Reihe von Ansätzen dieser Arbeit, die weiter verfolgt werden können. Beispielsweise müssen die spezifischen Leitfähigkeiten von YSZ, YSB und AZO untersucht werden, um einen besseren Vergleich mit kommerziellem Material zu ermöglichen. Hierbei ist insbesondere interessant, wie sich der Einbau von Aluminiumionen in Zinkoxid über die Sättigungsgrenze hinaus auf die Produkteigenschaften auswirkt.

Auch der Einbau von Iod in Aluminiumoxid und Titanoxid bedarf weiterer Untersuchungen. Hierbei könnte die Oxidationsstufe des Iods durch XPS-Messungen bestimmt werden. Auch die vielversprechenden photokatalytischen Eigenschaften von ioddotiertem Titan(IV)-oxid könnten durch Verkleinerung der Partikelgröße und der Bildung von Rutil bzw. Rutil-Anteilen nochmals verbessert werden. Ebenfalls verfügt die Übertragung der Dotierung mit Iodionen auf weitere Metalloxide über viel Potential. Beispielsweise ist die Darstellung von ioddotiertem Zinnoxid denkbar, welches ein mögliches Ersatzmaterial für FTO bzw. ATO (mit Fluor/Antimon dotiertem Zinnoxid) darstellt.

10 Anhang

10.1 Literaturverzeichnis

- [1] K. Wegner, S. E. Pratsinis, M. Köhler, Kapitel 9: *Nanomaterialien und Nanotechnologie*, Band 2 „Neue Technologien“, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.*, **122**(8) (2010) 1402-1437.
- [3] R. Hauschild, *ZnO-Nanosäulen als Laseremitter*, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2006**.
- [4] A. Leute, *Phys. Unserer Zeit*, **5** (2004) 206.
- [5] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, *Physik Journal*, **5**(1) (2006) 33-39.
- [6] B. Zhu, *Int. J. Energy Res.*, **33** (2009) 1126-1137.
- [7] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem Int. Ed.*, **46** (2007) 5480-5486.
- [8] E. E. Carpenter, *J. Magnetism and Magnetic Mat.*, **225** (2001) 17-20.
- [9] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Adv. Mater.*, **11**(3) (1999) 223-227.
- [10] K. K. Nanda, *Pramana J. Phys.*, **72**(4) (2009) 617-628.
- [11] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit*, **1** (2001) 32-41.
- [12] K. Feddern, *Dissertation, Synthese und optische Eigenschaften von ZnO Nanokristallen*, Universität Hamburg, **2002**.
- [13] A. S. Dorcheh, M. H. Abbasi, *J. Mater. Process. Tech.*, **199** (2008) 10-26.
- [14] P. Li, K. Nakanishi, T. Kokubo, K. de Groat, *Biomaterials*, **14**(13) (1993) 963-968.
- [15] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, *J. Aerosol Sci.*, **29**(5/6) (1998) 511-535.
- [16] D.S. Patil, K. Prabhakaran, S.C. Sharma, *Ceramics Int.*, **34** (2008) 1195-1199.
- [17] A. Reckziegel, *Eigenschaften und Anwendungen von Hochleistungskeramik aus Zirkoniumdioxid*, Technische Keramik, (1989) 254-258, überarbeitet, FRIATEC AG, **2004**.

- [18] M. Winterer, *Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2002**.
- [19] M. Mehring, *Coordination Chem. Reviews*, **251** (2007) 974-1006.
- [20] H. Hosono, *Thin Solid Films*, **515** (2007) 6000-6014.
- [21] U.S. Department of Energy, *Critical Materials Strategy*, **2010**.
- [22] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, B. Pradeep, *Brazilian J. Phys.*, **39**(4) 2009 629-632.
- [23] V. Tiron, L. Sirghi, G. Popa, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4305–4309.
- [24] K. V. S. Rao, A. Rachel, M. Subramanyam, P. Boule, *Appl. Cat. B: Env.*, **46** (2003) 77-85.
- [25] H. Pines, W. O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**(10) (1960) 2471-2483.
- [26] Q. Zhang, Y. Li, E. A. Ackermann, H. Li, *Applied Catalysis A: General*, **400** (2011) 195-202.
- [27] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, *Nanotechnologie*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2004**.
- [28] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, T. Hyeon, *Angew. Chem.*, **119** (2007) 4714 – 4745
- [29] S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen, S. G. Shyu, M. S. Seehra, *Physical Review B*, **71** (2005) 201307-1-4.
- [30] A. Smith, S. Nie, *Acc. Chem. Res.*, **43** (2010) 190-200.
- [31] D.J. Kohls, G. Beaucage, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, **6** (2002) 183–194.
- [32] Schutzrecht, R. D. Juch, EU-Patent 0680746A1, **1995**.
- [33] D. Leibfried, E. Knill, S. Seidelin, D. J. Wineland, *Nature*, **438** (2005) 639-642.
- [34] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.*, **119** (2007) 1242-1266.
- [35] B.T. Mossmann, J. Bignon, M. Corn, J. B. Gee, *Science*, **247** (1990) 294-301.
- [36] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.*, **33** (1989) 223-315.
- [37] E. Matijevic, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **18**(9) (1998) 1357-1364.
- [38] D. S. Patil, R. Dayal, C. D. Prasad, S. C. Sharma, *Ceramics Int.*, **34** (2008) 1195-1199.
- [39] J. Bloom, M. C. Hash, J. P. Zebrowski, K. M. Myles, M. Krumpelt, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 739-747.
- [40] C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart, A. Banabe, *J. Alloys a. Comp.*, **452** (2008) 377-383.

- [41] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92** (2008) 1639-1645.
- [42] H. Bielawa, V. Hagen, M. Kurtz, E. Löffler, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **31** (2000) 860-863.
- [43] R. Ramamoorthy, R. N. Viswanath, S. Ramasamy, *Nano Structured Mater.*, **6** (1995) 337-340.
- [44] H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit*, **3** (2001) 176-184.
- [45] <http://ultrasil.evonik.de/product/ultrasil/de/ueber/herstellung/>, Version 27.05.2012.
- [46] Schutzrecht, O. Thalwitzer, DE-Patent 50605, **1889**.
- [47] Schutzrecht, H. Mangold, D. Kerner, P. Kleinschmit, Degussa AG, DE-Patent 19530339A1, **1997**.
- [48] H. A. Miers, F. Isaac, *J. Chem. Soc.*, **89** (1906) 413.
- [49] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **22** (1897) 289.
- [50] K. Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harry Deutsch Thun, Frankfurt/Main, **1988**.
- [51] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, dritte korrigierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [52] G. Tammann, *Z. Phys. Chem.*, **25** (1898) 414.
- [53] A. Kumar, T. Homann, K. Jug, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6802-6809.
- [54] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **6** (2000) 1127-1138.
- [55] D. R. Powers, *J. Am. Cer. Soc.*, **61** (1978) 295-297.
- [56] W. G. French, L. J. Pace, V. Foertmeyer, *J. Phys. Chem.*, **82**(20) (1978) 2191-2194.
- [57] T. Giesenberg, Dissertation, *Synthese, Funktionalisierung und Verwendung von Chlorsiloxanpartikeln*, Universität Hannover, **2003**.
- [58] K. Aarset, Q. Shen, H. Thomassen, K. Hedberg, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 1644-1652.
- [59] E. Emig, G. Klemm, *Technische Chemie*, Springer-Lehrbuch, 5te Auflage, Heidelberg, **2005**.

- [60] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, Teubner Verlag, 2te Auflage, Wiesbaden, **2007**.
- [61] J. Zierip, K. Bühler, *Grundzüge der Strömungslehre*, Teubner Verlag, 7te Auflage, Wiesbaden, **2008**.
- [62] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, A. Renken, *Technische Chemie: Lehrbuch*, Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, Weinheim, **2006**.
- [63] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, (**1918**) 98.
- [64] F.E. Kruis, K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, B, *Aerosol Sci. Techn.*, **19** (1993), 514.
- [65] C. J. Choi, X. L. Dong, B. K. Kim, *Scripta mater.*, **44** (2001) 2225-2229.
- [66] K. K. Akurati, S. S. Bhattacharya, M. Winterer, H. Hahn, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (2006) 2248-2254.
- [67] E. J. Jacquemijns, P. J. van der Put, J. Schoonman, *High Temperatures-High Pressures*, **20** (1988) 31-34.
- [68] J. Zheng, X. Song, N. Chen, X. Li, *Crystal Growth & Design*, **8**(5) (2008) 1760-1764.
- [69] S. Klein, M. Winterer, H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition*, **4**(4) (1998) 143-149.
- [70] K. Itatani, T. Kubozono, F. S. Howell, M. Kinoshita, *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 1158-1165.
- [71] C. Brüning, Dissertation, *Gasphasensynthese oxidischer Lithiumionenleiter*, Universität Hannover, **2010**.
- [72] G. P. Fotou, T. T. Kostas, B. Anderson, *Aerosol Sci. and Tech.*, **33**(6) (2000) 557-571.
- [73] B. Poller, Dissertation, *Untersuchung zur Darstellung von Transparent Conducting Oxides*, Universität Hannover, **2010**.
- [74] K. J. Hüttinger, *Chem. Vap. Deposition*, **4**(4) (1998) 151-158.
- [75] E. Broszeit, H. M. Gabriel, *Z. Werkstofftech.*, **11** (1980) 31-40.
- [76] T. Tani, L. Mädler, S. E. Pratsinis, *J. Nanoparticle Res.*, **4** (2002) 337-343.
- [77] R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Adv. Powder Tech.*, **17**(5) (2006) 457-480.
- [78] D. E. Meyer, M. A. Curran, M. A. Gonzalez, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(5) (2009) 1256-1263.

- [79] K. Prabhakaran, M. O. Beigh, J. Lakra, S. C. Sharma, *J. Mater. Processing Tech.*, **189** (2007) 178-181.
- [80] C. Pantarani, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Nanoparticle Research*, **5** (2003) 47-53.
- [81] G. Skandan, *Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics*, *Nano Structured Mater.*, **5**(2) (1995) 111-126.
- [82] K. Wegner, S. E. Pratsinis, M. Köhler, Kapitel 9: *Nanomaterialien und Nanotechnologie*, Band 2 „Neue Technologien“, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [83] C. Wendt, Dissertation, *Darstellung oxidischer Partikel im Nano- und Mikrometerbereich aus der Gasphase*, Universität Hannover, **2006**.
- [84] F. E. Kruis, K.A. Kusters, S. E. Pratsinis, B. Scarlett, *Aerosol Sci. and Tech.*, **19**(4) (1993) 514-526.
- [85] A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 978.
- [86] D. Balzar, N. Auderbrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.*, **37** (2004) 911.
- [87] Z. Zhang, F. Zhou, E. J. Lavernia, *Metallurgical and Mater. Transactions A*, **31A** (2003) 1349-1355.
- [88] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Braunschweig, **1994**.
- [89] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. Stichwort: Pulverdiffraktometrie.
- [90] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [91] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys. (Leipzig)*, **12** (1931) 593-601.
- [92] P. Kubelka, *J. Optical Soc. Am.*, **38**(5) (1948) 448-457.
- [93] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, 1st edition, Plenum, London, New York, **1974**.
- [94] H. Saal, M. Binnewies, M. Schrader, K. Jug, *Chem. Eur. J.*, **15** (2009) 6408-6414.
- [95] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: REM.
- [96] S. Flegler, J.W. Heckmann, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.

- [97] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: Massenspektrometrie.
- [98] M. Oehme, *Praktische Einführung in GCMS-Analytik mit Quadrupolen*, Hüthig-Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [99] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: TG DTA.
- [100] Hemminger, Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, S. 57–99, Berlin Springer **1989**.
- [101] R. C. Mackenzie, *Pure & Appl. Chem.*, **57**(11) (1985) 1737-1740.
- [102] G. G. Guilbault, *Pure & Appl. Chem.*, **52** (1980) 2385-2391.
- [103] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: RFA.
- [104] Lachance, G. R.; Claisse, F.; Chessin, H., *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Application*, Wiley, New York, **1995**.
- [105] Atkins, Janssens, K., Adams, F. C., Rindby, A., *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*, Wiley, New York, **1995**.
- [106] S. J. Greg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press San Diego, **1982**.
- [107] S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Oxford University Press, London, **1943**.
- [108] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: ICP-OES.
- [109] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [110] S. B. Hein, Dissertation, *Gasphasensynthese einiger ausgewählter oxidischer Partikel*, Universität Hannover, **2007**.
- [111] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [112] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, 2. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden **2008**.
- [113] Y. Suyama, T. Mizobe, A. Kato, *ZrO₂ Powders produced by Vapor Phase Reaction*, Ceramurgia Int., **3**(4) (1977) 141.
- [114] Schutzrecht, A. O. Isenberg, Westinghouse Electric Corp., US-Patent 4597170, **1986**.

- [115] H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **410** (1974) 251-268.
- [116] T. Minami, H. Sato, H. Sonohara, I. Fukada, *Thin Solid Films*, **253** (1994) 14-19.
- [117] K. Haga, F. Katahira, H. Watanabe, *Thin Solid Films*, **343-344** (1999) 145-147.
- [118] K. Haga, T. Shishido, K. Nakajima, T. Matsunaga, *Surface Review and Lett.*, **14**(4) (2007) 783-787.
- [119] J. B. Baxter, E. S. Aydil, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(1) (2009) H52-H58.
- [120] H. Oppermann, K. Witte, K. Zacher, H. Brückner, *Z. anorg. allg. Chem.*, **601** (1991) 83-92.
- [121] Leopold Gmelin, *Bismutorganische Verbindungen: Ergänzungswerk Band 47*, Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **1977**.
- [122] M. Leskelä, L. Niinistö, E. Nykänen, M. Tiitta, *Thermochimica Acta*, **175** (1991) 91-9.
- [123] H. A. Abbas, F. F. Hamad, A. K. Mohamad, M. Kilo, *Diffusion Fundamentals*, **8** (2008) 7.1-7.8.
- [124] D. G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca, *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 5563-5567
- [125] H. G. Scott, *Journal of Material Science*, **10** (1975) Nr. 9 1527-1535.
- [126] A. Weber, Dissertation, *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Karlsruhe, **2002**.
- [127] Schutzrecht, W. Nernst, CH-Patent 15183, **1897**.
- [128] A. Orera, P. R. Slater, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 657-690.
- [129] V. V. Srdic, M. Winterer, H. Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(4) (2000) 729-36.
- [130] V. V. Srdic, M. Winterer, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **26** (2006) 3145–3151.
- [131] H. Koerner, J. Kelly, J. George, R. A. Vala, *Macromolecules*, **42** (2009) 8933-8942.
- [132] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, A. Waag, *Physik Journal*, **5**(1) (2006) 33-39.
- [133] N. Izyumskaya, V. Avrutin, Ü. Özgür, A. Morkoc, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**(5) (2007) 1439-1450.
- [134] A. E. Tsurkan, N. D. Fedotova, L. V. Kicherman, and P. G. Pas'ko, *Semiconductors*, (**1975**) 1183.
- [135] W. Wang, H. Huang, Z. Li, C. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(11) (2008) 3817-3819.

- [136] H.-D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics*, **75** (1995) 167-178.
- [137] M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, G. Kiriakkidis, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10** (2005) 335-340.
- [138] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) L743-L746.
- [139] V. Tiron, L. Sirghi, G. Popa, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4305-4309.
- [140] S. Danwittayakul, J. Dutta, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 5518-5526.
- [141] W. J. E. Beek, M. M. Wlenk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **16**(12) (2004) 1009-1013.
- [142] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozłowski, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 244102.
- [143] A. Leute, *Phys. Unserer Zeit*, **5** (2004) 206.
- [144] J. Liqiang, S. Xiaojun, F. Honggang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **79** (2003) 133-151.
- [145] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3789-3798.
- [146] S. Polarz, A. Roy, M. Driess, *Small*, **1**(5) (2005) 540-552.
- [147] Moazzam Ali, Dissertation, *Chemical Vapor Synthesis and Characterization of Undoped, Doped and Functionalized ZnO Nanoparticles*, Universität Duisburg, **2010**.
- [148] H. Kleinwechter, C. Janzen, J. Knipping, P. Roth, *J. Mater. Sci.*, **37** (2002) 4349-4360.
- [149] W. Jin, I. K. Lee, A. Kompch, M. Winterer, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **27** (2007) 4333-4337.
- [150] J. Brehm, M. Winterer, H. Hahn, *J. Appl. Physics*, **100** (2006) 064311.
- [151] Römpf Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: Zinkorganische Verbindungen.
- [152] M. A. Siddiqi, R. A. Siddiqui, B. Atakan, *J. Chem. Eng. Data*, **54** (2009) 2795-2802.
- [153] K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 1931-1936.
- [154] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, *Fundstellenliste der für Lebensmittel zu technologischen Zwecken zugelassenen Zusatzstoffe*, Zinkacetat deklariert als E650, **2004**.
- [155] J. W. Bae, S.W. Lee, G. Y. Yeom, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) D34.
- [156] A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **502** (2006) 212-218.

- [157] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films*, **260** (1995) 19-20.
- [158] M. H. Yoon, S. H. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** (2002) 1703-1704.
- [159] V. Raghavan, *J. Phase Equilibria and Diffusion*, **31**(4) (2010) 379-380.
- [160] R. Hansson, P.C. Hayes, and E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B*, **35** (2004) 633-642.
- [161] A. Paul, H. N. Acharya, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 1716-1722.
- [162] K. Kaiya, K. Omichi, N. Takahashi, H. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **409** (2002) 116-119.
- [163] <http://www.recylex-germany.com/norzinco/verfahren.html>, **27.05.2012**.
- [164] V. V. Srdic, M. Winterer, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 2668-2674.
- [165] P. Shuk, H. D. Wiemhöfer, U. Guth, M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **89** (1996) 179-196.
- [166] L. J. Gauckler, D. Beckel, B. E. Buegler, E. Jud, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp, J. Richter, *Chimia*, **58** (2004) 837-850.
- [167] J. W. Medernach, *J. Solid State Chem.*, **15** (1975) 352-359.
- [168] J. W. Medernach, R. C. Martin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**(1) (1975) 63-66.
- [169] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, N. Näfe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **19** (1999) 1801-1826.
- [170] J. W. Medernach, R. L. Snyder, *J. Am. Ceramic Soc.*, **61**(11-12) (1978) 494-497.
- [171] M. Mehring, *Coord. Chem. Reviews*, **251** (2007) 974-1006.
- [172] Z. Jiang, Z. Lei, B. Ding, F. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 8322-8330.
- [173] M. J. Verkerk, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1980) 81-90.
- [174] Takahashi, T., Iwahara, H. and Arao, T., *J. Appl. Electrochem.*, **5** (1975) 187-195.
- [175] F. Abraham, M. F. Debrenville-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 529.
- [176] I. Bloom, M. C. Hash, J. P. Zebrowski, M. Krumpelt, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 739-747.
- [177] Z. M. Tian, L. Yuan, X. L. Wang, L. Llu, *J. Appl. Phys.*, **106** (2009) 103912.

- [178] T. J. Park, G.C. Papaefthymiou, A. R. Moodenbaugh, S. S. Wang, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 2099-2105.
- [179] A. Beran, E. Libowitzky, M. Burianek, H. Schneider, *Cryst. Res. Technol.*, **43**(11) (2008) 1230-1239.
- [180] S.Zha, J. Cheng, Y.Liu, X.Liu, G. Meng, *Solid State Ionics*, **156** (2003) 197-200.
- [181] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., **25**(11) (1974) 5.
- [182] M. Schmidt, H. Oppermann, H. Brückner, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.*, **623** (1997) 1945-1953.
- [183] M. Schmidt, H. Oppermann, H. Brückner, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.*, **622** (1996) 2107-2114.
- [184] M. Schmidt, H. Oppermann, H. Brückner, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.*, **625** (1999) 1001-1012.
- [185] C. Bedoya, G. G. Condorelli, S. T. Finocchiaro, S. Carella, *Chem. Vap. Deposition*, **11** (2005) 261-268.
- [186] C. Bedoya, G. G. Condorelli, G. Anastasi, I. L. Fragala, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3176-3183.
- [187] G. S. Hammond, D. C. Nonhebel, C. H. Wu, *Inorg. Chem.*, **2** (1) (1963) 73-76.
- [188] M. Leskelä, L. Niinstö, E. Nykänen, M. Tiitta., *Thermochimica Acta*, **175** (1991) 91-98.
- [189] X. Xu, *Materials Science Forum*, **475-479** (2005) 157-1160.
- [190] R. K. Datta, J. P. Meehan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383** (1971) 328-337.
- [191] S. H. Ehrman, M. I. Aquino-class, M. R. Zachariah, *J. Mater. Res.*, **14**(14) (1999) 1664-1671.
- [192] Q. Zhang, Y. Li, E. A. Ackerman, H. Li, *Appl. Cat. A: General*, **400** (2011) 195-202.
- [193] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**(7) (2007) 2891-2959.
- [194] G. Pfaff, P. Reynders, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 1963-1981.
- [195] J. H. Braun, A. Baidins, R. E. Marganski, *Prog. Org. Coat.*, **20**(2) (1992) 105-138.
- [196] Römpp Online Chemie Lexikon - Version 3.24, Thieme, **27.05.2012**. - Stichwort: Titandioxid.

- [197] A. Salvador, M. C. Pascual-Marti, J. R. Adell, A. Requeni, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **22** (2000) 301.
- [198] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **37** (1972) 238.
- [199] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry, Reviews*, **1** (2000) 1-21.
- [200] 97 - D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 2363-2376.
- [201] M. Grätzel, *Nature*, **414** (2001) 338-344.
- [202] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Sensor Lett.*, **1**(1) (2003) 42-46.
- [203] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **106**(10) (1994) 1148-1149.
- [204] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 6004-6008.
- [205] W. Ho, J. C. Yu, S. Lee, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1171-1176.
- [206] S. N. Subbarao, Y. H. Yun, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bulletin*, **13**(12) 1978 1461-1467.
- [207] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, Y. Yan, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 846-849.
- [208] W. Wei-an, S. Qian, W. Yu-ping, P. Pan-ying, *Appl. Surface Sci.*, **257** (2011) 3688-3696.
- [209] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, Y. Liu, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 1548-1552.
- [210] K. V. S. Rao, A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Appl. Cat. B: Environmental*, **46** (2003) 77-85.
- [211] I. Leppin, C. Voß, J. Freienberg, A. Flint, *Chemkon*, **15**(1) (2008) 19-24.
- [212] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69

10.2 Abkürzungsverzeichnis

Acac	Acetylacetonat
ATO	Antimon doped tin oxide
AZO	Aluminium doped zinc oxide
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BIMEVOX	Bismutmetallvanadiumoxid
BiMO	Bismutmetalloxid
ca.	circa
CVD	chemical vapor deposition
CVS	chemical vapor synthesis
CVC	chemical vapor condensation
CVP	chemical vapor precipitation
D_{Methode}	Partikeldurchmesser
DEZ	Diethylzink
DMZ	Dimethylzink
DTA	Differenz Thermoanalyse
EDX	energy-dispersive-X-ray
EI	Elektronenstoßionisation
FSP	flame spray pyrolysis
FTO	fluor doped tin oxide
FSZ	fully stabilized Zirconia
Hfac	Hexafluoroacetylacetonat
h,k,l	Miller Indizes
HOMO	highest occupied metal orbital

ICP	inductively-coupled-plasma
ITO	indium tin oxide
<i>J</i>	Keimbildungsrate
Lit.	Literatur
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LUMO	lowest occupied metal orbital
nm	Nanometer
mm	Milimeter
MS	Massenspektrometrie
OES	Optische Emissionsspektroskopie
<i>p</i>	Druck
PSZ	partly stabilized Zirconia
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
pXRD	powder X-Ray diffraction
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
RT	Raumtemperatur
SDM	Schwebekörperdurchflussmesser
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
Tab.	Tabelle
TCO	transparent conductive oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie

TMHD	Tetramethylhexadiketon
TSZ	tetragonal stabilized Zirconia
UV	Ultraviolett
VIS	Visible
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
YSB	Yttria stabilized Bismuth oxide
\dot{V}_{Ar,O_2}	Volumenstrom von Argon bzw. Sauerstoff
ϑ_R	Reaktionsofentemperatur
ϑ_{Me}	Precursortemperatur
τ	hydrodynamische Verweilzeit
τ_{RT}	Verweilzeit bei Raumtemperatur
τ_{ϑ}	Temperatur angepasste Verweilzeit

10.3 Verwendete Chemikalien

Aluminiumtrichlorid	Sigma-Aldrich, gepulvert, 98 %
Aluminiumtriiodid	Alfa Aesar, Stückchen, 95 %
Aluminium(III)-acetylacetonat	Acros Organics, Pulver, 97 %
Aluminium(III)-oxid, D < 50 nm (TEM)	Sigma-Aldrich, Pulver
Ammoniak-Lösung	Riedel-de Haën, 5 M in Wasser
Argon	Linde, 4,6 N
Bismuttriiodid	Sigma-Aldrich, Pulver, 99 %
Bismuttrichlorid	Sigma-Aldrich, Pulver, ≥98 %
Bismut(III)-oxid, D = 90-210 nm	Sigma-Aldrich, Pulver, 99,8 %
Dichlormethan	Sigma-Aldrich, ≥99,9 %
Iod	Riedel-de Haën, Stückchen
Isopropanol, wasserfrei	Sigma-Aldrich, 99,5 %
Natriumhydroxid	Acros Organics, 97 %
Natriumthiosulfat-hexahydrat	Fluka, purum, p.a., 99 %
Phenylmagnesiumchlorid	Sigma-Aldrich, 1 M in THF
Sauerstoff	Linde, 2,6 N
Tetrahydrofuran mit 250 ppm BHT, wasserfrei	Sigma-Aldrich, 99,9 %
2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion	Sigma-Aldrich, ≥98 %
Titan - 325 Siebung	Sigma-Aldrich, Pulver, 99,98 %
Yttriumtrichlorid, wasserfrei	Alfa Aesar, Pulver, 99,9 %
Ytterbiumtrichlorid, wasserfrei	Alfa Aesar, Pulver, 99,99 %
Zink	Riedel-de Haën, Stäbchen
Zirkoniumtetrachlorid, wasserfrei	Sigma-Aldrich, Pulver, ≥99,5 %

Zinkacetat-dihydrat	Sigma-Aldrich, Pulver, $\geq 99,0\%$
Zinkacetylacetonat-hydrat	Sigma-Aldrich, Pulver
Zirkoniumdioxid - 3 mol% Yttrium(III)-oxid (TZ-3) D < 100 nm	Tosoh, Pulver
Zirkoniumdioxid - 8 mol% Yttrium(III)oxid (TZ-8) D < 100 nm	Tosoh, Pulver

10.4 Verwendete Analysengeräte

Massenspektrometer:	<p>Finnigan MAT SSQ 7000 Massentrennung im Qudrupol-Feld Probenzuführung über Schubstage im Aluminiumtiegel EI, 70 kV</p> <p>Varian MAT 212 Massentrennung im magnetischen Sektorfeld Probenzufuhr über KNUDSEN-Zelle EI, 70 kV</p>
Rasterelektronenmikroskope:	<p>JEOL JSM-6700F Feldemmissionselektronenquelle Beschleunigungsspannung 0,5 kV - 30 kV</p> <p>FEI-Philips XL 30 Wolframhaarnadel-Kathode Beschleunigungsspannung: 0,5 kV - 30 kV EDX-Detektor: EDAX NEW XL-30 132-10 Software: EDAX Genesis 4.61</p>
Röntgen-Pulverdiffraktometer:	<p>STOE Stadi P, PSD Cu-Kα-Strahlung Software: STOE WinX^{POW}</p>
Transmissionselektronenmikroskop:	<p>JEOL JEM-2100F Schottky-Feldemitter (ZrO/W(100)) Beschleunigungsspannung: 200 kV Software: Oxford Instruments INCAEnergy</p>

UV-VIS-NIR-Spektrometer	Varian CARY 3 E Wellenlängenbereich: 175 nm - 3300 nm Software: Varian Cary Win UV
Infrarotspektrometer:	Bruker FT-IR Tensor 27 FT-IR-Spektrometer Wellenlängenbereich: 400 cm ⁻¹ - 4000 cm ⁻¹ ATR- und Transmissionsmodul Software: OPUS 5.0
ICP-OES-Spektrometer:	Varian ICP-OES 715 Sturman-Masters Zertäuberammer Argon-Plasma
μ-Röntgenfluoreszenzspektrometer:	Roanalytic - EAGLE μProbe Röntgenröhre Typ ORBM-P (Oxford Rhodium Beryllium) Rhodium-Target Spannung: 10-40 kV Strom 20-1000 μA
Kohlenstoffanalyse:	Eltra, CS-2000 Widerstandsofen IR-Detektor
Mikrowelle:	MLS START 1500 mit Monoblockrotor MR-8 HT
BET-Analyse:	QuantaChrome AS3B Software: Autosorb Multistation 1.23

10.5 Transportraten und Dampfdrücke

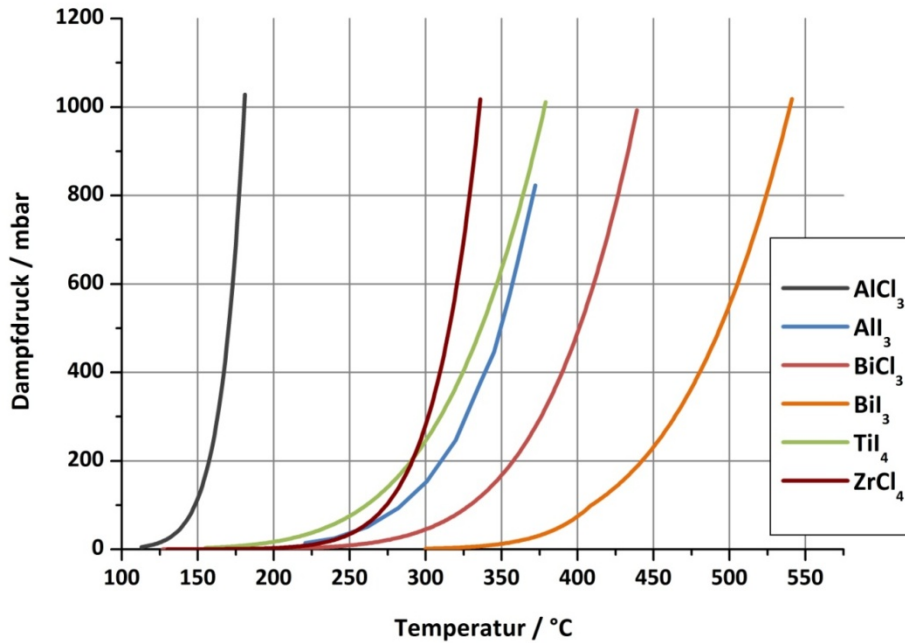


Abbildung 10-1: Berechnete Dampfdruckkurven für verwendete Metallhalogenide mit einem Siedepunkt von unter 600 °C [111].

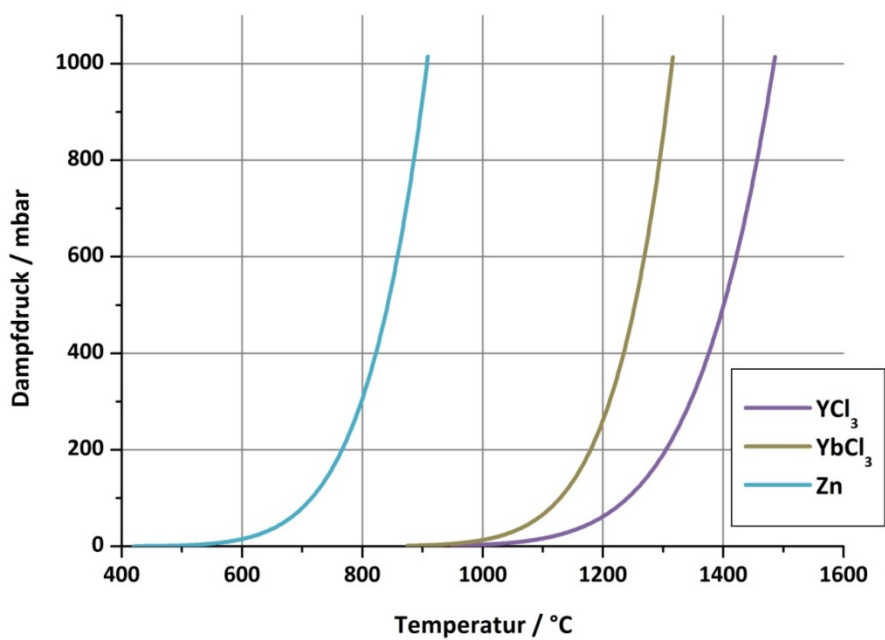


Abbildung 10-2: Berechnete Dampfdruckkurven von YCl₃, YbCl₃ und Zink [111].

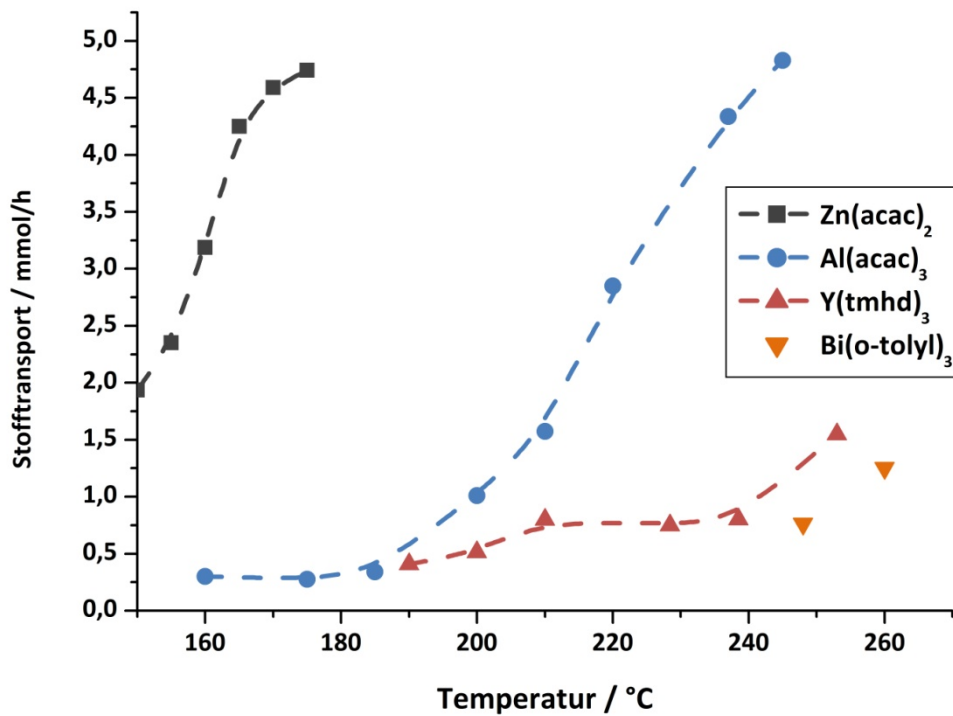


Abbildung 10-3: Ermittelter Stofftransport für die verwendeten kohlenwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen in einem 20 l/h Argonstrom und einem Rohrquerschnitt von 25 mm.

10.6 Kennzahlen der verwendeten Reaktoren

Berechnung der Kennzahlen

Für die Berechnung der Reaktorkennzahlen wird ausschließlich die Geometrie der Reaktionszone beachtet, das Precursorzuführungssystem bleibt folglich unbeachtet. Für die Bestimmung der Verweilzeit im Reaktor muss zunächst das Volumen der Reaktionszone nach Gleichung (10.1) ermittelt werden.

$$V_{Zone} = l \cdot \pi r^2 \quad (10.1)$$

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene hydrodynamische Verweilzeiten angegeben. Im einfacheren Fall wurde die Verweilzeit τ_{RT} genutzt, wobei der Quotient aus dem im SDM eingestellten Volumenstrom und dem Volumen der Reaktionszone gebildet wird.

$$\tau_{RT} = \frac{V_{Zone}}{\dot{V}_{SDM,RT}} \quad (10.2)$$

Die Volumenströme der SDMs wurden aus Tabellenwerken des Herstellers in Normlitern pro Stunde bestimmt, diese sind auf ein Gasvolumen bei 273 K definiert. Hierbei ist zu beachten, dass eine thermische Ausdehnung des Gases nicht einberechnet wurde. Diese ist bei den gegebenen Temperaturunterschieden von mehreren hundert Kelvin jedoch signifikant, sodass sich die Verweilzeit mit steigenden Reaktionstemperaturen deutlich verringert. Beispielsweise steigert sich der Volumenstrom von 273 K auf 800 K ungefähr um das Dreifache, sodass sich die Verweilzeit um den Faktor 3 verringert. Um dem Volumenanstieg des Gasgemisches Rechnung zu tragen, wurde dieser in der Verweilzeit τ_{θ} mit eingerechnet.

$$\tau_{\theta} = \tau_{RT} \frac{273 \text{ K}}{T_{\theta}} \quad (10.3)$$

Die an die Temperatur angepasste Verweilzeit ist ebenfalls leicht fehlerbehaftet, da die Gastemperatur in der Reaktionszone nicht sofort der Ofentemperatur entspricht. Die Gasentwicklung der Reaktion kann bei den gegebenen Bedingungen vernachlässigt werden.

Für die Bestimmung der Strömungsart und den Vergleich mit anderen Reaktoren wird die dimensionslose Reynoldszahl des Reaktors benötigt. Liegt diese unterhalb von 2300 kann bei den verwendeten glatten Röhrenreaktoren von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Bei Werten oberhalb von 2300 liegt eine turbulente Strömung vor. Die Reynoldszahl wird nach der folgenden Gleichung bestimmt.

$$Re = \frac{\rho \cdot \bar{u} \cdot D}{\eta} \quad \text{mit } \bar{u} = \frac{\pi \cdot r^2}{\dot{V}_{\theta}} \quad (10.4)$$

Hierbei entspricht ρ der Dichte des Gasgemisches, D dem Durchmesser des Reaktionsrohres, und η der dynamischen Viskosität des Gasgemisches [212]. Die dynamische Viskosität und die Dichte des Gasgemisches wurden nach folgender Gleichung berechnet.

$$x\rho_{Ar} + y\rho_{O_2} = \rho_{Misch}; \quad x\eta_{Ar} + y\eta_{O_2} = \eta_{Misch}; \quad \text{mit } x + y = 1 \quad (10.5)$$

Die hiernach berechneten physikalischen Eigenschaften der verwendeten Gase und Gemische sind in Tabelle 10-1 zusammengefasst.

Tabelle 10-1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gase bei unterschiedlichen Temperaturen.

Physikalische Eigenschaften	Bei T_{ϑ} 800 °C	Bei T_{ϑ} 1000 °C	Bei T_{ϑ} 1100 °C	Bei T_{ϑ} 1200 °C	Bei T_{ϑ} 1300 °C
Argon					
Dichte (δ) / kg/m ²	0,454	0,383	0,355	0,331	0,31
Dyn. Viskosität (η) / Pa·s	0,0000597	0,0000689	0,0000735	0,0000774	0,000082
Sauerstoff					
Dichte (δ) / kg/m ²	0,364	0,307	0,284	0,265	0,248
Dyn. Viskosität (η) / Pa·s	0,0000515	0,000058	0,0000613	0,0000643	0,0000677
Gasgemisch (50/50)					
Dichte (δ) / kg/m ²	0,409	0,345	0,3195	0,298	0,279
Dyn. Viskosität (η) / Pa·s	0,0000556	0,0000634	0,0000674	0,0000708	0,0000748

Kennzahlen für Reaktionen im System Y/Yb/Zr/O

Tabelle 10-2: Geometrische Eigenschaften der Apparatur zur Darstellung von YSZ und die daraus berechneten Reaktorkennzahlen bei einem Volumenstrom von 100 l/h und verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Physikalische Eigenschaften	Bei T_{ϑ} 800 °C	Bei T_{ϑ} 1000 °C	Bei T_{ϑ} 1100 °C	Bei T_{ϑ} 1200 °C	Bei T_{ϑ} 1300 °C
$D_{\text{Rohr}} / \text{m}$	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027
$L_{\text{Zone}} / \text{m}$	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
$A_{\text{Rohr}} / \text{m}^2$	0,0005725	0,0005725	0,0005725	0,0005725	0,0005725
$V_{\text{Zone}} / \text{m}^3$	0,0002433	0,0002433	0,0002433	0,0002433	0,0002433
Gesamtvolumenstrom / l/h	100	100	100	100	100
Temperatur angepasster Volumenstrom / m³/s	0,0001091	0,0001295	0,0001397	0,0001498	0,0001600
Mittl. Gasgeschw. \bar{u} / m/s	0,190	0,226	0,244	0,262	0,280
Verweilzeit τ_{ϑ} / s	2,23	1,88	1,74	1,62	1,52
Reynoldszahl /	37,8	33,2	31,2	29,7	28,1

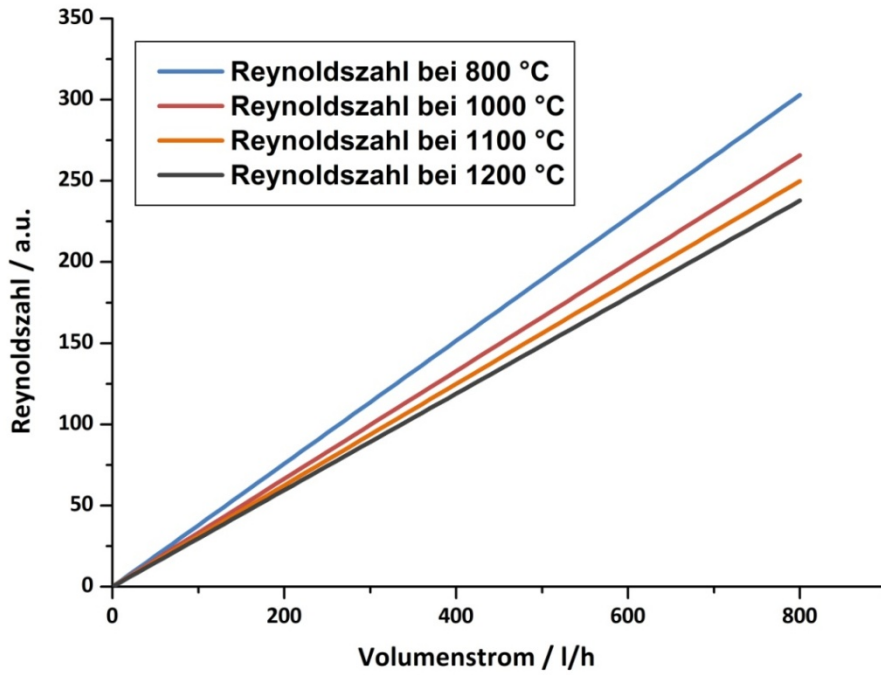


Abbildung 10-4: Berechnete Reynoldszahlen bei Variation des Volumenstroms der Synthesen im System Y/Yb/Zr/O.

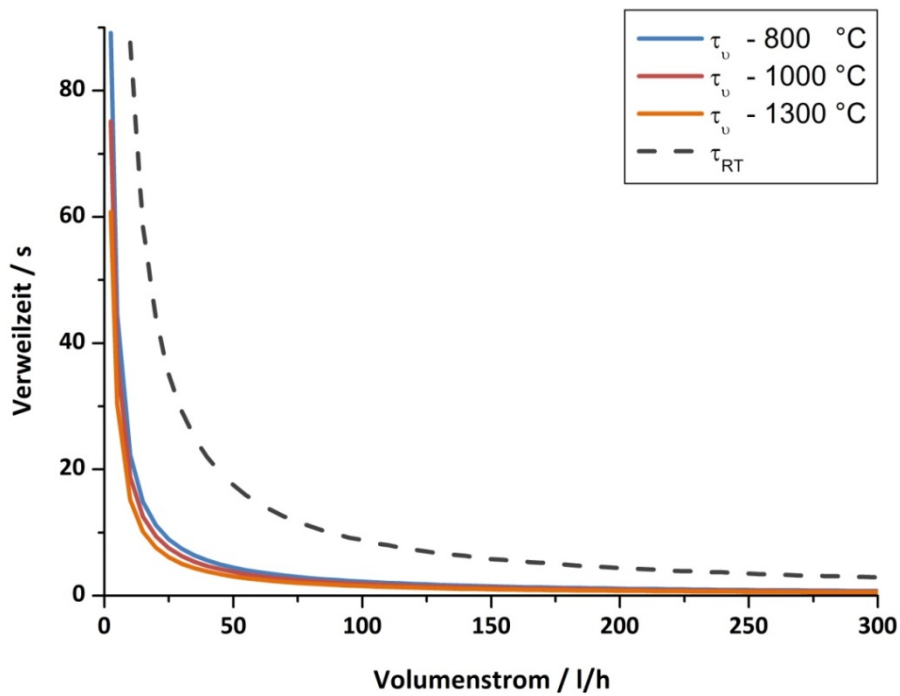


Abbildung 10-5: Berechnete temperaturangepasste Verweilzeiten τ_v bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit der Verweilzeit τ_{RT} ohne einberechnete Volumenausdehnung.

Kennzahlen für Reaktionen mit 2,7 cm Innendurchmesser und 48 cm Länge der Reaktionszone im Quarzrohr

Tabelle 10-3: Geometrische Eigenschaften der Apparatur mit großem Quarzrohr und die daraus berechneten Reaktorkennzahlen bei einem Volumenstrom von 100 l/h und verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Physikalische Eigenschaften	Bei T_{ϑ} 800 °C	Bei T_{ϑ} 1000 °C	Bei T_{ϑ} 1100 °C
$D_{\text{Rohr}} / \text{m}$	0,025	0,025	0,025
$L_{\text{Zone}} / \text{m}$	0,48	0,48	0,48
$A_{\text{Rohr}} / \text{m}^2$	0,0004908	0,0004908	0,0004908
$V_{\text{Zone}} / \text{m}^3$	0,000236	0,000236	0,000236
Gesamtvolumenstrom / l/h	100	100	100
Temperatur angepasster Volumenstrom / m^3/s	0,0001091	0,0001295	0,0001397
Mittl. Gasgeschw. $\bar{u} / \text{m/s}$	0,222	0,263	0,284
Verweilzeit $\tau_{\vartheta} / \text{s}$	2,16	1,82	1,69
Reynoldszahl /	40,9	35,9	33,7

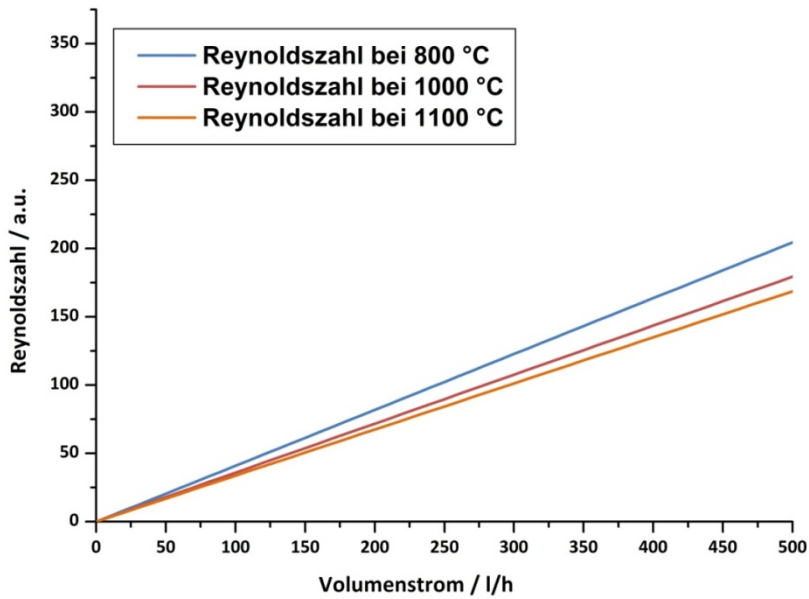


Abbildung 10-6: Berechnete Reynoldszahlen bei Variation des Volumenstroms der Synthesen im Quarzrohr mit 25 mm Innendurchmesser.

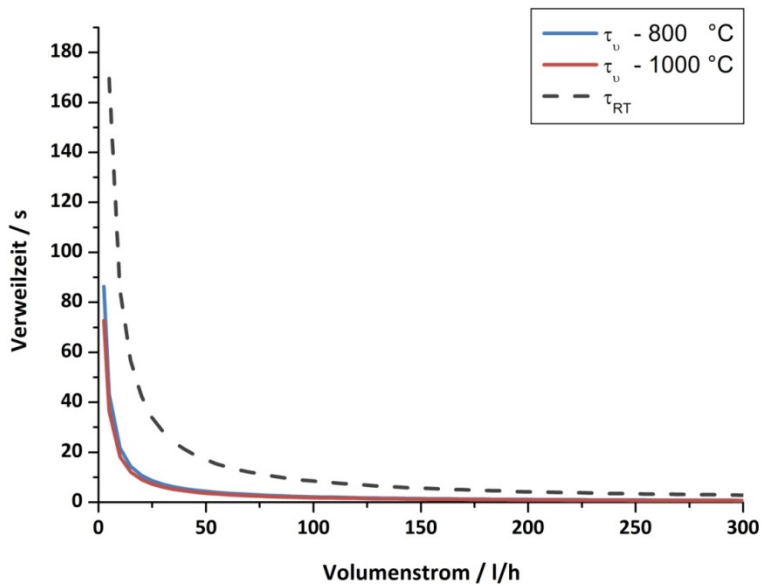


Abbildung 10-7: Berechnete temperaturangepasste Verweilzeiten τ_v bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit der Verweilzeit τ_{RT} ohne einberechnete Volumenausdehnung im Quarzrohr mit 25 mm Innendurchmesser.

Kennzahlen für Reaktionen mit 0,9 cm Innendurchmesser und 48 cm Länge der Reaktionszone im Quarzrohr

Tabelle 10-4: Geometrische Eigenschaften der Apparatur mit schmalem Quarzrohr und die daraus berechneten Reaktorkennzahlen bei einem Volumenstrom von 100 l/h und verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Physikalische Eigenschaften	Bei T_{ϑ} 800 °C	Bei T_{ϑ} 1000 °C	Bei T_{ϑ} 1100 °C
$D_{\text{Rohr}} / \text{m}$	0,009	0,009	0,009
$L_{\text{Zone}} / \text{m}$	0,48	0,48	0,48
$A_{\text{Rohr}} / \text{m}^2$	$6,36 \cdot 10^{-5}$	$6,36 \cdot 10^{-5}$	$6,36 \cdot 10^{-5}$
$V_{\text{Zone}} / \text{m}^3$	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$3,05 \cdot 10^{-5}$
Gesamtvolumenstrom / l/h	100	100	100
Temperatur angepasster Volumenstrom / m^3/s	0,0001091	0,0001295	0,0001397
Mittl. Gasgeschw. \bar{u} / m/s	1,72	2,04	2,20
Verweilzeit τ_{ϑ} / s	0,28	0,24	0,22
Reynoldszahl /	113,6	99,6	93,7

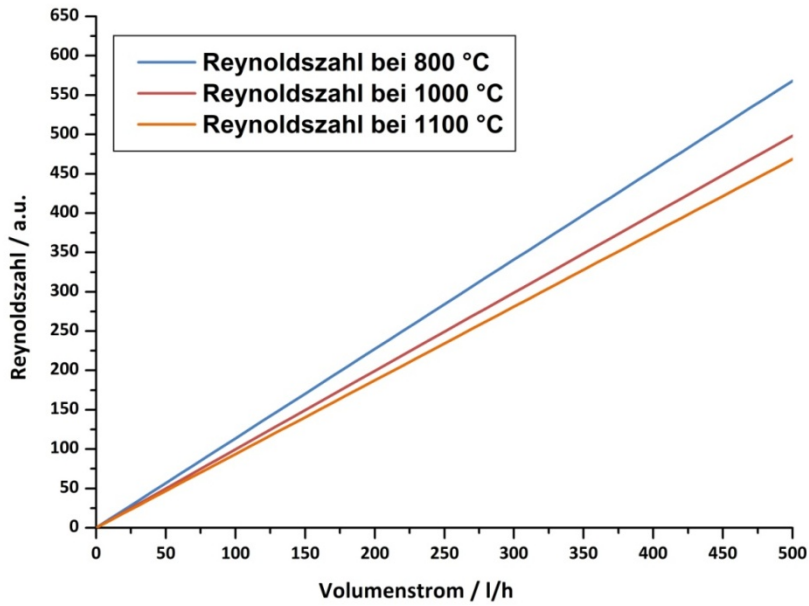


Abbildung 10-8: Berechnete Reynoldszahlen bei Variation des Volumenstroms der Synthesen im Quarzrohr mit 25 mm Innendurchmesser.

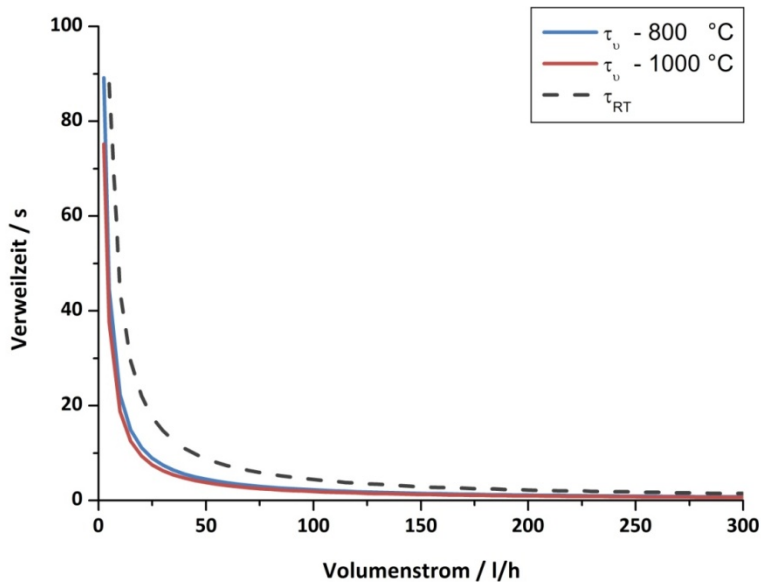


Abbildung 10-9: Berechnete temperaturangepasste Verweilzeiten τ_θ bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit der Verweilzeit τ_{RT} ohne einberechnete Volumenausdehnung im Quarzrohr mit 9 mm Innendurchmesser.

Synthesevorschriften der verwendeten Vorläuferverbindungen

Synthesevorschrift für Bi(o-tolyl)₃

In einem 500 ml Schlenkkolben wurden 0,65 g (3,33 mmol, 1 eq.) Bismuttrichlorid vorgelegt. Anschließend wurde der Kolben evakuiert und mit einem Heißluftfön ausgeheizt und nachfolgend mit Argon geflutet. Im Weiteren wurden ca. 170 ml abs. THF im Argon Gegenstrom zugegeben und danach wurde die Lösung mit einer Schale mit Eiswasser auf 0 °C gekühlt. Im Folgenden wurden vorsichtig 10 ml einer 1 Molaren Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (10 mmol, 3 eq.) unter starkem Rühren zugetropft. Hiernach wurde das Eisbad entfernt und die Lösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Als nächstes wurde unter starkem Rühren vorsichtig Eis und 5 ml einer pH-7 Puffer-Lösung zugegeben. Nachfolgend wurden 20 ml Dichlormethan zugeführt, sodass eine klare Phasengrenze zu erkennen war. Danach wurde die Lösung abfiltriert und das Filtrat in einem Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM ausgeschüttelt und anschließend wurden die organischen Phasen vereint und mit wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde daraufhin in einem Rotationsverdampfer entfernt. Das gebildete Rohprodukt wurde nachfolgend in Isopropanol umkristallisiert, sodass voluminöse farblose Nadeln erhalten wurden. Das Produkt wurde im Massenspektrometer auf seine Reinheit überprüft.

Es wurden insgesamt 1,05 g Produkt (Ausbeute: 65 %) erhalten.

Synthesevorschrift für Titanetraiodid

In einem 500 ml Schlenkfinger wurden 0,9 g Titanpulver (18,8 mmol, 1 eq.) vorgelegt. Im Folgenden wurde der Kolben evakuiert und mit einem Heißluftfön für 3 min ausgeheizt. Anschließend wurde der Schlenkfinger mit Argon geflutet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Hiernach werden 12 g Iod (94,5 mmol, 5 eq.) im Argon Gegenstrom zugegeben und dann der Schlenkfinger erneut evakuiert. Im Weiteren werden alle Hähne des Schlenkfinger verschlossen und daraufhin der Kolben vorsichtig mit dem Heißluftfön erhitzt bis eine Reaktion einsetzt. Es wurde darauf geachtet, dass der obere Teil des Schlenkfingers den Siedepunkt von Iod nicht überschritten hat. Danach wurde solange vorsichtig weiter erhitzt, bis sich die Reaktion von alleine erhält und anschließend gewartet, bis sich der Schlenkfinger wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hat. Hiernach wurde das schwarze Rohprodukt mit dem Heißluftfön an den Wandungen erhitzt, sodass es auf den Boden herab fällt. Hierbei kam es noch zu leichten Funkenbildungen mit verbliebenen Edukten und es war ein rotes Gas im Schlenkfinger zu erkennen. Im Folgenden wurde der Kolben erneut abgekühlt und es wurde im Argon Gegenstrom ein Waschflaschenaufsatz auf den Schlenkfinger gesetzt. Dieser wurde mit Argon gespült, welches mit einem PVC-Schlauch in eine Waschflasche mit Natriumthiosulfat-Lösung geleitet wurde. Im Weiteren wurde der Schlenkfinger mit dem Rohprodukt in einem Ofen auf

110 °C erhitzt und das überschüssige Iod für drei Stunden mit einem Argonstrom in die Natriumthiosulfatlösung geleitet. Das entstandene Produkt wird im Massenspektrometer auf Reinheit geprüft und bis zur Synthese im Schlenkfinger unter Argon aufbewahrt. Es handelt sich um einen schwarz, silbrigen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von etwa 150 °C der beim Erhitzen ein rotes Gas freisetzt. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet, da kleinere Iod-Reste und nicht verdampfbares Titanoxid bei der Synthese nicht stören.

Es wurden insgesamt 9,3 g Produkt erhalten (Ausbeute: 93 %).

Synthesevorschrift für $Y(\text{tmhd})_3$

Es wurden 0,612 g YCl_3 (3,132 mmol, 1 eq.) in einem 250 mL Schlenkkolben vorgelegt und in einer Lösung aus 40 ml dest. Wasser und 40 ml Isopropanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,96 ml H-TMHD (9,396 mmol, 3 eq.) zugegeben und anschließend wurden 4 ml einer 5 M Ammoniak-Lösung tröpfchenweise unter starkem Rühren zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat in einem Schütteltrichter dreimal mit jeweils 40 ml DCM ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden im Anschluss vereint und mit Calciumchlorid getrocknet. Nachfolgend wurde das Calciumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der entstandene orangene Rückstand wurde bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar und 150 °C durch Sublimation aufgereinigt. Das farblose Produkt wurde im Massenspektrometer und mithilfe eines Röntgenpulverdiffraktometers auf Reinheit geprüft. Es wurden insgesamt 1,65 g Produkt (Ausbeute: 41 %) erhalten.

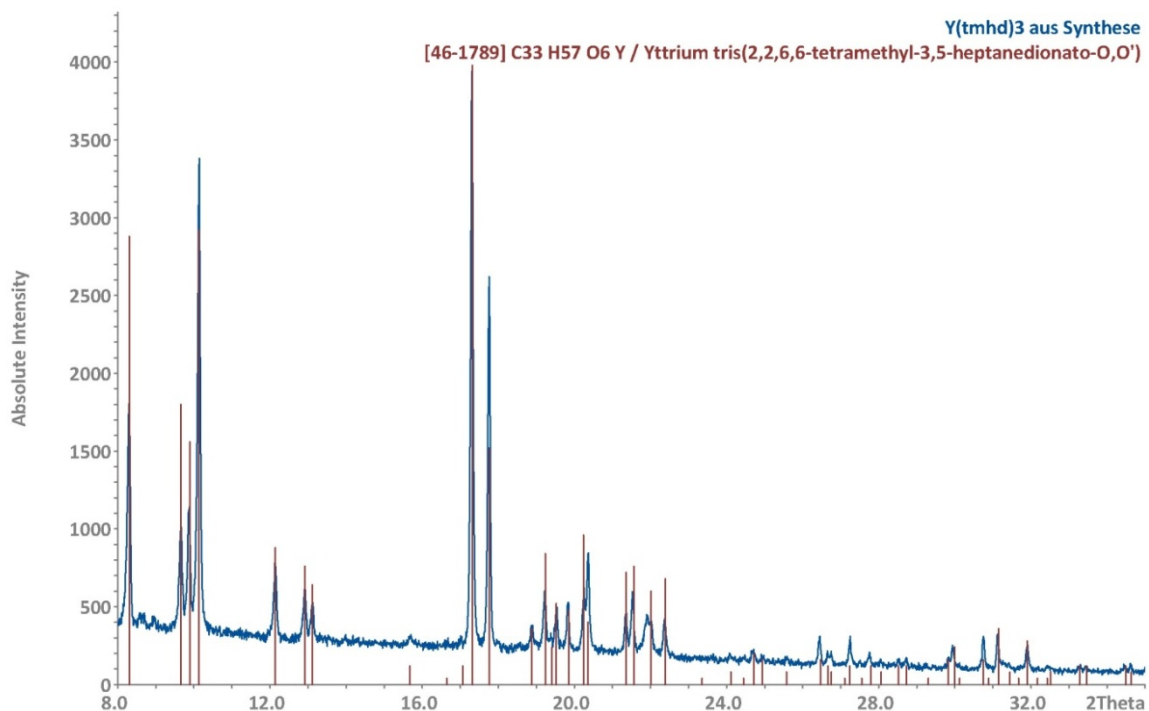


Abbildung 10-10: Vergleich des Pulverdiffraktogramms vom synthetisierten $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ mit dem ICDD-Datensatz.

10.7 Spektren und Analyseergebnisse

Vergleich der ICP-OES- und μ -RFA-Ergebnisse

Zur Bestimmung des Yttrium-Gehalts in den erstellten Proben wurden standardlose Messungen mithilfe der μ -RFA-Spektroskopie durchgeführt. Hierzu wurden die YSZ-Proben mit 40 kV angeregt und jeweils die K-Banden von Yttrium bzw. Zirkonium quantifiziert, da sich die L-Banden der Elemente überlagern. Die verwendeten K-Banden von Yttrium und Zirkonium liegen bei ca. 15 eV bzw. 17 eV. Deshalb konnte keine EDX-Analyse mit den verwendeten Rasterelektronenmikroskopen durchgeführt werden, da hierfür die Anregungsenergie nicht ausreichend gewesen wäre.

Zur Verifizierung dieser Messergebnisse wurde eine Doppelbestimmung an der ICP-OES durchgeführt. Hierzu wurden ca. 50 mg der YSZ-Proben mit 2 mL konzentrierter Salzsäure und 4 mL konzentrierter H_2SO_4 in einem Teflongefäß bei max. 250 °C in einer Mikrowelle aufgeschlossen. Anschließend wurden die Proben mit 2%iger HNO_3 überführt und verdünnt und gegen eine 6-Punkt Kalibration vermessen. Durch einen Leeraufschluss wurden Fehler durch Kontamination der Behälter ausgeschlossen. Die Ergebnisse beider Aufschlussreihen waren vollständig identisch. Es wurden ausschließlich reinste Säuren und tridest. Wasser verwendet. Alle verwendeten Probengefäße wurden über mehrere Wochen in 2%iger HNO_3 aufbewahrt,

um Kontaminationen zu vermeiden. Der Vergleich gegen die standardlose μ -RFA zeigt eine ausreichende Übereinstimmung beider Methoden. Die mittlere Abweichung beider Methoden beträgt 0,22 At%, wobei die μ -RFA im Schnitt leicht erhöhte Messwerte angibt (s. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Tabelle 10-5: Vergleich der Analysenergebnisse verschiedener YSZ-Proben aus μ -RFA und ICP-OES.

Probe	Y-Gehalt aus μ -RFA / At%	Y-Gehalt aus ICP-OES / At%	Differenz / Δ At%
TZ-3Y	6,4	6,12	0,28
TZ-8Y	16,2	15,84	0,36
Zr-28	2,2	2,43	-0,23
Zr-36	4,9	4,51	0,39
Zr-29	6,3	6,29	0,01
Zr-30	13,7	13,39	0,31
Zr-26	15,8	15,35	0,45

Die Genauigkeit der μ -RFA erscheint in diesem Fall ausreichend zu sein, sodass für standardmäßige Messungen diese weniger aufwändige Methode verwendet wurde.

REM-Aufnahmen

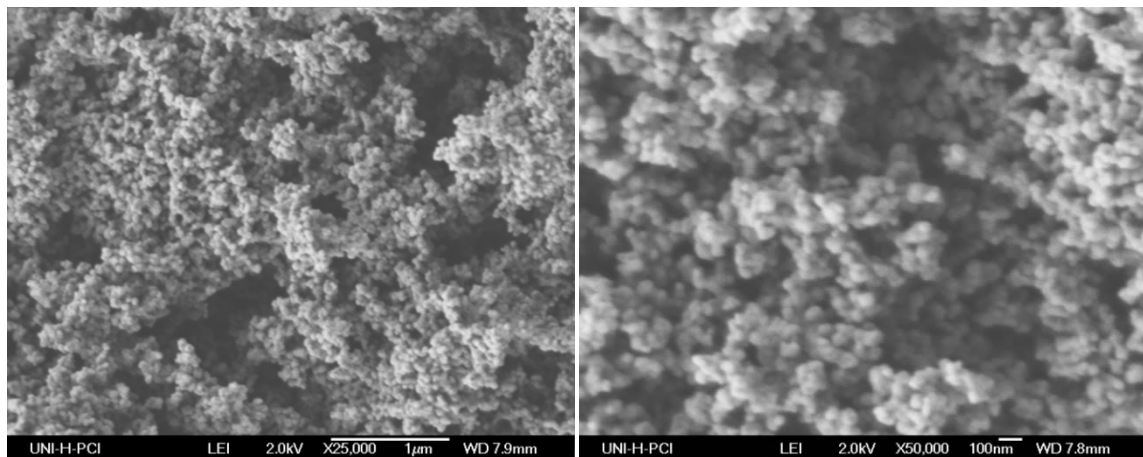


Abbildung 10-11: REM-Aufnahmen von dem Produkt TZ-3 der Firma TOSOH, mit einem Yttriumgehalt von ca. 3 At%.

Röntgenpulverdiffraktogramme

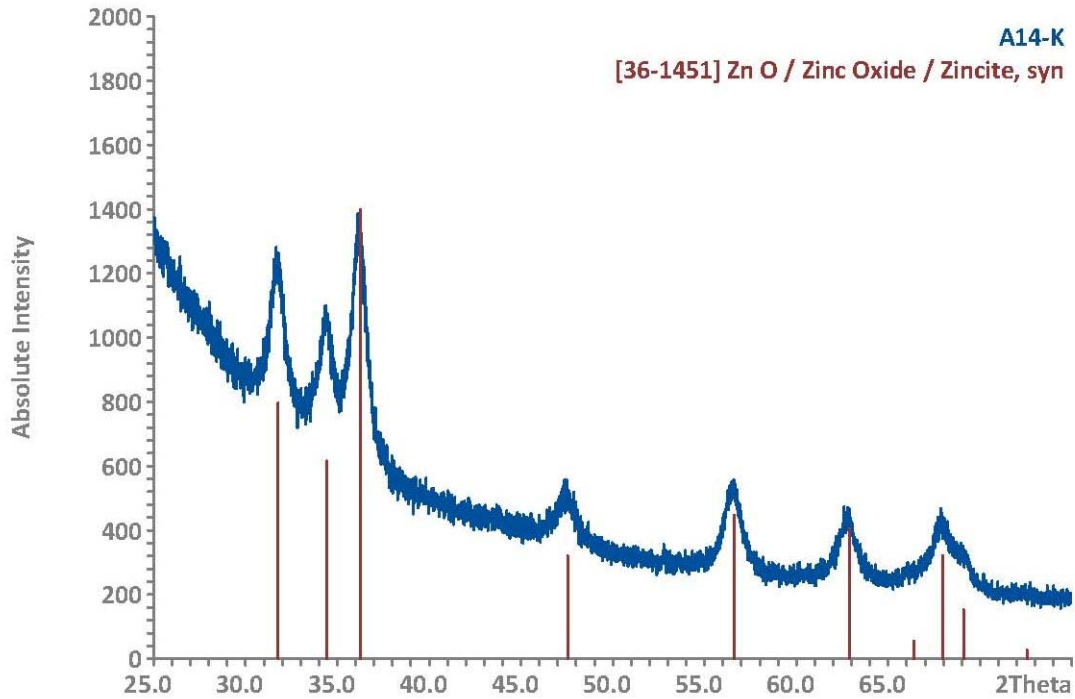


Abbildung 10-12: Die röntgenographische Untersuchung der Probe A14 zeigt reines Zinkoxid.

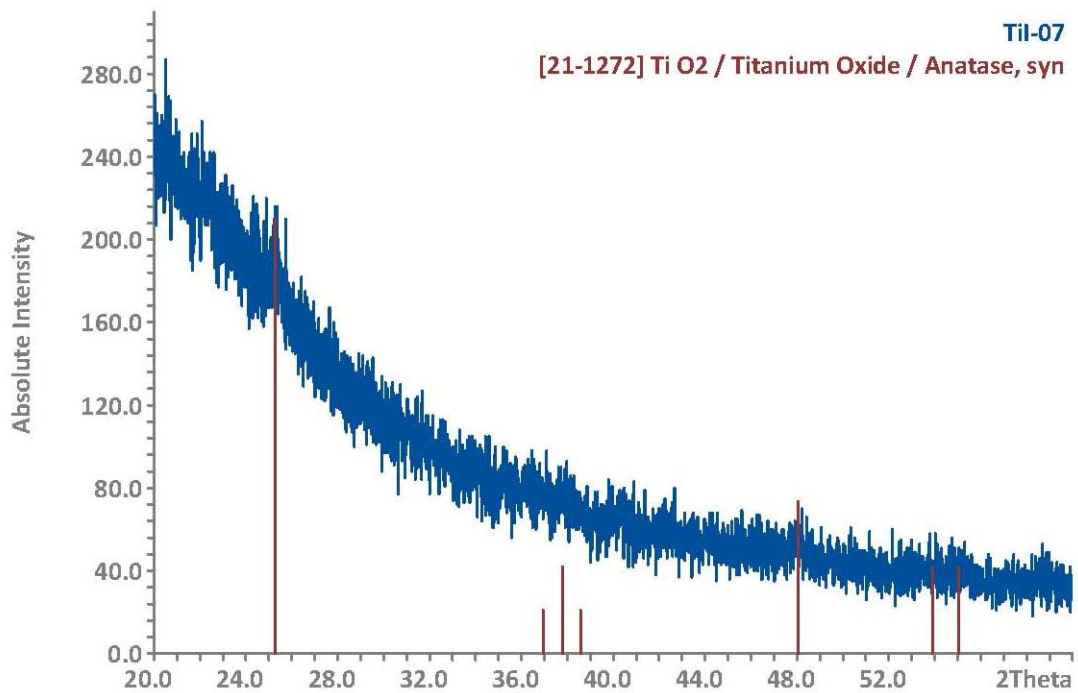


Abbildung 10-13: Die röntgenographische Untersuchung der Probe Til-07 zeigt ein nahezu amorphes Pulver, wobei erste Reflexe von TiO₂ in Form der Anatas-Modifikation zu erahnen sind.

TG/DTA-Analysen

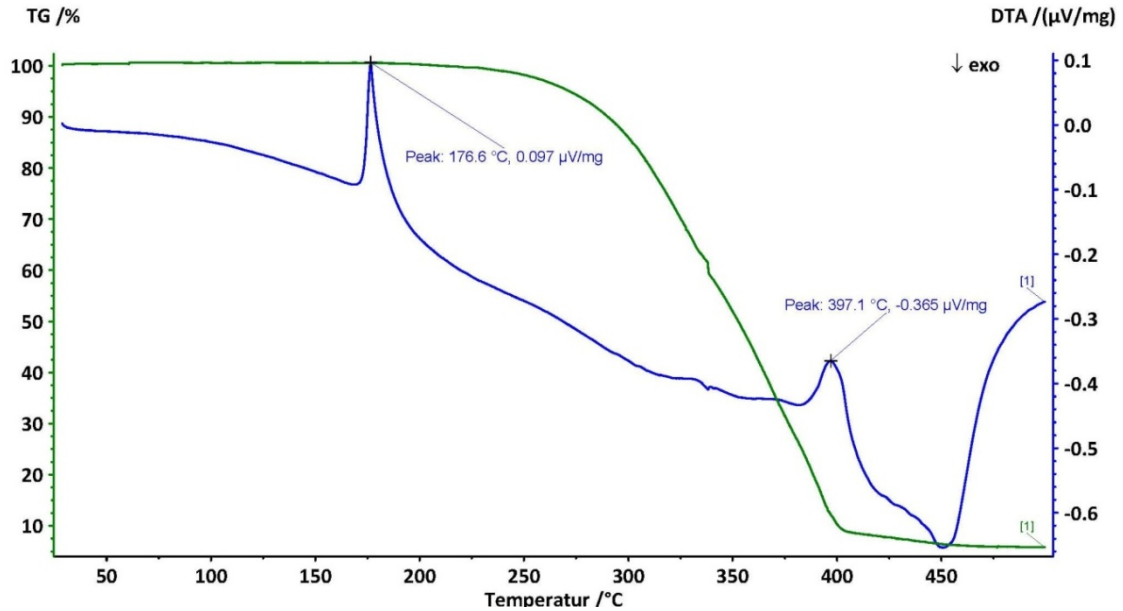


Abbildung 10-14: Thermogravimetrische Untersuchung von $Y(tmhd)_3$ unter Argon bei einer Aufheizrate von 5 K/min. Der Schmelzpunkt wurde auf ca. 177 °C (Lit. 173-175 °C) und die Zersetzung auf 397 °C bestimmt. Die Restmasse betrug 5,85 %.

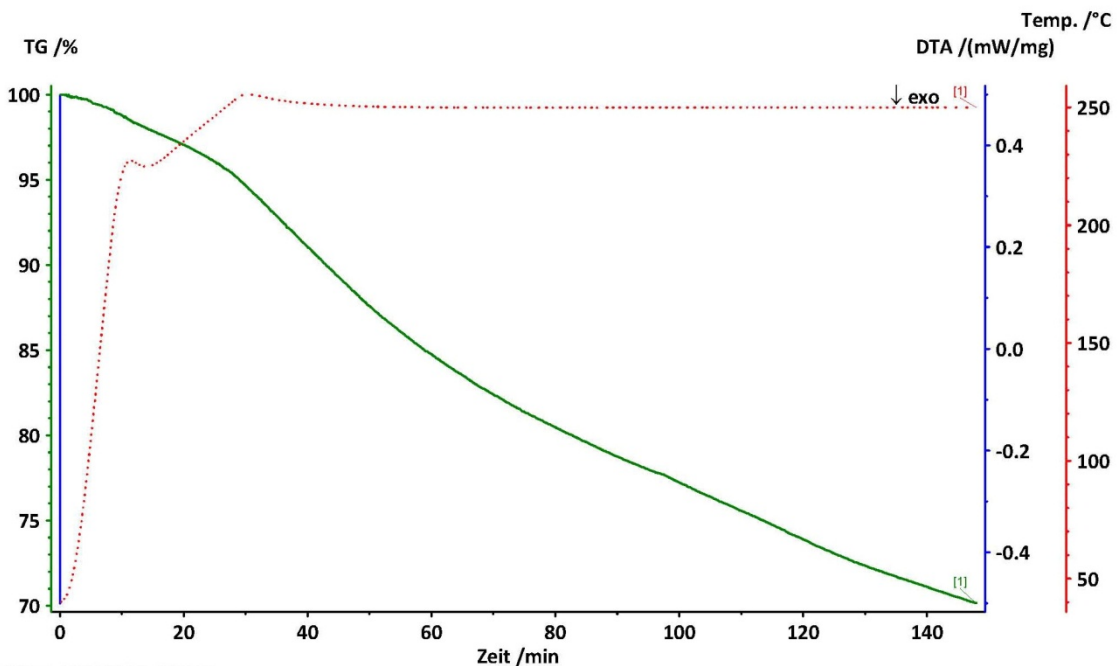


Abbildung 10-15: Thermogravimetrische Untersuchung von $Bi(o-tolyl)_3$ unter Argon mit einer Aufheizrate von ca. 7,3 K/min bis eine Temperatur von 250 °C erreicht wurde. Anschließend wurde bei einer konstanten Temperatur der Massenverlust der Probe für 110 min aufgezeichnet. Die Probe zeigte

einen konstanten Massenverlust von ca. 0,05 mg/min, was einer Massenabnahme ($\Delta m/t$) von ca. 10 m%/h entspricht.

Massenspektren

Die hier gezeigten Massenspektren sind jeweils mithilfe eines Quadropol-Massenspektrometers vermessen worden. Dabei wurde bei allen untersuchten Proben eine Elektronenstoßionisation mit 70 kV zur Ionisierung verwendet.

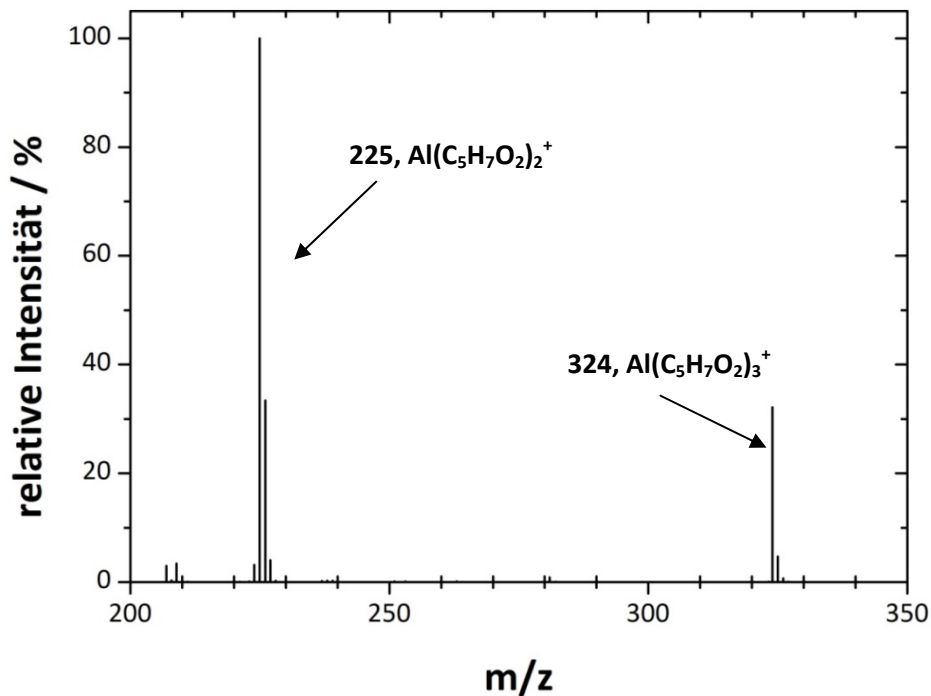


Abbildung 10-16: Massenspektrometrische Untersuchungen von $\text{Al}(\text{acac})_3$ bei 100 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z.

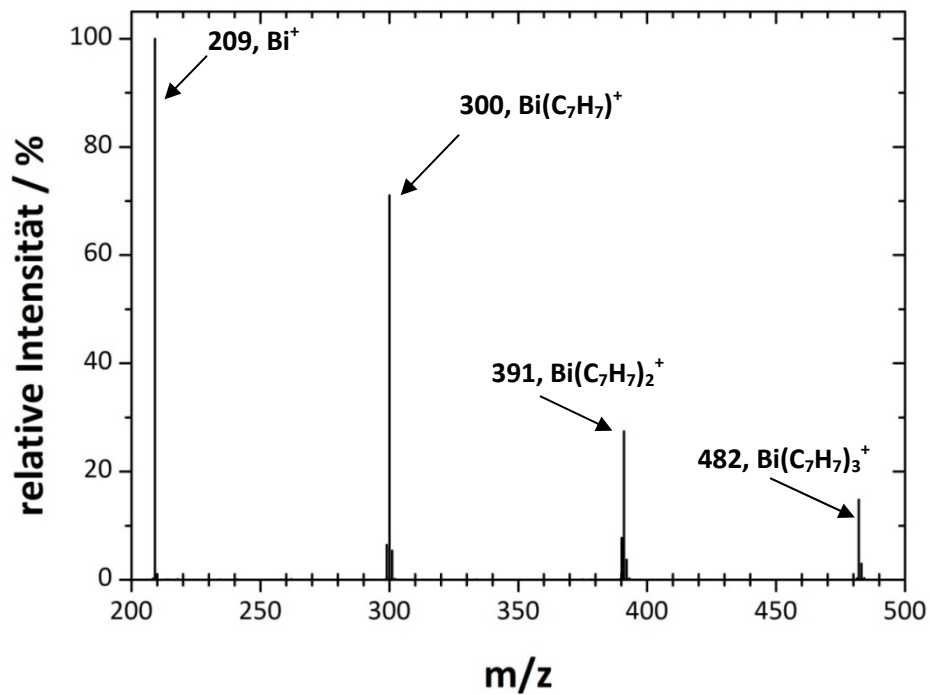


Abbildung 10-17: Massenspektrometrische Untersuchungen von Bi(o-tolyl)_3 bei 150°C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z .

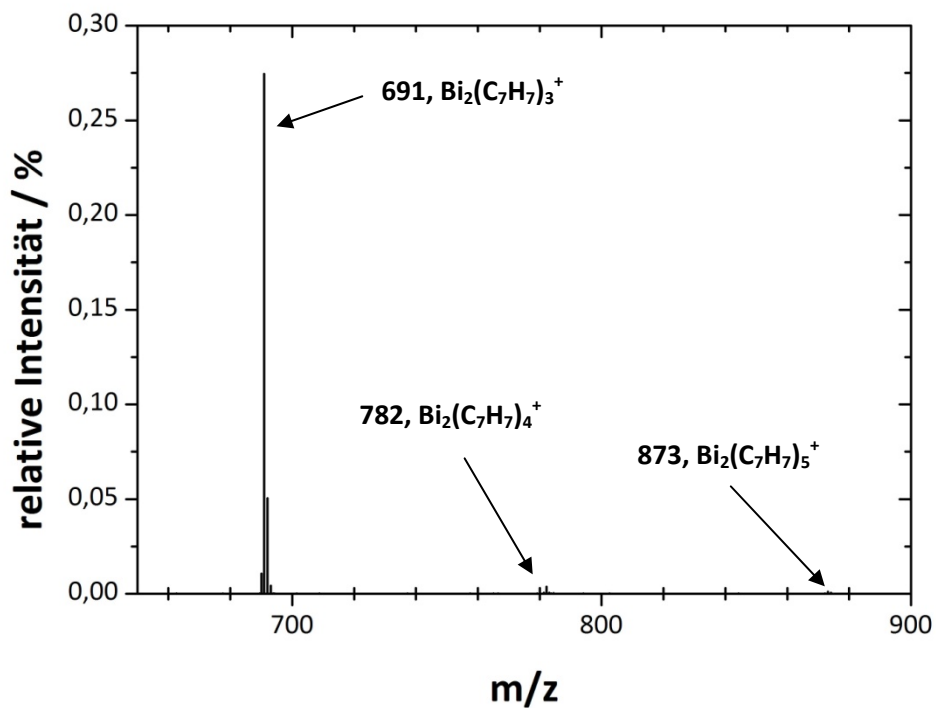


Abbildung 10-18: Massenspektrometrische Untersuchungen von Bi(o-tolyl)_3 bei 150°C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z .

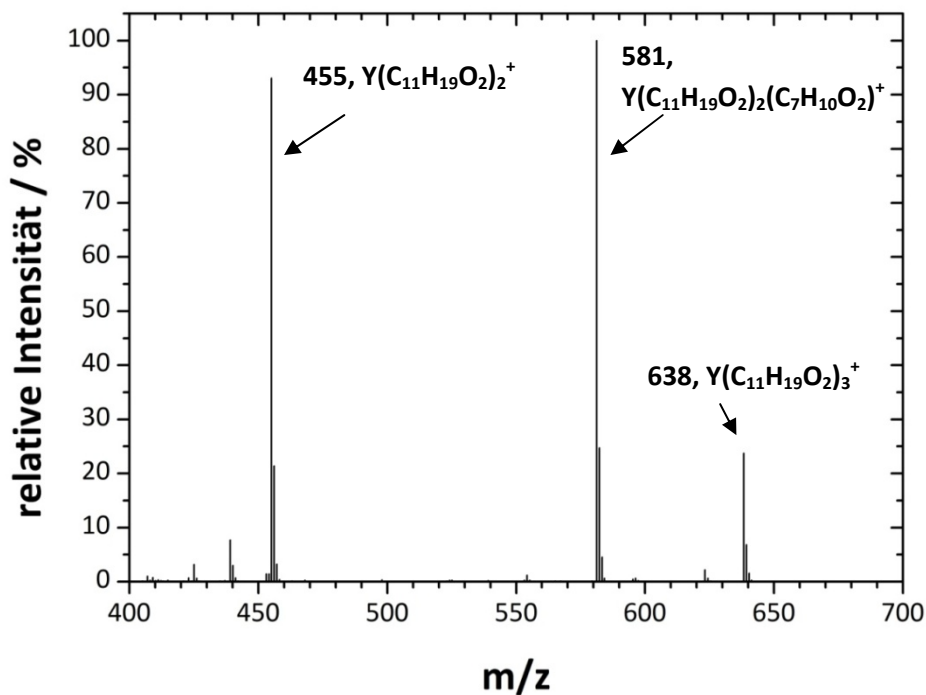


Abbildung 10-19: Massenspektrometrische Untersuchungen von Y(tmhd)₃ bei 125 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z.

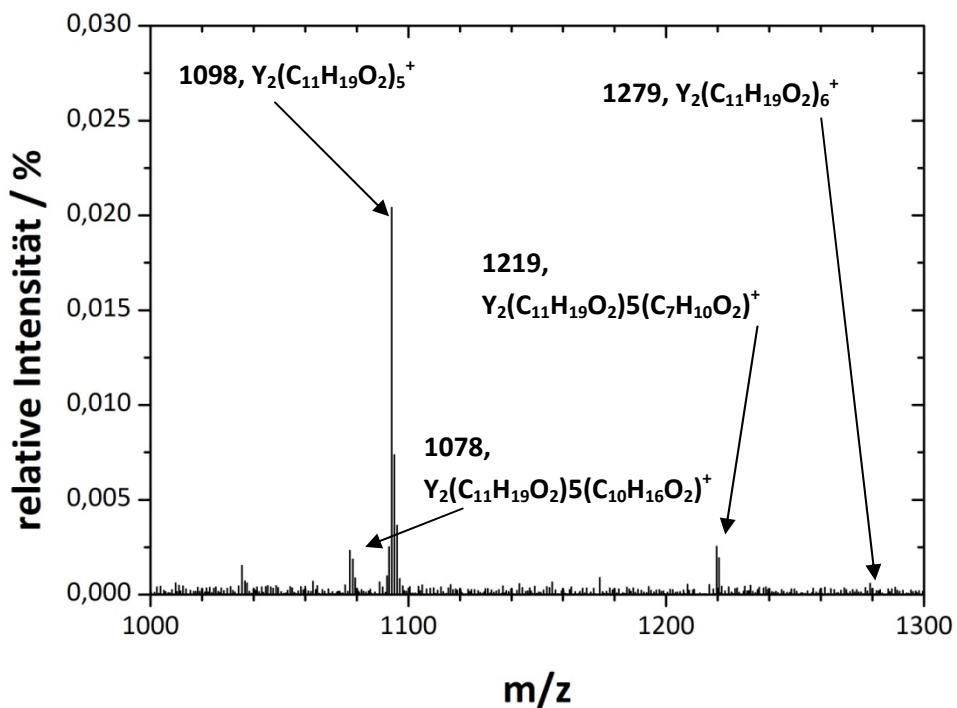


Abbildung 10-20: Massenspektrometrische Untersuchungen von Y(tmhd)₃ bei 125 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z.

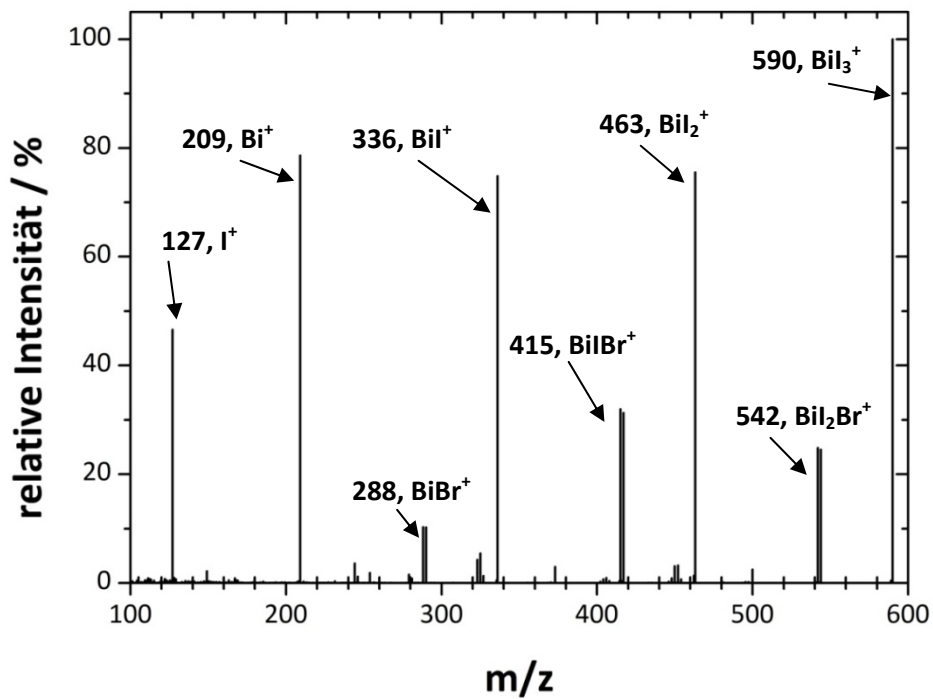


Abbildung 10-21: Massenspektrometrische Untersuchungen von BiI_3 bei 200 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z .

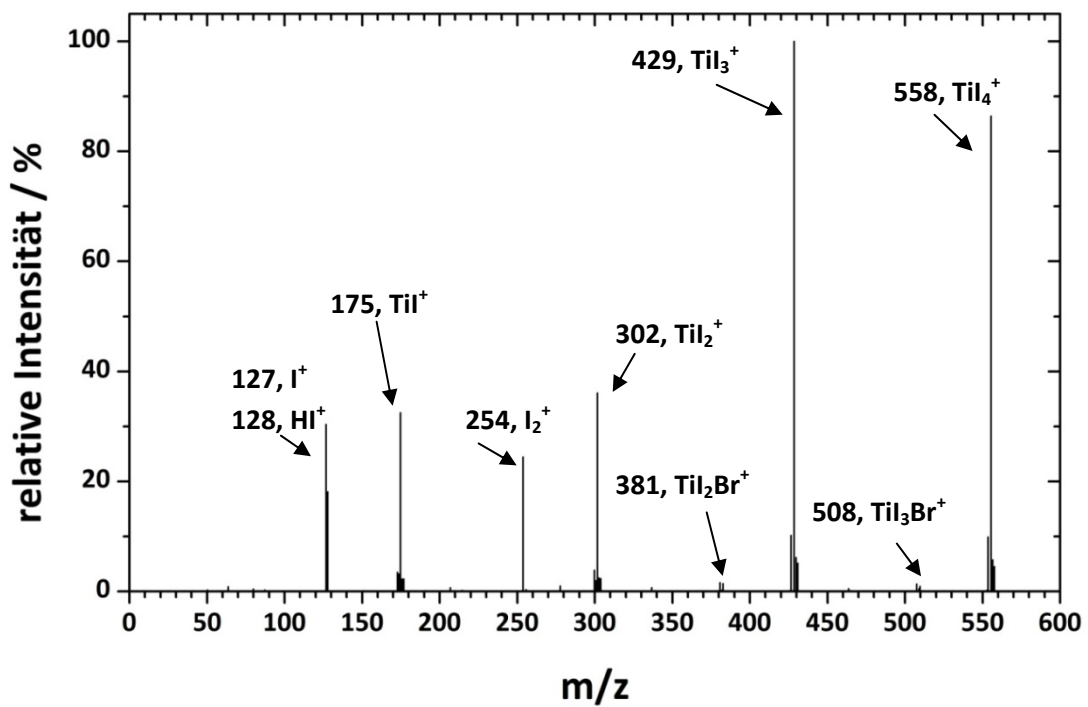


Abbildung 10-22: Massenspektrometrische Untersuchungen von TiI_4 bei 150 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z .

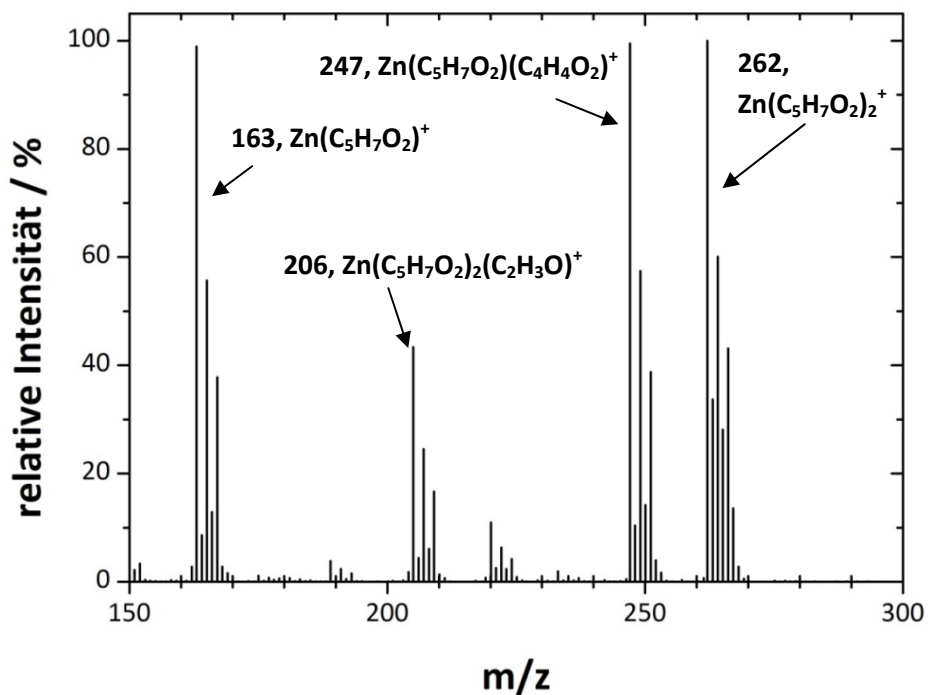


Abbildung 10-23: Massenspektrometrische Untersuchungen von Zn(acac)₂ bei 100 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z.

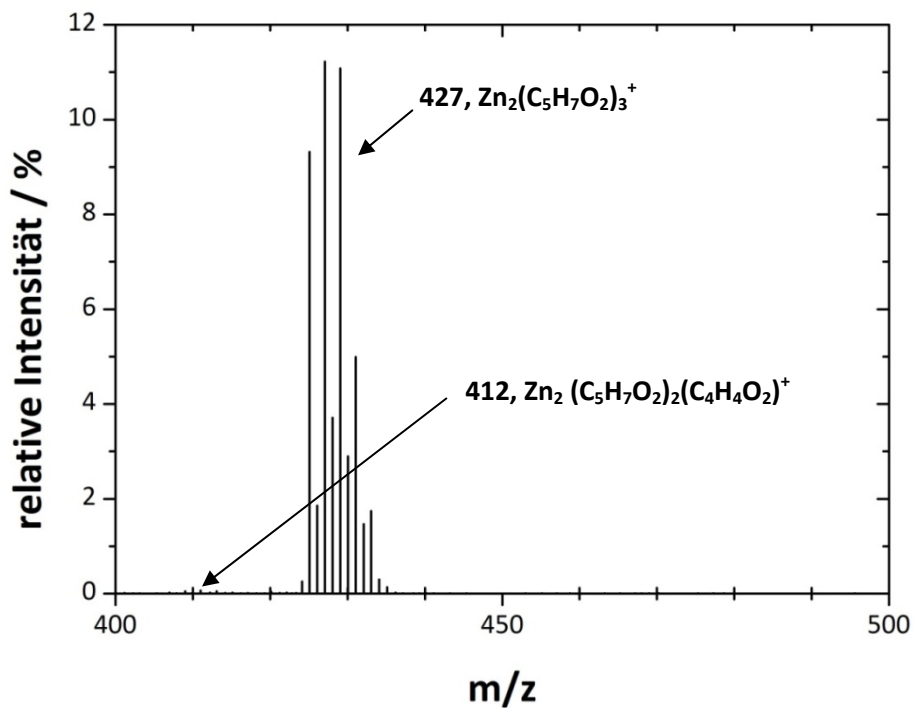


Abbildung 10-24: Massenspektrometrische Untersuchungen von Zn(acac)₂ bei 100 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z.

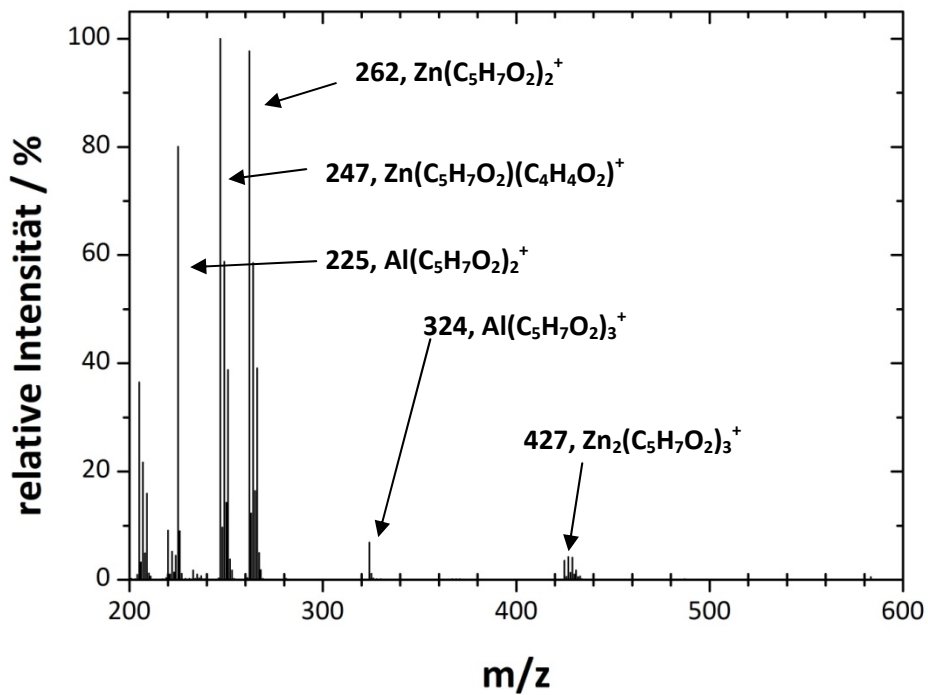


Abbildung 10-25: Massenspektrometrische Untersuchungen einer Mischung 1:1 aus $\text{Al}(\text{acac})_3$ und $\text{Zn}(\text{acac})_2$ bei 150°C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z .

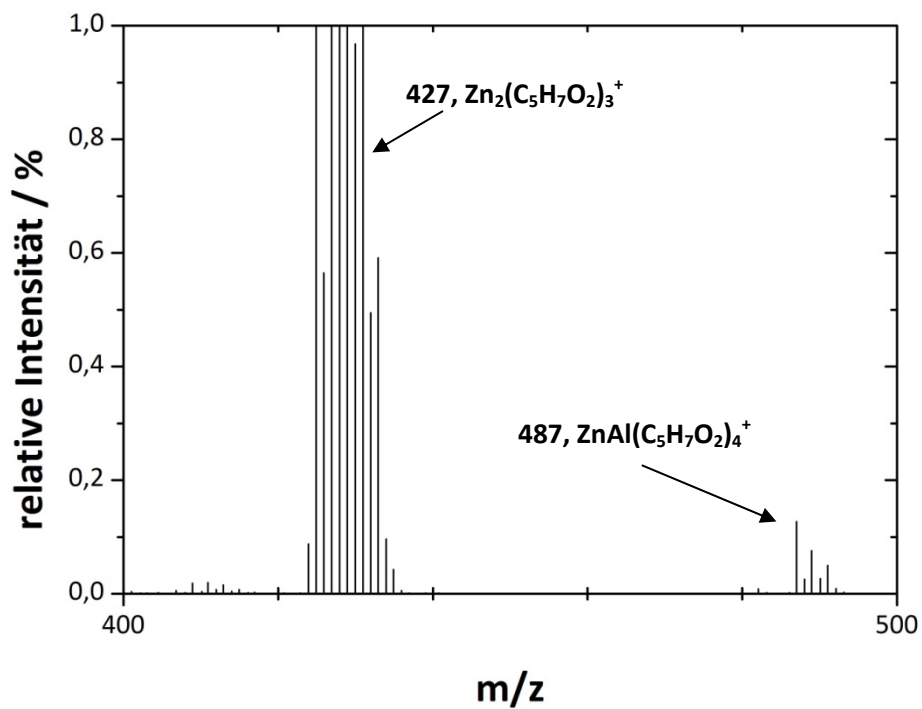


Abbildung 10-26: Massenspektrometrische Untersuchungen einer Mischung 1:1 aus $\text{Al}(\text{acac})_3$ und $\text{Zn}(\text{acac})_2$ bei 150°C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z .

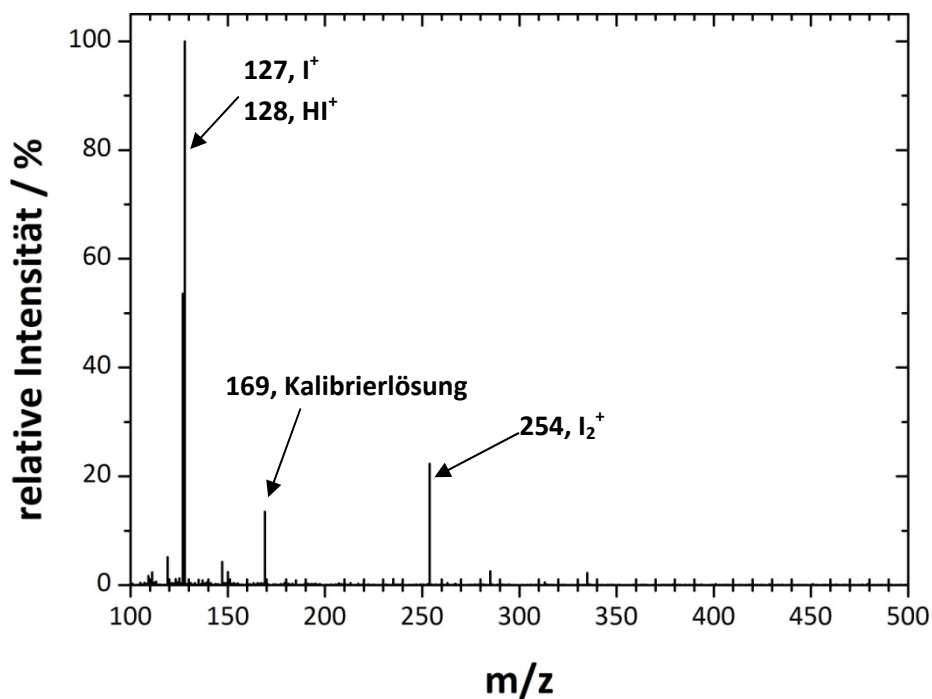


Abbildung 10-27: Massenspektrometrische Untersuchungen von Probe ALD-08 bei 300 °C mit Angabe des Hauptpeaks der jeweiligen Fragmente in m/z. Durch die geringe Gesamtintensität erscheinen einige Untergrundsignale mit bis zu 15 % relativer Intensität. Der Peak bei 169 m/z ist Bestandteil der Kalibrierlösung.

Liste der Veröffentlichungen

Vorträge

Gasphasensynthese von Zinkoxid-Nanopartikeln,

Nils Köpper, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie, Hirschegg (Kleinwalsertal, Österreich), August **2009**.

Darstellung von Sauerstoffionenleitern aus der Gasphase,

Nils Köpper, Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, Walsrode, September **2011**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nils Köpper
Geburtsdatum	06. Dezember 1982
Geburtsort	Datteln
Familienstand	verheiratet

Schulbildung und Wehrdienst

07/2002 - 03/2003	Wehrdienst in der Hammerstein-Kaserne in Wesendorf
08/1995 - 06/2002	Hermann Billung Gymnasium Celle Abschluss: Abitur
08/1993 - 06/1995	Orientierungsstufe Vorwerk
08/1989 - 06/1993	Grund- und Hauptschule Groß-Hehlen

Studium und Promotion

Seit 09/2008	Promotionsstudent an der Leibniz Universität Hannover
10/2003 - 09/2008	Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Diplom Chemiker

Tätigkeiten

09/2008 - 12/2011	wissenschaftlicher Mitarbeiter (AK Prof. M. Binnewies)
07/2006 - 04/2007	studentische Hilfskraft (Institut für Anorganische Chemie Hannover)