

Organokompatible Zinnoxid Nanopartikel: Synthese, Oberflächenmodifikation und Dispersion

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Timo Seibel
geboren in Würzburg

Mainz 2007

Abkürzungen und Symbole

Chemikalien

ATO	Antimon dotiertes Zinnoxid
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid
ITO	Indium-Zinn-Oxid
MMA	Methylmethacrylat
PAA	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
THF	Tetrahydrofuran

Methoden

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EDX	Röntgenfluoreszenzanalyse
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Symbole

A	Amplitude
c	Konzentration
c _s	Sättigungskonzentration

d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
F	Fläche
g	Auflösungsvermögen
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
h	Plancksche Konstante
J	Keimbildungsrate
L	Länge
m	Masse
M	rationale Mobilität
r	Radius
r*	kritischer Radius
R	Gaskonstante
s	Löslichkeit
S	Übersättigung
T	Temperatur
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
V_m	molare Volumen
β	Formfaktor
λ	Wellenlänge
η	Viskosität
ϕ	Phasenunterschied
σ	Oberflächenenergie
τ	Moment (Rotation)
ω	Winkelgeschwindigkeit

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung.....	2
1.2	Zinnverbindungen	3
1.2.1	Zinn(IV)oxid (SnO_2).....	4
1.2.2	Zinn(II)oxid (SnO)	7
1.2.3	Indiumzinnoxid (ITO)	9
1.3	Physikalisch-chemische Grundlagen des Kristallisationsprozesses ..	11
1.3.1	Keimbildung	12
1.3.2	Kristallwachstum	16
1.3.3	Reifung.....	21
1.4	Kristallisationsprozess von Zinnoxid	22
1.5	Angewandte Methoden zur Charakterisierung	26
1.5.1	Elementaranalyse	26
1.5.2	Infrarot- und Ultravioletspektroskopie (IR, UV).....	26
1.5.3	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	28
1.5.4	Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)	33
1.5.5	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie.....	37
1.5.6	Dynamische Lichtstreuung.....	38
1.6	Literatur.....	40
2	Synthese und Charakterisierung von Zinn(IV)oxid bzw. Indium-Zinn-Oxid (ITO) Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen	42
2.1	Allgemeine Synthese von Metalloxid Nanopartikeln durch die Pyrolyse von Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen	42
2.1.1	Pechini-Prozess	42
2.1.2	Weitere Polymer-Vorläufer-Methoden	44
2.2	Synthese und Charakterisierung von Zinn-Polymer- Netzwerkverbindungen und der daraus durch Pyrolyse entstandenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel	47
2.2.1	Synthese von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen.....	47

2.2.2	Charakterisierung von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen und Diskussion der Ergebnisse.....	52
2.2.2.1	<i>Elementaranalyse</i>	53
2.2.2.2	<i>Infrarotspektroskopie (IR)</i>	54
2.2.2.3	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>	60
2.2.2.4	<i>Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie (TGA-MS)</i>	61
2.2.3	Pyrolyse der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen	69
2.2.4	Charakterisierung der synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse.....	70
2.2.4.1	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>	71
2.2.4.2	<i>Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)</i>	80
2.2.5	Auftreten der orthorhombischen und tetragonalen Phase von Zinn(IV)oxid ...	87
2.3	Synthese und Charakterisierung einer Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung und der daraus durch Pyrolyse entstandenen Indium-Zinn-Oxid (ITO) Nanopartikel.....	93
2.3.1	Synthese einer Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung	93
2.3.2	Charakterisierung der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung und Diskussion der Ergebnisse	94
2.3.3	Pyrolyse der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung.....	97
2.3.4	Charakterisierung der durch die Pyrolyse der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen entstandenen Indium-Zinn-Oxid (ITO) Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse	97
2.3.4.1	<i>Elementaranalyse</i>	98
2.3.4.1	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>	99
2.3.4.2	<i>Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)</i>	103
2.4	Vergleich von Indium-Zinn-Oxid (ITO) mit anderen transparenten leitfähigen Metalloxidhalbleitern wie dotiertes Zinn(IV)oxid bzw. dotiertes Zinkoxid als Anwendung für transparente Elektroden	108
2.5	Experimentelles.....	111
2.6	Literatur.....	114

3	Synthese und Charakterisierung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt als Fällungsprodukt der Veresterungsreaktion von Zinnacetat und einem Alkohol	116
3.1	Metalloxide als Reaktionsprodukte von <i>Solvothermal-Synthesen</i> und Fällungsreaktionen in organischen Lösungsmitteln	116
3.2	Solvothermal-Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln	117
3.2.1	Charakterisierung der erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse	121
3.2.1.1	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>	121
3.2.1.2	<i>Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)</i>	125
3.3	Darstellungsmethode als Rückflussexperiment	131
3.3.1	Charakterisierung der erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse	133
3.3.1.1	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>	134
3.3.1.2	<i>Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)</i>	136
3.4	Experimentelles	142
3.5	Literatur	144
4	Synthese und Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln	145
4.1	Modifikation von Nanopartikeln durch die Anlagerung chemischer Zusatzstoffe an die Moleküloberfläche	145
4.2	Synthese und Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt als Fällungsprodukt der Veresterungsreaktion von Zinn(IV)acetat und einem Alkohol unter dem Zusatz oberflächenaktiver Verbindungen	147
4.2.1	Darstellung von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid	147
4.2.1.1	<i>Solvothermal-Synthese von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid ...</i>	147
4.2.1.2	<i>Darstellung von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid durch eine Fällungsreaktion in Lösung</i>	150

4.2.2	Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse	152
4.2.2.1	<i>Röntgenpulverdiffraktometrie</i>	153
4.2.2.2	<i>Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie (TGA-MS)</i>	159
4.2.2.3	<i>Infrarot- und Ultraviolettspektroskopie (IR, UV)</i>	162
4.2.2.4	<i>Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM, EDX, STEM)</i>	166
4.2.2.5	<i>Dynamische Lichtstreuung (DLS)</i>	175
4.3	Experimentelles.....	182
4.4	Literatur.....	185
5	Einarbeitung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln in Polymethylmethacrylat (PMMA)	186
5.1	Verbundwerkstoffe aus Polymeren mit anorganischen Nanomaterialien	186
5.2	Synthese des Verbundwerkstoffes dargestellt aus PMMA und oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln.....	190
5.3	Experimentelles.....	198
5.4	Literatur.....	199
6	Zusammenfassung	200
7	Anhang	203

1 Einleitung

Die große Vielfalt an chemischen und elektrochemischen Eigenschaften machen Metalloxid Nanopartikel zu sehr interessanten Materialien für die Grundlagenforschung wie auch für industrielle Anwendungen. Der generelle Trend zur Verkleinerung von jeglichen funktionellen Geräten in neu entstehenden oder jungen Technologien stellt hohe Anforderungen an die Synthese von Nanomaterialien: höchst mögliche Reinheit der Stoffe, kleine Partikelgrößen im Rahmen bis zu 100 nm, eine gut ausgebildete Partikelmorphologie und eine enge Partikelgrößenverteilung.^[1]

Zinn(IV)oxid gehört hierbei zu einer Klasse von Materialien, die sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit wie auch eine hohe optische Transparenz vereint. Daher sind diese Partikel ideal für optoelektronische Untersuchungen und Anwendungen geeignet. In den meisten bis heute genutzten Anwendungen wird Zinn(IV)oxid jedoch kaum pur eingesetzt, sondern durch Dotiersubstanzen oder andere Additive modifiziert.^[2]

1.1 Zielsetzung

Diese Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte: a) die Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln, b) die Stabilisierung und Dispersion von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln mit Hilfe von Aditiven und c) die Einarbeitung der oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel in ein Polymer.

Kapitel 2 und 3 beschäftigen sich mit unterschiedlichen Synthesen von Nanomaterialien und deren Charakterisierung. Hierbei wird beachtet, dass die Nanopartikel gewisse Eigenschaften erfüllen müssen. Zum einen soll eine Partikelgröße von ca. 20 nm mit einer möglichst geringen Partikelgrößenverteilung erreicht werden und zum anderen sollen die synthetisierten Materialien farblos sein. Kapitel 4 zielt auf eine weitere Bedingung, die an die Nanopartikel gestellt wird, ab. Um die Transparenz einer Polymerschicht zu gewährleisten, muss die Partikelgröße sich im niedrigen Nanometerbereich bewegen und die Teilchen dürfen nicht agglomerieren. Deshalb benutzt man grenzflächenaktive Substanzen („Surfactants“, „Tenside“) um die Oberfläche der Nanopartikel zu modifizieren und eine Dispersion der Partikel in Lösung herbeizuführen. Die Darstellung eines Polymer-Zinn(IV)oxid-Verbundwerkstoffes ist das abschließende Ziel dieser Arbeit. Es wird in Kapitel 5 beschrieben. Durch die Einarbeitung von Nanopartikeln mit den beschriebenen Eigenschaften will man die Eigenschaften des Polymers modifizieren.

1.2 Zinnverbindungen

Anorganische Zinnverbindungen können verschiedene Oxidationsstufen besitzen: -IV, -II, 0, +II und +IV. Beispiele hierfür sind Mg_2Sn (-IV), $NaSnH$ (-II), elementares Zinn (0), $SnCl_2$ (+II) und $SnCl_4$ (+IV). Jedoch tritt Zinn in den meisten Verbindungen in den Oxidationsstufen +IV und +II auf. Zinn existiert ebenso in organischen Verbindungen wie z.B. Tetramethylzinn. Diese organischen Verbindungen werden aufgrund ihrer bioziden Eigenschaften in den verschiedensten Industriebereichen eingesetzt. Im Gegensatz zu anorganischen Zinnverbindungen wurden Organozinnverbindungen aufgrund ihrer hohen Toxizität bis heute intensiv untersucht. Die Chemie von anorganischen Zinnverbindungen in Lösung ist bis heute noch nicht vollständig erforscht und verstanden. Eine bekannte Eigenschaft aller anorganischen Zinnverbindungen ist die Neigung zur sofortigen Hydrolyse bei Kontakt mit Wasser oder auch nur Spuren von Wasser. In wässriger Lösung treten je nach pH-Bereich verschiedene Komplexverbindungen wie z.B. $SnO(OH)_3^-$, $SnO(OH)_2$ oder $Sn(OH)_2$ auf. Jedoch gibt es keine Einigkeit über die bei den ablaufenden Redoxreaktionen auftretenden Komplexverbindungen und Hydrolyseprodukte. Auch die Geochemie der bekannten anorganischen Zinnverbindungen ist noch nicht gründlich genug erforscht, um diese Probleme zu beheben.^[3]

Abbildung 1 zeigt das Zinn-Sauerstoff-Phasendiagramm bei Normaldruck in einer sehr schematisierten Darstellungsweise. Es charakterisiert das Vorkommen der verschiedenen Zinn-Sauerstoff-Verbindungen. In den folgenden Abschnitten wird gesondert auf diese Verbindungen eingegangen. Die Oxidation von Zinn(II)oxid zu Zinn(IV)oxid startet mit einer Disproportionierung von Zinn(II)oxid zu elementarem Zinn und Zinn(IV)oxid. Anschließend wird dieser Prozess durch extern zugeführten Sauerstoff - z. B. aus der Luft - abgeschlossen.^[2]

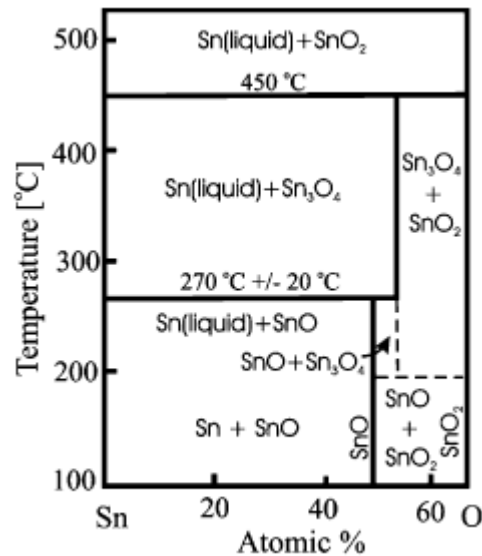


Abbildung 1: Schema des Zinn-Sauerstoff-Phasendiagramms bei Normaldruck. Neben den bekannten Verbindungen Zinn(II)oxid und Zinn(IV)oxid tritt ebenfalls Sn_3O_4 als Übergangsphase auf. Die Oxidationsstufe des Zinns ist in dieser Verbindung sowohl +II als auch +IV.^[2]

1.2.1 Zinn(IV)oxid (SnO_2)

Zinn(IV)oxid ist ein transparenter Halbleiter mit einer großen Bandbreite von 3.89 eV. Die elektrische Leitfähigkeit von Zinn(IV)oxid beträgt 1-350 Ωcm für nicht dotiertes Material und kann durch Dotierung mit z.B. Fluor mehr als verdoppelt werden.^[4] Aufgrund der hohen Transparenz (>90%) im sichtbaren Bereich des Lichts, der Reflektion von infrarotem Licht und des gleichzeitig relativ geringen elektrischen Widerstands wird Zinn(IV)oxid in vielen verschiedenen Bereichen angewendet. Die in Anwendungen am häufigsten benutzte thermodynamisch stabile kristalline Form von Zinn(IV)oxid besitzt eine tetragonale Elementarzelle und kommt in der Natur als *Kassiterit* vor (Abbildung 2). Vergleichbare isostrukturelle Formen sind die des Rutil (TiO_2), Argutit (GeO_2), Paratellurit (TeO_2), Plattnerit (PbO_2), Stishovit (SiO_2) und Pyrolusit (MnO_2).^[5]

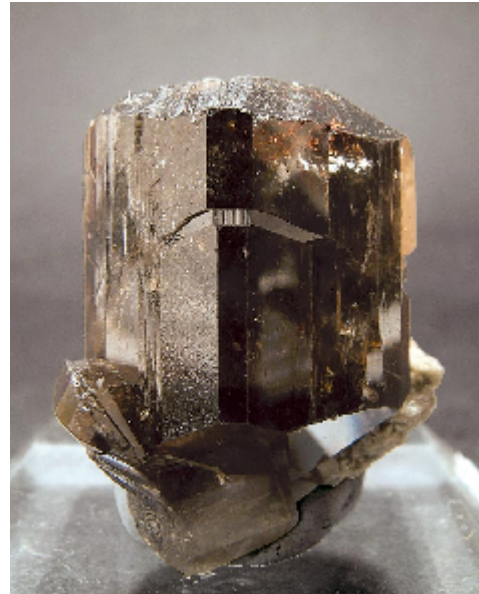
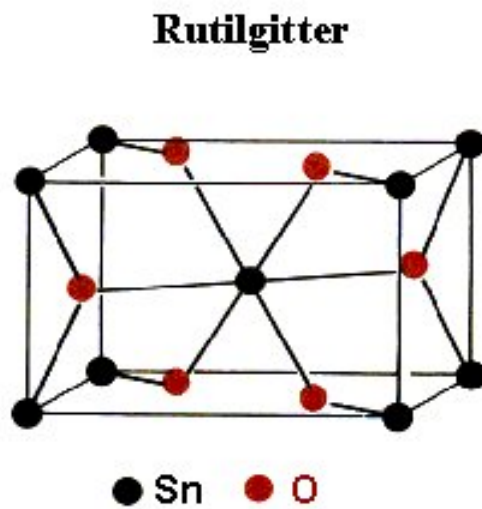


Abbildung 2: Links: Das tetragonale Kristallsystem des Zinn(IV)oxids (Rutiltyp). Rechts: In der Natur findet man Zinn(IV)oxid als Mineral mit dem Namen Kassiterit.^[6]

Tabelle 1: Kristalldaten der tetragonalen Phase von Zinn(IV)oxid.^[7]

Verbindung	SnO ₂
Formelmasse [g · mol ⁻¹]	150.6888
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P4₂/mnm</i>
a [Å]	4.7382 (4)
c [Å]	3.1871 (1)
Zellvolumen [Å ³]	71.55 (1)
Z	2
Dichte [g · cm ⁻³]	6.993

Zinn(IV)oxid kristallisiert in der Symmetriepunktgruppe $4/mmm$ und Raumgruppe $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}). Die Elementarzelle enthält zwei Zinn- und vier Sauerstoffatome. Jedes Zinnatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die die Ecken eines Oktaeders darstellen. Die Sauerstoffatome wiederum

werden von drei Zinnatomen in der Form eines gleichseitigen Dreiecks umgeben. Zwei Kanten der Oktaeder sind mit weiteren Oktaedern verbunden und teilen diese untereinander. Die Verbindungen an den Ecken des Oktaeders sind symmetrisch, das bedeutet sie liegen sich gegenüber. Dadurch werden lineare Ketten gebildet, die über die schon benannten Kanten mit insgesamt vier weiteren Ketten verbunden sind. Diese Ketten verlaufen parallel zur *c*-Achse des Rutils (Abbildung 3).^[5]

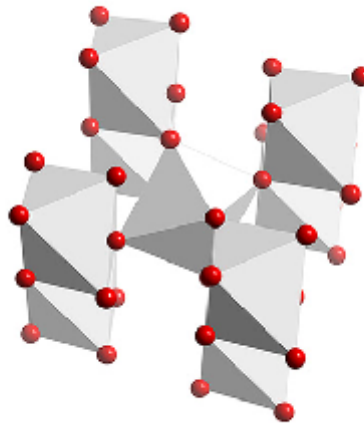


Abbildung 3: Struktur von Zinn(IV)oxid (Rutiltyp) im Kristall. Die roten Bälle stellen Sauerstoffatome dar, sechs dieser Atome bilden die Ecken eines Oktaeders. Im Zentrum eines jeden dieser Oktaeder liegt ein Zinnatom.^[8]

Neben der thermodynamisch stabilen tetragonalen Phase des Zinn(IV)oxids gibt es noch weitere Formen des Zinn(IV)oxids. Auf diese wird in Kapitel 2.2.5 näher eingegangen.

Über 50% der weltweiten Produktion an Gassensoren basiert auf Zinn(IV)oxid als Material. Hierbei wird die große Oberfläche von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln ausgenutzt und deren Fähigkeit Gase in sehr geringen Konzentrationen zu detektieren. Das Prinzip von Zinn(IV)oxid Gassensoren basiert auf der Detektion der Abnahme von elektrischer Leitfähigkeit durch die ansteigende Konzentration des zu bestimmenden Gases, das sich an der

Oberfläche des Metalloxids anlagert. Bei dieser Anwendung werden Spuren verschiedener brennbarer und auch giftiger Gase wie z.B. Sauerstoff (O₂), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH₄) und Wasserstoff (H₂) bestimmt.^[9] Eine weitere immer häufiger angewandte Nutzung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln ist die als TCO („*transparent conductive oxide*“).^[10] Heutzutage versucht man Alternativen für ITO (indium tin oxide, Indiumzinnoxid) - dass aufgrund seiner Eigenschaften am häufigsten verwendete Material in diesem Gebiet - zu finden, da Indium als Ausgangsmaterial selten und daher teuer ist (Kapitel 2.4). Weitere industrielle Anwendungen auf die hier nicht näher eingegangen wird, sind z. B. die Solarzellentechnik^[11] und der Gebrauch als Katalysator.^[12]

Darstellungsmethoden für Zinn(IV)oxid Nanopartikel sind in verschiedenen Bereichen zu finden. Häufig angewandt wird die Sol-Gel-Chemie,^[13] die Pyrolyse von Vorläufermolekülen,^[14] Reaktionen in der Gasphase^[15] oder Bedampfungen im Magnetfeld.^[16]

Neben der Darstellung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln ist auch die Synthese anderer Strukturen wie Nanostäbchen,^[17] Nanoblumen,^[18] Nanobändern,^[19] Nanoblättern,^[19] Nanodisks,^[19] Nanodendriten,^[19] Nanofäden^[19] und Nanogürtel^[19] immer häufiger anzutreffen. Die Erforschung dieser Materialien ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Morphologie und der damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften sehr interessant und eröffnet neue Wege zu den verschiedensten technischen Anwendungen.^[20]

1.2.2 Zinn(II)oxid (SnO)

Im Gegensatz zu Zinn(IV)oxid ist Zinn(II)oxid bis heute nicht vergleichbar gut charakterisiert. Der Grund hierfür ist die Instabilität der Verbindung, die nicht mit denen von Zinn(IV)oxid vergleichbaren elektrochemischen Eigenschaften und die Reaktivität des Materials, die sie für industrielle Anwendungen unbrauchbar machen. Die Bandbreite von Zinn(II)oxid liegt z. B. im Bereich von

2.5-3.0 eV und ist daher deutlich geringer als die von vergleichbaren Verbindungen wie Zinn(IV)oxid oder Zink(II)oxid (ZnO, 3.2-3.4 eV).^[2]

Die thermodynamisch stabile kristalline Form des Zinn(II)oxids tritt in der Litharge-Struktur (tetragonales Kristallsystem) auf. Zinn(II)oxid kristallisiert in der Raumgruppe $P4/nmm$ und ist isostrukturell zu Bleioxid (PbO). Jedes Zinnatom wird von vier Sauerstoffatomen koordiniert, jedes Sauerstoffatom von vier Zinnatomen (Abbildung 4).^[2]

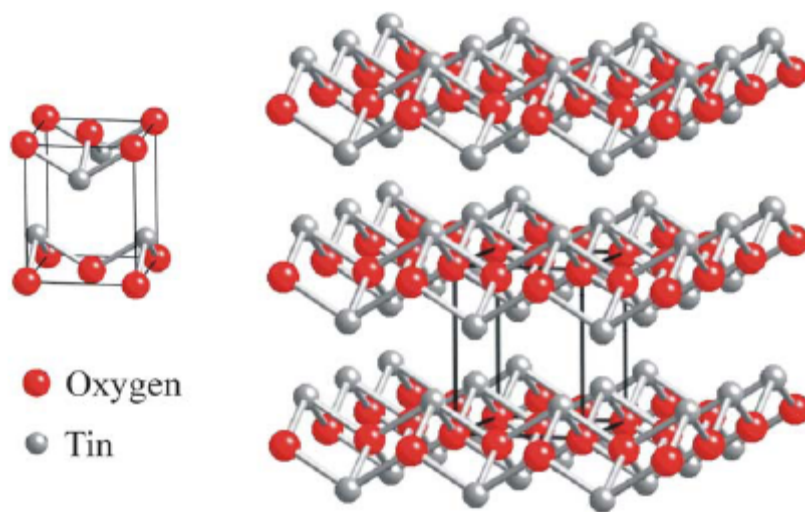


Abbildung 4: Modell der Litharge-Struktur des Zinn(II)oxids. Jedes Atom liegt vierfach koordiniert vor.^[2]

Tabelle 2: Kristalldaten von Zinn(II)oxid.^[21]

Verbindung	SnO
Formelmasse [g · mol ⁻¹]	150.6888
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/nmm$
a [Å]	3.802
c [Å]	4.836
Zellvolumen [Å ³]	69.91
Z	2
Dichte [g · cm ⁻³]	6.398

1.2.3 Indiumzinnoxid (ITO)

Indiumzinnoxid (ITO, indium tin oxide) ist ein Mischoxid bestehend aus Indium(III)oxid (In_2O_3) und Zinn(IV)oxid (SnO_2). Hierbei tritt Indium(III)oxid typischerweise mit mindestens 90% Anteil im Überschuss auf, daher spricht man bei ITO auch von mit Zinn dotiertem Indium(III)oxid. Zwei gleichzeitig auftretende Eigenschaften machen ITO zu einem sehr gefragten Werkstoff in der Industrie: Leitfähigkeit und Transparenz.^[22,23] Jedoch muss man hier einen Kompromiss eingehen, da eine hohe Anzahl an Ladungsträgern zwar die Leitfähigkeit erhöht, aber die Transparenz des Materials herabsetzt. Indium(III)oxid ist selbst ein Halbleiter. Durch die Dotierung mit Sn^{4+} -Ionen wird die elektrische Leitfähigkeit des Indium(III)oxid erhöht. Sie verhält sich proportional der Sn^{4+} -Ionenkonzentration, ist jedoch durch die Löslichkeit von Zinn in Indium(III)oxid begrenzt. Die Grenze ist hier bei ca. 8% Zinn in Indium(III)oxid anzusetzen. Die ansteigende elektrische Leitfähigkeit kann man durch die Zunahme an Ladungsträgern in Folge der Dotierung mit Sn^{4+} -Ionen ansehen. Der Austausch eines In^{3+} durch das tetravalente Kation des Zinns bewirkt eine n-Dotierung des Materials aufgrund der Bereitstellung eines zusätzlichen Elektrons für das Leitungsband.^[24] Liegt ITO mit einem Zinnanteil von mehr als 8% vor, kommt es zur Bildung verschiedener Zinnoxidphasen (SnO , SnO_2 , Sn_3O_4), die die elektrische Leitfähigkeit herabsetzen.^[25]

Aufgrund der hohen Leitfähigkeit wird ITO häufig als Elektrodenmaterial verwendet. Die gleichzeitig gegebene Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichts von dünnen ITO-Filmen macht diesen Stoff zu einem geeigneten Material für optoelektronische Anwendungen. Daher sind industrielle Produkte, die mit ITO im Zusammenhang stehen, hauptsächlich in Bereichen wie z. B. organische Leuchtdioden, Flüssigkristallbildschirme, Touchscreens, Beschichtungen für Gläser und Solarzellentechnik zu finden.

Großtechnisch wird ITO in Sputter- oder Aufdampf-Verfahren dargestellt, weitere Möglichkeiten bietet die Sol-Gel-Technik oder die oxidative Pyrolyse von Vorläufermolekülen,^[24,26] wie sie auch in dieser Arbeit näher beschrieben

wird. Die Eigenschaften von ITO sind sehr stark von der Darstellungsmethode abhängig. Tabelle 3 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

Tabelle 3: Vergleich verschiedener Eigenschaften von ITO abhängig von der Darstellungsweise.^[27]

Darstellungsmethode	Sn-Anteil [at. %]	spezifischer Widerstand [Ωcm]	Ladungsträgerkonzentration [cm^{-3}]
Elektronenstrahl-Verdampfung (HDPE)	0.7	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{20}$
Zerstäuber-Technik	9.0	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{21}$
Sputtern	1.0-3.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{21}$

Jedoch muss man in Zukunft Alternativen für ITO finden, da der Indiumvorrat gering ist und damit verbunden die Herstellungskosten für ITO heutzutage schon hoch sind und sich weiterhin steigern werden. Im Kapitel 2.4 wird auf alternative Stoffe für ITO näher eingegangen.

1.3 Physikalisch-chemische Grundlagen des Kristallisationsprozesses

Die Kristallisation ist neben anderen Methoden wie z. B. der Destillation eine essentielle Reinigungsoperation in der chemischen Technik. Die Darstellung von kristallinen Metalloxid Nanopartikeln beinhaltet immer einen Kristallisationsprozess und die Eigenschaften der synthetisierten Partikel hängen von verschiedenen daraus resultierenden Faktoren ab. Hierzu zählen z. B. die Größe und Morphologie der dargestellten Nanopartikel, welche durch Manipulation der Kristallisationsparameter wie Temperatur, Natur des Mediums in dem die Kristallisation stattfindet, oder Konzentration der Ausgangsstoffe beeinflusst werden können. In den folgenden Abschnitten werden allgemeine Grundlagen des Kristallisationsprozesses beschrieben (Abbildung 5). Im darauf folgenden Kapitel 1.4 wird der Bezug zur Kristallisation von Zinnoxid im Speziellen betrachtet.

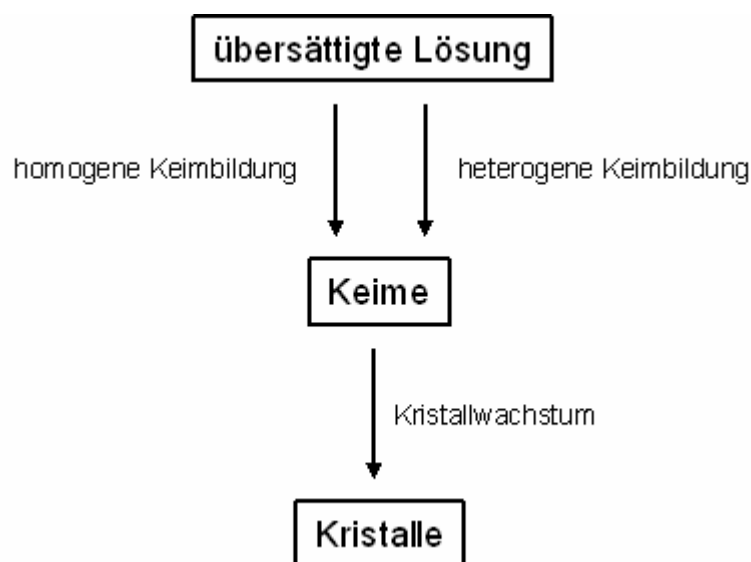


Abbildung 5: Vereinfachtes Schema des Kristallisationsprozesses in Lösung.

1.3.1 Keimbildung

Die Keimbildung ist der erste und energetisch anspruchsvollste Schritt im Kristallisationsprozess. Man kann zwei verschiedene Arten der Keimbildung unterscheiden: homogene und heterogene Keimbildung. Unter homogener Keimbildung versteht man eine spontane Bildung eines Keims ohne Beteiligung von Fremdstoffen. Moleküle bzw. Ionen vereinen sich zu größeren Teilchen, die als Keime dienen. Die heterogene Keimbildung beinhaltet die Anlagerung von Fremdstoffteilchen an Moleküle bzw. Ionen. Die Keimbildung wird somit durch äußere Faktoren beeinflusst, die mit der eigentlichen Kristallisation nichts zu tun haben.^[28] Im Folgenden wird jedoch nur auf die homogene Keimbildung eingegangen, da diese Form die Grundlage der Nanopartikelsynthese bietet, die in dieser Arbeit beschrieben wird.

Wie oben erwähnt, ist die Keimbildung energetisch sehr anspruchsvoll. Ein Keim wird erst gebildet, sobald eine Energiebarriere - ausgedrückt durch die Änderung der freien Enthalpie ΔG des Systems - erreicht bzw. überschritten wird. Bei Ausfällungsprozessen in Lösung wird dies durch eine Übersättigung der Lösung erreicht. Die Übersättigung S einer Lösung ist definiert als^[28]

$$S = \frac{c - c_s}{c_s} \quad (1)$$

mit c als tatsächliche Konzentration und c_s als Sättigungskonzentration (Löslichkeit). Beeinflusst bzw. erzeugt wird die Übersättigung eines Systems durch eine chemische Reaktion, Temperaturänderung, Ändern der Lösungsmittelzusammensetzung oder Verdampfen des Lösungsmittels.^[29] Die Zeit bevor man eine Übersättigung erreicht und die ersten Festkörper gebildet werden nennt man Induktionszeit. Diese Zeitspanne ist abhängig von der jeweiligen Reaktion und kann im Bereich von Sekunden bis Jahren liegen.^[30]

Thermodynamisch kann man die Keimbildung durch die Änderung der freien Enthalpie ΔG beschreiben. Die Keimbildung setzt die Bildung einer festen

Phase voraus, welche mit einer Oberflächenbildung des Keims verknüpft ist. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG aufgrund der Keimbildung wird in Gleichung (2) beschrieben.^[28]

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S \quad (2)$$

Die freie Enthalpieänderung eines Systems setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der Term ΔG_S beschreibt die positive Enthalpieänderung verursacht durch neu entstandene Grenzflächen und ergibt sich aus dem Produkt der Oberflächenspannung σ und der Fläche F des entstandenen Clusters ($\Delta G_S = \sigma \cdot F$). Der zweite Term ΔG_V beinhaltet die negative Enthalpieänderung des Systems aufgrund der Volumenänderung und verhält sich proportional dem Volumen der neu entstandenen Phase. In ΔG_V ist ebenfalls die freie Bildungsenthalpie $\Delta G_{\text{Bildung}} (= \Delta H - T \cdot \Delta S)$ der neu entstehenden Phase berücksichtigt. Diese muss einen negativen Wert aufweisen damit die Keimbildung ablaufen kann.^[29]

Will man nun den Radius des kritischen Keimes r^* bestimmen, muss man folgende Bedingungen beachten. Betrachten wir das am Beispiel eines kugelförmigen Keimes mit Radius r . Die Oberfläche F des Keimes lässt sich durch den Quotienten^[28]

$$F = \frac{3V}{r} \quad (3)$$

bestimmen. V entspricht dem Volumen eines Keimes. Aus den Gleichungen (2), (3) und (4) (V entspricht dem Volumen eines Teilchens)^[28]

$$\frac{dV}{dn} = v \quad (4)$$

folgt:^[28]

$$\frac{d\Delta G}{dn} = -\Delta G_v + \frac{2v\sigma}{r} \quad (5)$$

Zur Berechnung des kritischen Radius r^* setzt man die linke Seite der Gleichung (5) gleich null und erhält damit für den kritischen Radius r^* .^[28]

$$r^* = -\frac{2v\sigma}{\Delta G_v} \quad (6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildung wird deutlich, wenn man Gleichung (6) umformt. ΔG_v lässt sich durch^[28]

$$\Delta G_v = kT \ln(S+1) \quad (7)$$

ausdrücken. T entspricht der Temperatur und k ist die Boltzmann-Konstante. Fasst man Gleichung (6) und (7) zusammen, erhält man die *Gibbs-Thomson-Gleichung*. Diese Gleichung beschreibt den Radius eines Keimes in einer übersättigten Lösung und stellt somit den Zusammenhang zwischen der Übersättigung S , der Temperatur T und dem kritischen Radius r^* dar. Je größer die Übersättigung S einer Lösung ist, desto kleiner sind die Teilchen.^[28]

$$r^* = -\frac{2v\sigma}{kT \cdot \ln(S+1)} \quad (8)$$

Verbunden mit dem kritischen Radius r^* ist die freie Enthalpieänderung ΔG^* , die zur Keimbildung nötig ist, damit ΔG durch weiteres Wachstum weiterhin verringert wird („Keimbildungsarbeit“). Man muss ferner berücksichtigen, dass der Betrag der Enthalpieänderung ΔG^* von der Form des Clusters abhängig ist, wobei die Annahme einer Kugelform den einfachsten Fall darstellt. Diese Abhängigkeit wird durch den Formfaktor β berücksichtigt.^[28,31]

$$\Delta G^* = \frac{\beta v^2 \sigma^3}{[kT \cdot \ln(S+1)]^2} \quad (9)$$

Der Zusammenhang zwischen ΔG und r lässt sich am besten in Abbildung 6 bzw. mit Gleichung (10) unter der Annahme der Bildung eines sphärischen Clusters veranschaulichen.^[29]

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi\sigma r^2 - \frac{4\pi r^3}{3V} \cdot \Delta G_{\text{Bildung}} \quad (10)$$

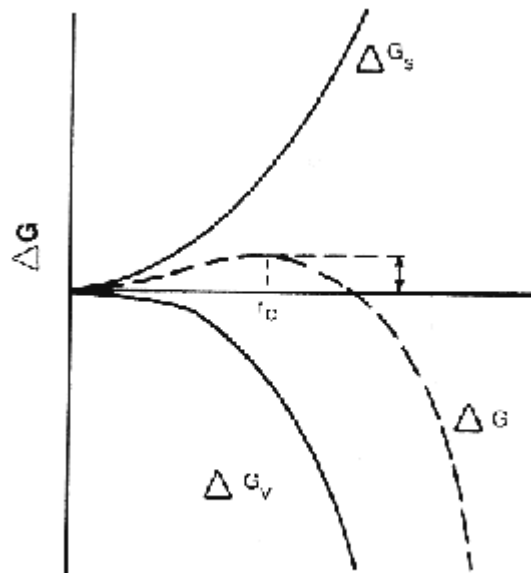


Abbildung 6: Auftragung der freien Enthalpieänderung ΔG gegen den Radius r eines Clusters bei der homogenen Keimbildung. ΔG setzt sich zusammen aus dem Oberflächenterm ΔG_s und Volumenterm ΔG_v .^[29]

Neben der Thermodynamik spielt auch die Kinetik eine wichtige Rolle bei der Keimbildung. Es wurden verschiedene Modelle entwickelt, um die Keimbildungsgeschwindigkeit darzustellen. Allgemein lässt sich die Keimbildungsgeschwindigkeit J als die Zahl der gebildeten Keime pro Kubikzentimeter und Sekunde darstellen und durch folgende Gleichung (11) ausdrücken.^[28,32]

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{\beta v^2 \sigma^3}{kT(\Delta G_V)^2}\right) \quad (11)$$

In dem Ansatz von *Volmer* und *Weber* wird von einem sphärischen Cluster ausgegangen und die Keimbildungsgeschwindigkeit (Keimbildungsrate) in einer Form dargestellt, die die kritische Keimbildungsenergie als Aktivierungsenergie in einer verallgemeinerten Form einer Ratengleichung auffasst. Somit kann festgestellt werden, dass die Keimbildungsrate durch Erniedrigung der Oberflächenspannung und Erhöhung der Übersättigung erheblich ansteigt. Da die Übersättigung mit der Löslichkeit eines Stoffes - in dieser Arbeit z. B. mit der Löslichkeit des Metalloxids - verbunden ist, haben die Eigenschaften der dargestellten Feststoffe großen Einfluss auf die Keimbildungsrate. Als Faustregel kann man sagen, dass die Keimbildungsrate umso größer ist, je geringer die Löslichkeit der Substanz ist, die man zur Kristallisation bringen will.^[33]

1.3.2 Kristallwachstum

Wie in Abbildung 5 gezeigt wurde, schließt sich an die Keimbildung das Kristallwachstum an. Sobald ein kritischer Keim gebildet worden ist, wächst dieser in kleinen Schritten, d. h. durch die Aufnahme einzelner Moleküle bzw. Ionen, zum Kristall heran. Das Kristallwachstum ist ausschlaggebend für einige Eigenschaften des Kristalls. Zum einen wird die Partikelgrößenverteilung vorbestimmt, aber auch die Reinheit und der Habitus des Kristalls beeinflusst. Dieses Thema wurde von einigen Forschern detailliert betrachtet und verschiedene Modelle entwickelt, die im Folgenden erläutert werden.

Das erste Modell zur Beschreibung des Kristallwachstums wurde von *Stranski* und *Kossel* entwickelt und wird in Abbildung 7 schematisch wiedergegeben.^[28] Der Kristall wächst schrittweise durch Anlagerung neuer Teilchen an die Oberfläche des Keims. Energetisch bevorzugte Stellen zum

Kristallwachstum sind Plätze mit schon möglichst vielen vorhandenen Flächen, an denen das neu hinzukommende Teilchen in Kontakt treten kann, wie an Position (1) in Abbildung 7. Die Anlagerung an Ecken und Kanten ist somit ungünstiger und die Platzierung eines neuen Teilchens auf einer Fläche der energetisch ungünstigste Fall. Bei Position (2) in Abbildung 7 handelt es sich um einen so genannten Flächenkeim, um den durch zweidimensionales Wachstum eine neue Schicht gebildet wird. Für die Bildung eines Flächenkeims gelten ähnliche Bedingungen wie für die Bildung des kritischen Keims in Lösung.

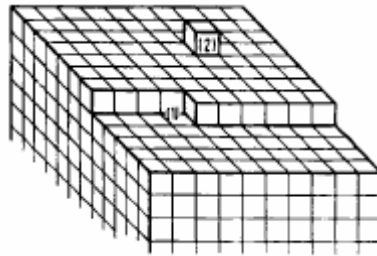


Abbildung 7: Modell des Kristallwachstums nach Stranski und Kossel. (1) ist der bevorzugte Platz zur Anlagerung neuer Teilchen. (2) stellt einen Flächenkeim dar, um den eine neue Schicht gebildet werden kann.^[28]

Die Anlagerung ist stark von der Übersättigung der Lösung abhängig. In sehr gering übersättigter Lösung ist die Ausbildung von Flächenkeimen sehr langsam und es kommt zur Ausbildung einer Schicht. Dieser Vorgang wird als mononukleares Wachstum bezeichnet. In stark übersättigter Lösung können mehrere Flächenkeime gleichzeitig gebildet werden. Dadurch kommt es zu einem polynuklearen Wachstum, d. h. die Anlagerung findet in mehreren übereinander liegenden Schichten gleichzeitig statt.^[28] Eine Gegenüberstellung von mononuklearem und polynuklearem Wachstum wird in Abbildung 8 veranschaulicht.^[34]

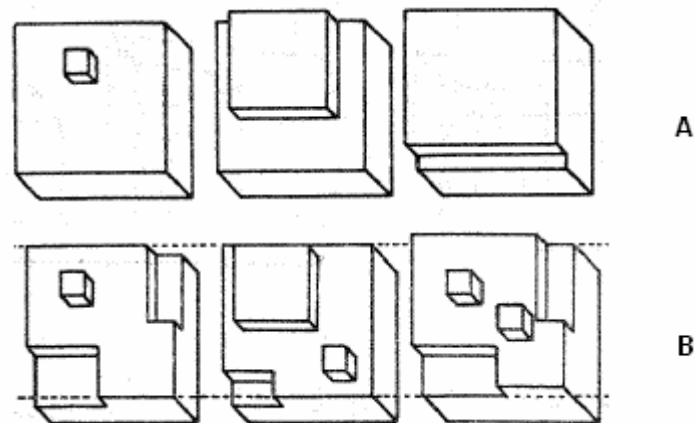


Abbildung 8: Beispiele von mononuklearem (A) und polynuklearem (B) Wachstum des Kristalls.^[34]

Ein alternatives Modell zur Erklärung der Kinetik des Kristallwachstums wurde von *Frank* vorgestellt. Hierbei handelt es sich um ein Wachstum an Schraubenversetzungen wie in Abbildung 9 gezeigt. Durch diesen Mechanismus sind immer energetisch bevorzugte Plätze vorhanden, an die sich neue Teilchen anlagern können. Es kommt deshalb nicht zur Ausbildung der energetisch ungünstigen Flächenkeime und der Kristall wächst spiralförmig weiter. Eine starke Übersättigung der Lösung ist nicht mehr notwendig.^[28]

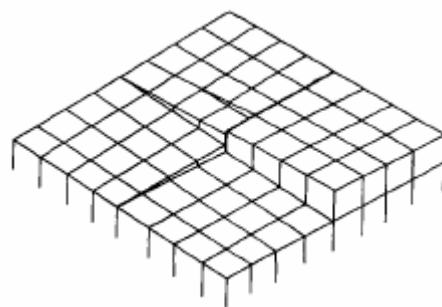


Abbildung 9: Modell des Kristallwachstums an Schraubenversetzungen nach *Frank*.^[28]

Die zeitliche Abfolge des Kristallwachstums kann man in drei Schritte einteilen. Der erste Schritt beinhaltet die Diffusion der Teilchen aus der übersättigten Lösung an die Oberfläche des Kristalls. Es folgt die Adsorption an

der Oberfläche. Abgeschlossen wird ein Wachstumsprozess durch eine Oberflächenreaktion. Diese beinhaltet zum einen den Übertritt an die Oberfläche und zum anderen den Transport an energetisch begünstigte Stellen der Oberfläche. Da die Adsorption an die Oberfläche ungehemmt abläuft, sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte des Kristallwachstums die Diffusion und die Oberflächenreaktion.^[28]

Gleichung (12) beschreibt den Fall der Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die diffusionskontrollierte Kinetik folgt dabei dem Gesetz von *Fick*. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist abhängig von dem Diffusionskoeffizienten D , dem molaren Volumen des ausfallenden Feststoffes V_m , der Differenz aus Konzentration c und Löslichkeit s (Übersättigung) und dem Radius r des sphärischen Partikels.^[34,35]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m(c-s)}{r} \quad (12)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit bei der diffusionskontrollierten Kristallisation verhält sich somit direkt proportional zur Übersättigung und indirekt proportional zum Radius des Partikels. Dies bedeutet, dass kleinere Kristalle schneller wachsen als größere.^[34]

Ist dagegen die Oberflächenreaktion ausschlaggebend für die Kinetik des Kristallwachstums, so muss man zwischen mononuklearem und polynuklearem Wachstum unterscheiden. Bei mononuklearem Wachstum entsteht aus jedem Flächenkeim eine neue Schicht auf der Oberfläche des Kristalls. Daher ist die Wachstumsgeschwindigkeit direkt proportional zur Oberfläche des Kristalls. Weiterhin muss die Geschwindigkeit sich ebenfalls zur Konzentration proportional verhalten. Gleichung (13) beschreibt diesen Zusammenhang.^[34]

$$\frac{dr}{dt} = K_M \cdot r^2 \cdot c^m \quad (13)$$

Die Potenz m der Konzentration beziffert die Reaktionsordnung der Kinetik der Reaktion. Wie man in Gleichung (13) sieht, ist die Wachstumsrate stark vom Radius des Kristalls abhängig. Beim polynuklearen Wachstum spielt die Größe des Kristalls keine Rolle mehr, da an verschiedenen voneinander unabhängigen Stellen Kristallbausteine zugefügt werden. Deshalb lautet hier die Beziehung für die Wachstumsgeschwindigkeit^[34]

$$\frac{dr}{dt} = K_p \cdot c^p \quad (14)$$

und diese ist unabhängig vom Radius r .

Die Kinetik beim von *Frank* postulierten Wachstum über Schraubenversetzungen der Kristalle kann durch die von *Burton, Cabrera* und *Frank* entwickelte *B-C-F-Theorie* erklärt werden. Diese Theorie setzt die Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt voraus und ist für das Kristallwachstum in der Gasphase eher geeignet als für das in Lösung. Für die Wachstumsrate G ergibt sich bei diesem Modell folgende Gleichung:^[29]

$$G = K_1 \cdot T \cdot (S - 1) \cdot \ln(S) \cdot \tan(h) \cdot \left[\frac{K_2}{T \cdot \ln(S)} \right] \quad (15)$$

Bei K_1 und K_2 handelt es sich um Systemkonstanten, die schwer zugänglich sind. Dennoch kann man aus Gleichung (15) folgende Schlüsse ziehen: Bei einer geringen Übersättigung S nimmt die Wachstumsrate G einen parabelförmigen Verlauf an, der von der Übersättigung abhängig ist. Steigt die Übersättigung an, verhält sich die Wachstumsrate G zunehmend linear.^[29]

1.3.3 Reifung

Der Reifeprozess bei Kristallen wurde von *Ostwald* erstmals näher untersucht. Einige wichtige Aspekte sind in diesem Kapitel festgehalten. Die Reifung kann man ebenfalls als ein Kristallwachstum verstehen, jedoch sind andere Faktoren ausschlaggebend und zu beachten. Die so genannte *Ostwald-Reifung* ist ein Prozess, der aufgrund der Reduzierung von Oberflächen auftritt. Ein System strebt immer den energetisch günstigsten Zustand an und durch *Ostwald-Reifung* baut dieses Energie ab. Dadurch kommt es z. B. bei Sinterprozessen oder in Lösung zur Bildung größerer Partikel aufgrund dieses Phänomens. Kleinere Partikel geben ihre Masse durch Solvatation an größere Partikel ab. Die Gesamtoberfläche einer Probe wird dadurch reduziert. Je länger die *Ostwald-Reifung* anhält, desto größere Partikel pro Volumeneinheit enthält die Probe, solange bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, d. h. die gesamte Masse des kristallinen Materials sich in einem einzigen Teilchen (Kristall) befindet. Warum die kleineren Partikel solvatisieren und ihre Masse an größere übertragen kann man durch die *Gibbs-Thomson-Gleichung* (8) erklären. Durch Umformung der Gleichung (8) erhält man Gleichung (16) und stellt die Beziehung zwischen Partikelgröße und Löslichkeit her.^[29]

$$\ln \frac{c(r)}{c^*} = \frac{\beta V \sigma_s}{rkT} \quad (16)$$

Die Löslichkeit im Gleichgewicht c^* bezieht sich auf die Löslichkeit eines Partikels $c(r)$ mit dem Radius r . Dieses Verhältnis ist abhängig vom Formfaktor β , dem molekularen Volumen V , der Oberflächenenergie σ , dem Radius r und der Temperatur T . Dies bedeutet für größere Partikeln, demnach einer verhältnismäßig geringeren Oberfläche, sinkt die Löslichkeit der Partikel. Die Berechnung des kritischen Radius wird in Kapitel 1.3.1 besprochen.^[29]

1.4 Kristallisationsprozess von Zinnoxid

Im vorigen Kapitel 1.3 wurde der allgemeine Kristallisationsprozess beschrieben. In diesem Abschnitt wird im speziellen auf die Kristallisation von Metalloxid Nanopartikeln am Beispiel des Zinnoxids eingegangen.

Der entscheidende Faktor bei der Kristallisation von Metalloxid Nanopartikeln ist der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit s und der Partikelgröße d der während der Keimbildung entstandenen Partikel. Diese Abhängigkeit wird in Gleichung (17), der *Ostwald-Freundlich-Gleichung*, wiedergegeben.^[36]

$$s = s_0 \exp\left(\frac{4\sigma V_m}{RTd}\right) \quad (17)$$

s_0 ist die Löslichkeit der Oberfläche, σ die Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase, V_m ist das molare Volumen des Feststoffes, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Der Hauptgrund für die thermodynamische Instabilität eines Systems, in dem Partikel in einer Lösung dispergiert sind, ist die hohe Grenzflächenenergie. Somit streben Nanopartikel einer Reduzierung der Grenzflächenenergie entgegen, die durch Kristallwachstum bzw. *Ostwald-Reifung* erreicht wird.

Das Kristallwachstum von Zinn(IV)oxid bei Raumtemperatur wurde z. B. von *Moldovan et al.* eingehend untersucht und ein Mechanismus vorgeschlagen.^[37] Dieser Mechanismus beinhaltet das Zusammenwachsen verschiedener Keime, nachdem sich diese hinsichtlich ihrer Kristallebenen ausgerichtet haben. Es wird somit eine Rotation einzelner Keime postuliert. Anschließend wachsen die Keime zusammen und bauen Grenzflächenenergie ab. Voraussetzungen für diesen Mechanismus sind die Bewegung der Teilchen im System, damit ein Zusammentreffen möglich ist, und die Rotation zur Ausrichtung der einzelnen Kristallite. Die Bewegung der Keime kann auf die *Brownsche Molekularbewegung* zurückgeführt werden. Die für die Rotation

erforderliche Kraft wird in der Form eines anwachsenden Moments τ im Bezug auf den Schwerpunkt eines Kristalls ausgedrückt [Gleichung (18)].^[37,38]

$$\tau = \sum_j L_j \frac{d\sigma_j}{d\theta_j} \quad (18)$$

L_j steht in Gleichung (18) für die Länge einer Grenzfläche j mit ihrer Energie σ_j und θ_j ist der Winkel zwischen den Grenzflächen eines Teilchens im Bezug auf die Grenzfläche eines benachbarten Teilchens. Die Winkelgeschwindigkeit ω eines Partikels im Bezug auf eine Achse durch seinen Schwerpunkt lässt sich mit Gleichung (19) beschreiben.^[37]

$$\omega = M(R)\tau \quad (19)$$

$M(R)$ steht für die „rationale Mobilität“ des Teilchens und ist sehr stark von der mittleren Größe R des Teilchens abhängig. Für diese Art von Mobilität postulierten *Moldovan et al.* die Gleichung (20).^[37]

$$M(R) = \frac{C}{R^p} \quad (20)$$

Sie beinhaltet zum einen den konstanten Faktor C , der von den Materialeigenschaften, der Temperatur, der Partikelform und dem Diffusionsmechanismus abhängig ist. Der jeweils zugrunde liegende Mechanismus - Grenzflächendiffusion oder Kristallgitterdiffusion - wird durch unterschiedliche Werte des Exponenten p der mittleren Partikelgröße R berücksichtigt.

Untersuchungen von *Leite et al.* ergaben, dass der erste Schritt der Vereinigung zweier Keime die Ausbildung eines „Halses“ ist, d. h. das Zusammenwachsen beginnt zunächst an einer Stelle der Grenzflächen und setzt sich danach über die gesamte Grenzfläche hinfert (Abbildung 10).^[36]

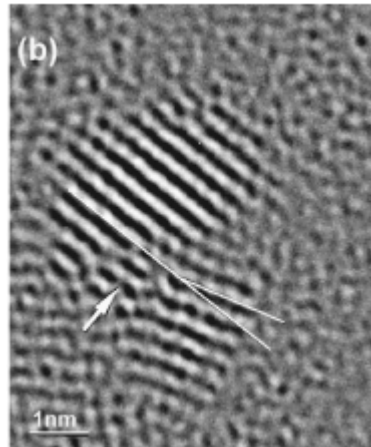


Abbildung 10: Der erste Schritt des Kristallwachstums von Zinn(IV)oxid ist die Ausbildung eines so genannten "Halses" (weißer Pfeil) zwischen zwei Keimen.^[36]

Abbildung 10 zeigt das Zusammenwachsen zweier Zinn(IV)oxid Nanopartikel. Wie man erkennen kann, müssen die Kristallite nicht eine „perfekte“ Ausrichtung ihrer Gitterebenen (weiße Linien) zueinander haben. Deshalb kann sich erst nach der Ausbildung eines „Halses“ eine Rotation anschließen, um die Orientierung der Partikel zueinander zu optimieren.

Gleichzeitig zum im vorigen Absatz beschriebenen Kristallwachstumsprozess tritt natürlich auch bei Metalloxid Nanopartikeln die *Ostwald-Reifung* auf. Im Unterschied zum von *Moldovan et al.* beschriebenen Wachstumsprozess gehen bei der *Ostwald-Reifung* einzelne kleine Partikel in Lösung und übertragen ihre Masse auf andere. Dieser Transfer läuft somit nicht durch eine Art Verschmelzung zweier Partikel ab, sondern beruht auf der Löslichkeit kleiner Kristalle und der Massenübertragung auf größere innerhalb des gesamten Systems (Kapitel 1.3.3). Eine Gegenüberstellung beider Wachstumsmechanismen ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt.^[36]

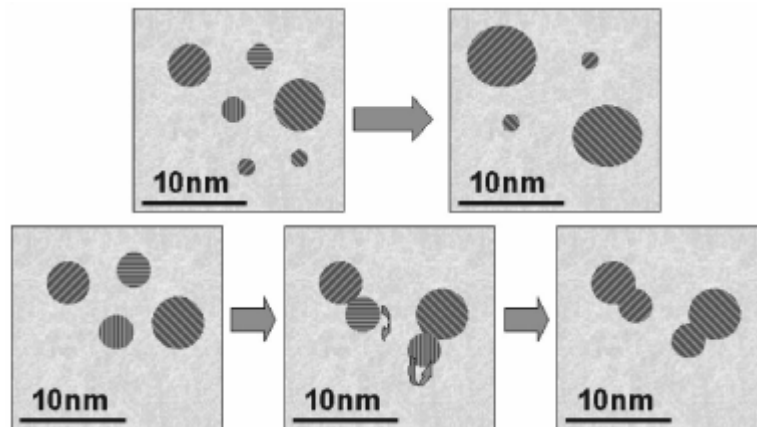


Abbildung 11: Schematische Gegenüberstellung der *Ostwald-Reifung* (oben) und dem Zusammenwachsen zweier Kristalle (unten). Die Pfeile in der unteren Abbildung beschreiben die Rotation der Kristalle.^[36]

Bei der Pyrolyse von polymeren Vorläufermolekülen, eine in dieser Arbeit beschriebene Darstellungsmethode von Zinnoxid (Kapitel 2), kann das Kristallwachstum in zwei Bereiche eingeteilt werden, die von der Pyrolysetemperatur abhängig sind. Verbrennt man polymere Vorläufermoleküle bei Temperaturen unterhalb von 800 °C, so ist der vorherrschende Prozess die Oberflächendiffusion. Diese bewirkt die Ausbildung von „Hälsen“ und somit das Zusammenwachsen einzelner benachbarter Partikel. Ein Kristallhals wächst solange weiter, bis er die Größe eines kleinen Partikels erreicht hat. Ab diesem Zeitpunkt ist die Grenzfläche eines Kristalls frei beweglich, die beiden Partikel wachsen zusammen und bilden einen vergrößerten Kristall. Dieser Schritt wird jedoch erst bei Pyrolysetemperaturen oberhalb von 800 °C erreicht und wird durch Grenzflächendiffusion oder Kristallgitterdiffusion kontrolliert.^[39]

1.5 Angewandte Methoden zur Charakterisierung

1.5.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ist eine Methode, die zum einen Aufschluss über die in einer Probe enthaltenen Elemente gibt (qualitativ) und die zum anderen auch deren prozentualen Gehalt wiedergibt (quantitativ). Hierbei reicht häufig die Ermittlung der Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, aus denen man die Summenformel der analysierten Substanz berechnen kann. Die heutzutage meist genutzten Techniken im Gebiet der Elementaranalyse sind die Verbrennungsanalytik und die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Bei der Verbrennungsanalytik werden Proben bei hohen Temperaturen in Sauerstoffatmosphäre verbrannt und anhand der Massen der Thermolyseprodukte auf die prozentualen Anteile von z. B. Kohlenstoff, Wasserstoff oder Stickstoff des Analyten geschlossen. Mittels AAS werden die Anteile an Metallen (z. B. Zinn und Indium) bzw. Halbmetallen einer Probe bestimmt. Bei dieser Methode wird Licht einer bestimmten Wellenlänge auf eine zuvor atomisierte Probe gestrahlt. Durch die Wechselwirkung (Absorption) mit den Atomen kommt es zur Schwächung des Lichtstrahls. Die Intensität des Lichtstrahls wird hinter der Atomisierungseinheit gemessen und mit der Intensität des ungeschwächten Lichtes verglichen. Dabei kann jedem Atom eine spezifische Energie zugeordnet werden und somit der Gehalt eines Elementes in der Probe bestimmt werden.^[40]

1.5.2 Infrarot- und Ultraviolett-spektroskopie (IR, UV)

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist ein physikalisches Analyseverfahren, das zur Identifikation von bekannten Substanzen anhand eines Referenzspektrums oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt wird. Der verwendete Wellenlängenbereich der Strahlung liegt zwischen

0.8 und 500 μm . Im fernen Infrarot (50-500 μm) absorbieren Molekülrotationen, im mittleren oder klassischen Infrarot (2.5-50 μm) Molekülschwingungen und im nahen Infrarot (0.8-2.5 μm) sind nur noch Obertöne bzw. Kombinationsschwingungen des mittleren Infrarot detektierbar.

Die Grundlage der IR-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Bindungen im Molekül durch die Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen des IR-Bereichs. Charakteristische Frequenzen des infraroten Lichts setzen durch die Anregung bestimmte Teile der Moleküle in Schwingung, welche anschließend im Spektrum durch Analyse der Absorptionsbanden identifiziert werden können. Dies gilt jedoch nur, wenn es durch die Schwingungsanregung zu einer Änderung des Dipolmoments im Molekül kommt.

Es können drei verschiedene Arten von Schwingungen in Molekülen unterschieden werden: a) *symmetrische Streckschwingungen* (Valenzschwingungen) sind Schwingungen in Richtung der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile durch eine Dehnung oder Stauchung der Bindung; b) *asymmetrische Streckschwingung* sind asymmetrische Schwingungen zum Molekülmittelpunkt gerichtet; c) *Deformationsschwingungen* (Biegeschwingungen) sind Schwingungen unter der Deformation des Bindungswinkels.^[41,42]

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine Spektroskopie, die elektromagnetische Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren Lichts (VIS) nutzt. Hierbei werden Moleküle mit elektromagnetischen Wellen im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts (Wellenlängenbereich ca. 200-800 nm) bestrahlt und dadurch Valenzelektronen der äußeren Schalen angeregt. Anhand der Energieabsorption des untersuchten Moleküls erhält man Informationen über Bindungsverhältnisse im Molekül.^[41,42]

1.5.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Eine klassische Art der Strukturaufklärung ist die Röntgenbeugung. Sie wird angewandt, um zu beweisen, dass die Probe in einem kristallinen Zustand ganz oder teilweise vorliegt. Zur Strukturaufklärung werden so genannte „weiche Röntgenstrahlen“ verwendet, die eine Wellenlänge von $3 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ nm besitzen. Diese Wellenlänge liegt im Bereich der Atom- bzw. Ionenradien und Gitterabständen von Kristallen aus Molekülverbindungen. Die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit einem Molekül beruht auf der Streuung von elektromagnetischen Wellen an den Elektronenhüllen der Atome. *Bragg* beschreibt die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen als eine partielle Reflexion der Röntgenwellen an den Netzebenenscharen eines Kristallgitters. Zur Berechnung der Abstände d der Netzebenenscharen stellte er folgende Gleichung (21) auf:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda . \quad (21)$$

θ beschreibt den Winkel in dem ein Strahl auf eine Netzebene trifft. Die Bedingung zur Erfüllung der *Bragg'schen Gleichung* ist, dass n eine ganze Zahl sein muss. Nur dann kommt es zu einer positiven Interferenz und bei bekanntem Winkel θ (*Glanzwinkel* oder *Bragg'scher Winkel*) kann der Netzebenenabstand d berechnet werden.^[43,44]

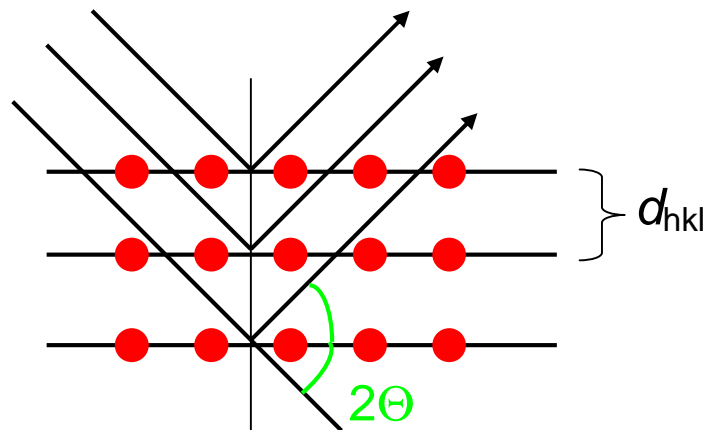


Abbildung 12: Darstellung der *Bragg'schen Reflexionsbedingung* für eine Röntgenwelle. Die Welle wird an einer Netzebenenschar im Winkel θ reflektiert. Der Abstand benachbarter Netzebenen wird mit d benannt.

In dieser Arbeit wird zur Strukturbestimmung das *Debye-Scherrer-Verfahren* angewandt. Diese Methode dient der Charakterisierung von pulverförmigen Substanzen, wie hier z. B. Metalloxid Nanopartikeln. Da man davon ausgehen kann, dass in einer pulverförmigen Probe stets einige Kristalle so gerichtet vorliegen, dass die *Bragg'sche Gleichung* erfüllt ist, wird monochromatische Röntgenstrahlung benutzt. Die Reflexion an den Netzebenenscharen erfolgt unter dem *Glanzwinkel* 2θ . Zur Detektion kann zum einen ein photographischer Film benutzt werden, auf welchem sich die Reflexe in zylindrischer Form anordnen. Zum anderen können Zählrohrgoniometer angewandt werden, die die gestreuten Röntgenquanten bei erfüllter *Bragg'scher Bedingung* detektieren. Die erhaltenen *Glanzwinkel* sind für jede bekannte kristalline Phase einer Verbindung in bestimmten Referenzsammlungen aufgezeichnet (z. B. JCPDS) und durch einen Vergleich kann die vermessene kristalline Phase eindeutig identifiziert werden, eventuell auch auf Gemische verschiedener kristalliner Stoffe geschlossen werden.^[43]

Durch die Auswertung eines Röntgenpulverdiffraktogramms kann man nicht nur die kristalline Phase eines Stoffes feststellen, man kann ebenfalls die mittlere Partikelgröße durch ein Näherungsverfahren (*Scherrer-Formel*)

bestimmen. Diese Methode beachtet jedoch keine Defekte im Kristallgitter, sondern geht von einem so genannten „perfekten Kristall“ aus. Dieser Gesichtspunkt muss an dieser Stelle sehr deutlich gemacht werden, da in der vorliegenden Arbeit einige Beispiele diskutiert werden, in denen die *Scherrer-Formel* nur eine ungenügende Näherung für die Partikelgröße liefert. Im Folgenden wird die Herleitung der *Scherrer-Formel* über einfache Prinzipien der optischen Beugung aufgezeigt.^[45]

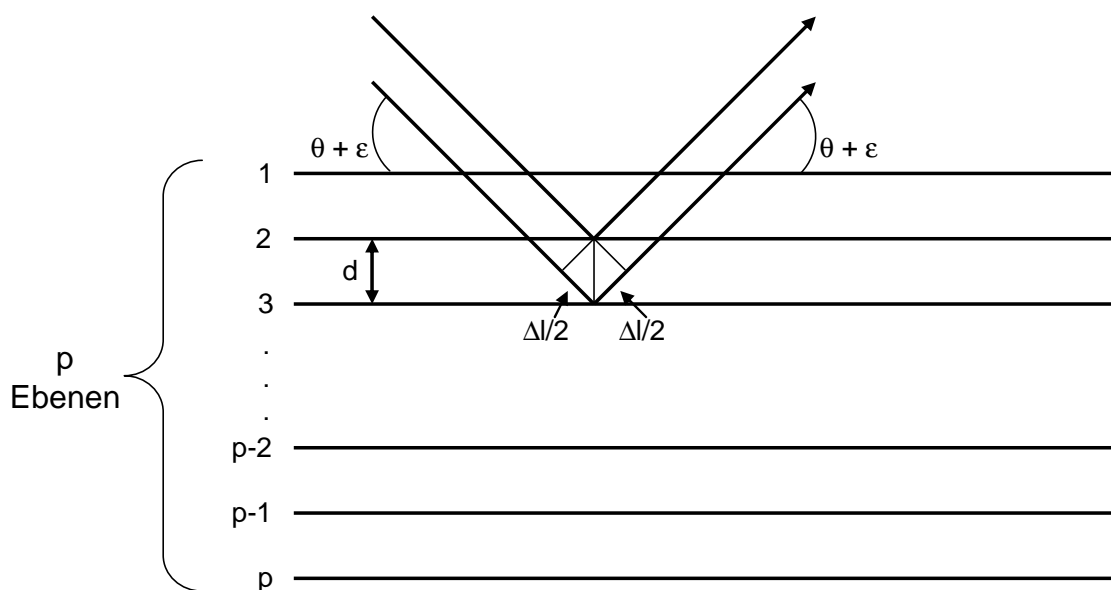


Abbildung 13: Schematischer Ausschnitt eines Kristalls mit p Ebenen. Die Größe eines Kristalls mit einer eher geringen Anzahl von Netzebenenscharen (Nanopartikel in der Größe <100 nm) liegt ungefähr bei $p \cdot d$.^[45]

Die maximale Amplitude eines gebeugten Strahls wird erreicht, wenn der Wegunterschied Δl zwischen zwei an aufeinander folgenden Ebenen reflektierten Strahlen ein Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

$$\Delta l = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (22)$$

Wenn der Glanzwinkel sich um einen geringen Betrag ε von θ unterscheidet, so kann der Wegunterschied wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}\Delta l &= 2d \sin(\theta + \varepsilon) \\ \Delta l &= n\lambda \cos \varepsilon + \sin \varepsilon 2d \cos \theta\end{aligned}\tag{23), (24)}$$

Da dies nur für sehr kleine Werte von ε nennenswert ist, kann man Δl ebenso in der Form der folgenden Gleichung (25) ausdrücken.

$$\Delta l = n\lambda + 2\varepsilon d \cos \theta\tag{25)}$$

Der entsprechende Phasenunterschied beträgt

$$\frac{2\pi}{\lambda} \Delta l = 2\pi n + \frac{4\pi}{\lambda} \varepsilon d \cos \theta = \frac{4\pi \varepsilon d \cos \theta}{\lambda}.\tag{26)}$$

Dies bedeutet der Phasenunterschied ϕ zwischen der ersten und der p -ten Ebene ist

$$\phi = \frac{4\pi p \varepsilon d \cos \theta}{\lambda}.\tag{27)}$$

Aus dem Bereich der Optik weiß man, wenn n gleiche Vektoren einer Amplitude a sich durch einen fortlaufend gleichen Betrag unterscheiden, so beträgt die resultierende Amplitude A

$$A = an \frac{\sin \alpha}{\alpha}.\tag{28)}$$

Hierbei steht α für den halben Phasenunterschied zwischen dem ersten und letzten Vektor der Reihe. Unter diesem Gesichtspunkt ist die resultierende Amplitude A einer reflektierten Welle

$$A = \frac{ap \sin\left(\frac{2\pi p \varepsilon d \cos \theta}{\lambda}\right)}{\frac{2\pi p \varepsilon d \cos \theta}{\lambda}}. \quad (29)$$

Die maximale Amplitude der reflektierten Strahlen wird erreicht, wenn $\varepsilon=0$ ist und die reflektierten Strahlen aller p Ebenen sich in folgender Phase befinden.

$$A_0 = ap \quad (30)$$

Dadurch dass die Intensität einer elektromagnetischen Welle sich mit dem Quadrat seiner Amplitude ändert, kann man bei halbem Intensitätsmaximum schreiben:

$$\frac{A^2}{A_0^2} = \frac{1}{2} = \frac{\sin^2(\phi/2)}{(\phi/2)^2}. \quad (31)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn $\phi/2 = 1.4$ beträgt. Somit muss

$$\frac{2\pi p \varepsilon_{1/2} d \cos \theta}{\lambda} = 1.4 \quad (32)$$

betragen und der Winkel bei halbem Intensitätsmaximum der Reflexion wird zu

$$\beta_{hkl} = 4\varepsilon_{1/2} = \frac{4 \cdot 1.4\lambda}{2\pi p d \cos \theta} = \frac{0.89\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} = \frac{K\lambda}{L_{hkl} \cos \theta}. \quad (33)$$

Diese Gleichung ist die so genannte *Scherrer-Formel* in ihrer allgemeinen Form.^[45]

1.5.4 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)

In der Elektronenmikroskopie werden Elektronenstrahlen zur Erzeugung von vergrößerten Bildern von Objekten angewandt. Durch die Verwendung von Elektronen erreicht man eine sehr hohe Auflösung, d. h. man kann feinere Details unterscheiden. Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops liegt bei 200 nm, das eines Rasterelektronenmikroskops bei 3 nm und das eines Transmissionselektronenmikroskops bei 0.2 nm. In Tabelle 4 werden einzelne Eigenschaften der Lichtmikroskopie und der Elektronenmikroskopie zusammengefasst.^[46]

Tabelle 4: Vergleich bestimmter Kennwerte von Elektronen- und Lichtmikroskopen.^[46]

Eigenschaft	Transmissions- elektronenmikroskop	Raster- elektronenmikroskop	Lichtmikroskop
allgemeine Verwendung	kleine Partikel	Oberflächenmorphologie	Oberflächenmorphologie
Lichtquelle	Elektronen	Elektronen	sichtbares Licht
Auflösung	0.2 nm	3-6 nm	200 nm
Vergrößerung	x 500-500000	x 20-150000	x 10-1000
Schärfentiefe	0.004-0.006 nm	0.003-1 mm	0.002-0.05 nm

Die theoretischen Grundlagen der Bilderzeugung durch ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) beruhen auf den grundlegenden Prinzipien der Optik. Das Auflösungsvermögen ist von der Wellenlänge λ der zur Abbildung verwendeten Energiequelle abhängig. Durch die *De Broglie-Gleichung* wird die Wellennatur von Elektronen definiert und gleichzeitig, die die Wellenlänge beeinflussenden Faktoren berücksichtigt.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (34)$$

λ steht für die Wellenlänge, h für die Plancksche Konstante, m für die Masse des Teilchens und v für die Geschwindigkeit des Teilchens. Die *De Broglie-*

Gleichung sagt somit aus, dass durch die Geschwindigkeitserhöhung eines Teilchens, deren Wellenlänge erniedrigt wird.

Das Auflösungsvermögen g wird durch die *Abbe-Gleichung* beschrieben.

$$g = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (35)$$

α steht für die Apertur des Mikroskops (halber Öffnungswinkel der Linse, ca. 0.3° für ein TEM) und n für die Brechungszahl des Mediums (1 aufgrund des Hochvakuums im TEM). Der Nenner der *Abbe-Gleichung* wird numerische Apertur genannt und definiert den maximalen Lichtkegel, den eine Linse von einem Punkt auf der Probe aufnehmen kann.

Die *De Broglie-* und *Abbe-Gleichung* zeigen somit, dass das Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge der verwendeten Energiequelle bestimmt wird. Die Wellenlänge wiederum ist abhängig von der Masse und Geschwindigkeit der Energiequelle. Die Wellenlänge eines mit 50 kV beschleunigten Elektrons ist ca. 0.005 nm und somit um den Faktor 10^5 geringer als die des sichtbaren Lichtes. Wird die Geschwindigkeit der Elektronen durch eine erhöhte Beschleunigungsspannung weiter vergrößert, so erreicht man noch kürzere Wellenlängen und dadurch ein erhöhtes Auflösungsvermögen. Zusätzliche das Auflösungsvermögen beeinflussende Faktoren sind Linsenfehler, Probendicke und Probenpräparation.^[46]

Bei der TEM werden zwei Arten von Bildern erstellt: reelle und virtuelle Bilder. Ein reelles, vergrößertes Bild entsteht, wenn die Probe sich vor der Linse zwischen dem Brennpunkt auf Seite des Objekt (F_1 , Abbildung 14) und der doppelten Brennweite ($=2 \times F_1$) der Linse befindet. Abbildung 14 zeigt diesen Zusammenhang.

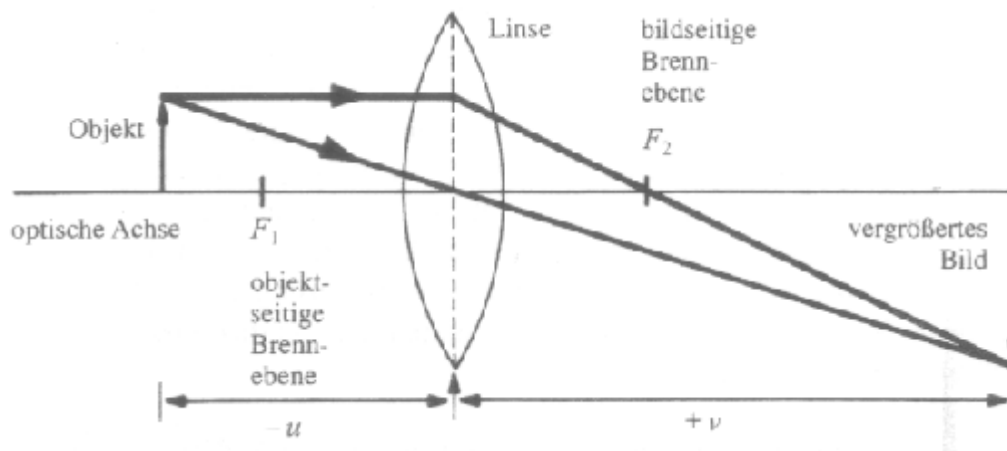


Abbildung 14: Optische Grundlagen für die Erzeugung eines reellen, vergrößerten Bildes.^[46]

Wenn sich die Probe zwischen dem objektseitigen Brennpunkt F_1 und der Linse befindet, dann trennen sich die Strahlen. In diesem Fall kann kein reelles Bild entstehen, sondern nur ein virtuelles auf der Seite der Probe, das als Objekt für eine andere Linse verwendet werden kann. Abbildung 15 zeigt die Darstellung eines virtuellen Bildes.

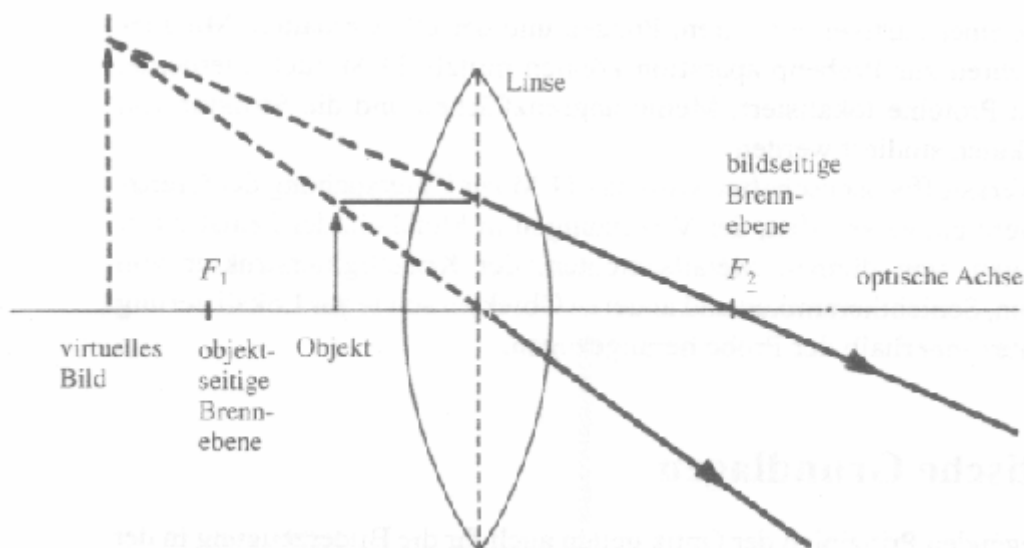


Abbildung 15: Optische Grundlagen für die Erzeugung eines virtuellen Bildes.^[46]

Neben einem üblichen TEM-Bild wird im Brennpunkt auf der bildseitigen Brennebene zusätzlich ein Beugungsbild erzeugt. Die elastische Streuung des Elektronenstrahls mit den Atomen der Probe erzeugt ein solches Beugungsbild. Die theoretischen Grundlagen gehen wieder auf die in Kapitel 1.5.3 beschriebene *Bragg'sche Gleichung* zurück. Sobald eine Probe kristallin ist, tritt eine regelmäßige Streuung auf, die ein Muster von scharfen Punkten liefert. Hingegen bilden sich bei amorphen Proben diffuse Ringe aus und bei polykristallinen Proben scharfe Linien. Durch das entstandene Muster von Punkten und Ringen kann man die Abstände der Atome bestimmen und somit den Aufbau der Probe erklären.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird der Elektronenstrahl mit einem bestimmten Muster über die Probe geführt und die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe erzeugt ein Bild. Daher muss der komplette Vorgang im Hochvakuum stattfinden, um Wechselwirkungen mit Molekülen aus der Atmosphäre zu vermeiden. Mit Hilfe von Magnetspulen, so genannten Ablenkspulen, wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt der Probe fokussiert. Der Primärelektronenstrahl wird zeilenweise über die Oberfläche der Probe geführt. Wenn der Elektronenstrahl mit der Probe in Berührung kommt, tritt dieser in Wechselwirkung mit der Probe und löst Sekundärelektronen aus der Probe heraus. Diese werden von einem Detektor aufgenommen und in Spannung umgewandelt. Trifft der Elektronenstrahl auf eine Erhebung der Oberfläche der Probe, so werden mehr Sekundärelektronen detektiert als wenn der Elektronenstrahl auf eine Vertiefung der Probe trifft. Die ausgelöste Spannung wird in Lichtpunkte umgewandelt und je höher die Spannung ist, d. h. je mehr Sekundärelektronen detektiert werden, desto heller erscheint der Lichtpunkt auf dem Bildschirm. Nach kurzer Zeit wird der Elektronenstrahl zum nächsten Punkt bewegt und die Messung wiederholt. So wird die gesamte Probenoberfläche zeilenweise abgerastert bzw. analysiert.^[46]

Neben der Bilddarstellung und Beugung durch elektronenmikroskopische Methoden wird in dieser Arbeit auch Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) verbunden mit STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) verwendet. Dabei wird der Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops benutzt, die Probe zur Emission von charakteristischen Röntgenstrahlen anzuregen. Diese werden von einem Detektor erfasst, der die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons misst. Wird ein Röntgenphoton im sensitiven Bereich des Detektors absorbiert, so entstehen dort Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Jedes Atom besitzt eine spezifische Emission von Röntgenstrahlung, so dass mittels EDX die Zusammensetzung eines Bereichs der Probe bestimmt werden kann. Kombiniert man EDX nun mit STEM, so kann man einen Bereich der Probe abrastern und durch die Detektion der charakteristischen emittierten Röntgenstrahlung, die Zusammensetzung der Probe an den abgerasterten Punkten bestimmen.^[46]

1.5.5 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie (TGA-MS)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine analytische Methode, bei der der Massenverlust einer Probe in Abhängigkeit von Zeit bzw. Temperatur gemessen wird. Die Probe wird in einem Tiegel aus feuerfestem Material in einem Ofen erhitzt. Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt, welche den Massenverlust während des Aufheizvorgangs bestimmt. Ein Thermoelement neben dem Tiegel misst die Temperatur. Vor der Messung kann man bestimmte Parameter wie Endtemperatur und Heizrate einstellen. Während der Analyse wird der Probenraum je nach Bedarf mit verschiedenen Gasen gespült.^[47]

Die TGA kann zusätzlich an ein Massenspektrometer gekoppelt werden (TGA-MS). Das an der Abgasleitung der Thermowaage angeschlossene Massenspektrometer dient zur Detektion der sich aus der Probe

verflüchtigenden oder durch eine Reaktion entstandenen Moleküle. Dabei werden diese im Vakuum durch Beschuss von z. B. Elektronen ionisiert und zum Teil in kleinere Komponenten zerteilt. Die entstandenen Fragmente werden durch ein elektrisches Feld nach ihrer Masse getrennt und in einem Detektor aufgezeichnet.^[48]

Durch die Kopplung der beiden Analysemethoden kann man die detektierten Fragmente im Bezug zum Massenverlust des Analyten bestimmen. Das bedeutet, man kann die Zusammensetzung der Probe anhand seiner Zerfallsprodukte untersuchen und weiterhin feststellen bei welchen Temperaturen welche Zerfallsprozesse ablaufen.

1.5.6 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird das Streulicht eines Lasers an einer gelösten bzw. dispergierten Probe analysiert, um den hydrodynamischen Radius der Moleküle zu bestimmen. Der hydrodynamische Radius ist der Radius einer hypothetischen festen Kugel, die in einem Lösungsmittel gleiche Diffusionseigenschaften besitzt, wie das durch den hydrodynamischen Radius beschriebene Teilchen. Durch die *Brownsche Molekularbewegung* bewegen sich Moleküle in Lösungen und die Wellenlänge des gestreuten Lichts verändert sich minimal. Dadurch weist die Intensität des Streulichts kleine Schwankungen auf. Diese Schwankungen werden bei der DLS im ms-Bereich detektiert und lassen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in Lösung schließen. Unter Beachtung der Viskosität des Lösungsmittels erhält man den hydrodynamischen Radius der Moleküle.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (36)$$

Gleichung (36) nennt man *Stokes-Einstein-Gleichung* und beschreibt die Beziehung zwischen der Diffusionskonstante D , der Viskosität η , dem hydrodynamischen Radius r und der Temperatur T . k_B steht für die Boltzmann-Konstante. Da D , η und T experimentell bestimmt werden können, erhält man über diese Gleichung den hydrodynamischen Radius r der Partikel in einer Lösung.^[49]

1.6 Literatur

- ¹ M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, G. Neri, *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 59-70.
- ² M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47-154.
- ³ F. Séby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, O. F. X. Donard, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 3041-3053.
- ⁴ S. Supothina, M. R. De Guire, *Thin Solid Films* **2000**, *371*, 1-9.
- ⁵ L. Vayssieres, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3666-3670.
- ⁶ www.webmineral.com
- ⁷ G. J. McCarthy, J. M. Welton, *Powder Diffraction* **1989**, *4*, 156-159.
- ⁸ www.3dchem.com
- ⁹ W. Göpel, K. D. Schierbaum, *Sensors Actuators B* **1995**, *26*, 1-12.
- ¹⁰ T. Minami, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 38-44.
- ¹¹ S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490-4493.
- ¹² Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1923-1929.
- ¹³ L. B. Fraigi, D.G. Lamas, N. E. Walsöe de Reça, *Mater. Lett.* **2001**, *47*, 262-266.
- ¹⁴ C. Nayral, E. Viala, P. Fau, F. Senocq, J. Jumas, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Chem. Europ. J.* **2000**, *6*, 4082-4090.
- ¹⁵ Y. Liu, J. Dong, M. Liu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 353-356.
- ¹⁶ T. W. Kim, D. U. Lee, J. H. Lee, Y. S. Yoon, *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 503-507.
- ¹⁷ Z. W. Chen, J. K. L. Lai, C. H. Shek, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 3619-3623.
- ¹⁸ A. Chen, X. Peng, K. Koczur, B. Miller, *Chem. Commun.* **2004**, *17*, 1964-1965.
- ¹⁹ Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 9-24.
- ²⁰ D. Appell, *Nature* **2002**, *419*, 553-555.
- ²¹ H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *Natl. Bur. Stand.* 1955, 539, 75.
- ²² I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, R123-R160.
- ²³ P. A. Cox, W. R. Flavell, R. G. Egdell, *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 340-350.
- ²⁴ S.-M. Kim, K.-H. Seo, J.-H. Lee, J.-J. Kim, H. Y. Lee, J.-S. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 73-80.
- ²⁵ D. Gallagher, F. Scanlan, R. Houriet, H. J. Mathieu, T. A. Ring, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 3135-3144.
- ²⁶ S. Tang, J. Yao, J. Chen, J. Luo, *J. Mater. Res. Proc. Tech.* **2003**, *137*, 82-85.
- ²⁷ H. Odaka, Y. Shigesato, T. Murakami, S. Iwata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 3231-3235.
- ²⁸ K. H. Lieser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 206-221.
- ²⁹ A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, 2002.

-
- ³⁰ L. Brečević, D. Kraly, *Interfacial Dynamics, Surfactant Science Series Vol. 88*, 2000.
- ³¹ A. E. Nielsen, *Kristall und Technik* **1969**, 4, 17-38.
- ³² M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem. - Stöchiom. Verwandt.* **1926**, 119, 277-301.
- ³³ G. Oskam, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2006**, 37, 161-164.
- ³⁴ A. E. Nielsen, *Croat. Chem. Acta* **1970**, 42, 319-333.
- ³⁵ A. E. Nielsen, *Croat. Chem. Acta* **1987**, 60, 531-539.
- ³⁶ E. R. Leite, T. R. Giraldo, F. M. Pontes, E. Longo, A. Beltrán, J. Andrés, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1566-1568.
- ³⁷ D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 206101.
- ³⁸ A. J. Haslam, S. R. Phillpot, D. Wolf, D. Moldovan, H. Gleiter, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, 318, 293-312.
- ³⁹ E. R. Leite, M. A. L. Nobre, M. Cerqueira, E. Longo, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 2649-2657.
- ⁴⁰ F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse: Analysenmethoden zur Bestimmung der Elemente im Makro-, Mikro- und Spurenbereich in organischer und anorganischer Matrix*, 1991.
- ⁴¹ J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, 1995.
- ⁴² M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 1995.
- ⁴³ W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 1990.
- ⁴⁴ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1996.
- ⁴⁵ H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, 1974.
- ⁴⁶ S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, 1993.
- ⁴⁷ B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, 1990.
- ⁴⁸ www.wikipedia.de
- ⁴⁹ W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and some Applications*, 1993.

2 Synthese und Charakterisierung von Zinn(IV)oxid bzw. Indium-Zinn-Oxid (ITO) Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen

2.1 Allgemeine Synthese von Metalloxid Nanopartikeln durch die Pyrolyse von Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen

2.1.1 Pechini-Prozess

Der *Pechini-Prozess* wurde in den 60er Jahren von *M. P. Pechini* entwickelt und patentiert.^[50] Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Darstellung von Blei- und Erdalkalitanaten, -niobaten und -zirkonaten in beliebigen Kombinationen und Mengenverhältnissen. Der Prozess beinhaltet zunächst die Darstellung von polymeren Harzzwischenprodukten, die bei tiefen Temperaturen pyrolysiert werden. Dadurch wird das organische Material verbrannt und das gewünschte Metalloxid gebildet.^[50] In Abbildung 16 wird der *Pechini-Prozess* schematisch dargestellt.

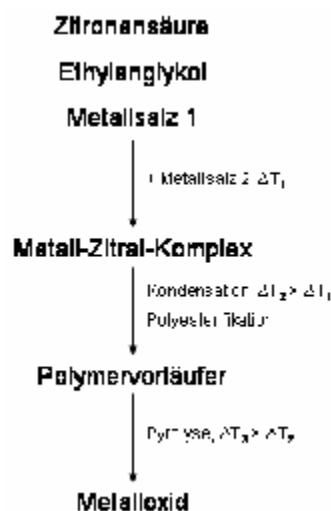


Abbildung 16: Schematische Darstellung des *Pechini-Prozesses*.

Das allgemeine Verfahren kann man in drei Reaktionsschritte einteilen. Zunächst wird eine Reaktionsmischung aus 2-8 Mol Zitronensäure, 1 Mol eines hydratisierten Oxids, Alkoxids oder α -Hydroxycarboxylats von Titan, Zirkonium oder Niob und ein Überschuss eines Polyhydroxyalkohols hergestellt. Diese Mischung wird erhitzt bis eine klare Lösung entsteht und eine basische Blei- oder Erdalkaliverbindung wie ein Oxid, Hydroxid, Carbonat oder Alkoxid zugesetzt. Durch weiteres Erhitzen und somit Entfernen des Lösungsmittels entsteht eine Metall-Zitrat-Komplexverbindung, die im letzten Reaktionsschritt oxidativ pyrolysiert wird (500-900 °C).^[50]

Ein entscheidender Punkt dieses Syntheseweges ist, dass sich beim Verdampfen des Lösungsmittels eine vernetzte Struktur aus Metallverbindungen und den organischen Reaktanden bildet und sich nicht durch die Zufuhr von Energie in Form von Wärme Kristalle verschiedener Größe und Zusammensetzung bilden. Die gewünschten Metalloxide werden erst im letzten Reaktionsschritt - der oxidativen Pyrolyse - gebildet, in dem die organischen Bestandteile im Ofen verbrannt werden und die Metallverbindungen zu den entsprechenden Oxiden reagieren. Weiterhin bewirkt die Mischung im molaren Maßstab eine Erniedrigung der Pyrolysetemperatur, welche für industrielle Anwendungen vorteilhaft ist.^[50]

Die *Pechini-Methode* wird auch zur Darstellung von dotiertem Zinnoxid angewandt. *Bernardi et al.* stellte mit Antimon dotierte Zinn(IV)oxid-Filme dar und untersuchte die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Verbindung.^[51,52,53,54] Dabei stellten sie deutlich die Vorteile der *Pechini-Methode* dar: Arbeiten in wässriger Lösung, Kontrolle der Stöchiometrie, niedrige Temperaturen und aufgrund dieser Eigenschaften eine insgesamt kostengünstige Darstellungsweise des dotierten Metalloxids. Weitere Literatur über die Darstellung von dotiertem oder undotiertem Zinn(IV)oxid über diesen Syntheseweg gibt es z. B. von *Esteves et al.*, *Zhang et al.* und *Castro et al.*, die sich ebenfalls die Vorteile der *Pechini-Methode* zunutze machten.^[55,56,57]

Neben der *Pechini-Methode* gibt es noch eine Reihe weiterer Darstellungsweisen von Metalloxid-Nanopartikeln, die ebenfalls die Synthese

einer Netzwerkverbindung als Vorläufer beinhalten und diese anschließend pyrolysieren, um die entsprechenden Metalloxide zu erhalten. Diese so genannten Polymer-Vorläufer-Methoden werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

2.1.2 Weitere Polymer-Vorläufer-Methoden

Die *Pechini-Methode* besitzt neben ihren Vorteilen natürlich auch einige Nachteile. Durch die abschließende Pyrolyse werden Agglomerate von Metalloxiden gebildet, die nur sehr schwer aufzubrechen sind. Weiterhin bewirkt die Temperaturzufuhr eine große Schrumpfung der Masse. Aufgrund dessen ist es sehr schwierig mit der Pechini-Methode gleichmäßige Fasern oder Filme zu erstellen. Daher findet man in der Literatur auch hauptsächlich Synthesen zur Herstellung von Metalloxid-Pulvern mit dieser Methode. Um den Nachteil der großen Schrumpfung zu vermeiden, werden abgewandelte *Pechini-Methoden* (*Polymer Complex Solution, PCS*) eingesetzt.^[58]

Der Unterschied der *PCS-Route* gegenüber dem *Pechini-Prozess* ist der Einsatz von Polymeren und damit die Vermeidung der zeitaufwendigen Polymerisation während der Darstellung des Vorläufers. Es wird zunächst eine wässrige Lösung von einem Metallsalz oder mehreren Metallsalzen erstellt, der anschließend ein wasserlösliches Polymer zugeführt wird. Häufig verwendete Polymere sind Polyvinylalkohol (PVA), Polyacrylsäure (PAA) und Polyethylenimin (PEI). Das Ziel dieser Methode ist die Koordination der Metallatome durch die funktionellen Gruppen der Polymere, um dadurch eine Verminderung der Mobilität der Metallatome zu erreichen.^[58] Weiterhin wird der Frage nachgegangen, ob das zugesetzte (oder gebildete) Polymer lediglich die Funktion eines „Binders“ hat oder aber ein definiertes Reaktionsprodukt zwischen Metallion und Polymer vorliegt. PVA ist z. B. ein „Binder“ und PAA ein Komplexbildner. Im Folgenden werden einige Beispiele hierzu aus der Literatur beschrieben.

Gulgun und *Kriven* zeigten in einer Veröffentlichung von 1996, dass durch die *PCS-Methode* mit PVA als Polymer der Bedarf an organischem Material kleiner ist als bei einer vergleichbaren Synthese über den *Pechini-Prozess*. Damit verbunden ist eine geringere Schrumpfung des Vorläufermoleküls während der Pyrolyse, welches als ein Vorteil der *PCS-Methode* anzusehen ist. Die Schrumpfung tritt als Konsequenz des Masseverlustes bei der Pyrolyse auf, daher versucht man den Gewichtsanteil des organischen Materials so gering wie möglich zu halten.^[59] *Yamamoto et al.* zeigten ebenfalls in einer *PCS-Syntheseroute* unter Verwendung von PVA als Polymer, dass sich der Gebrauch an organischem Material im Bezug zur vergleichbaren Synthese mit der *Pechini-Methode* um den Faktor 20 verringern lässt. Dadurch kommt es zu einer enormen Kosteneinsparung für industrielle Produktionen, da der Verbrauch an Edukten deutlich verringert wird. Weiterhin lässt sich die Pyrolysetemperatur des Vorläufers herabsetzen, was auf eine bessere und homogenere Verteilung der Metallionen im Vorläufermolekül schließen lässt und die Reaktionszeit wird aufgrund des fehlenden Polymerisationsschrittes verkürzt.^[60]

Roger et al. benutzten PAA als Polymer in einer Art *PCS-Synthese*, die mit dem *Sol-Gel-Verfahren* verwandt ist. Als Edukt wurde ein Metallalkoxid benutzt, das mit PAA in THF reagiert. Hierbei wird eine Alkoxidgruppe durch eine Carboxylgruppe ausgetauscht und durch Wasserzugabe eine Hydrolyse herbeigeführt, die die Bildung einer Metall-Polymer-Netzwerkverbindung zur Folge hat. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man eine gelartige Substanz, die bei 400 °C pyrolisiert wird. Das Reaktionsprodukt ist ein Metalloxid, wie z. B. Zinn(IV)oxid.^[61] Auch *Micheli* berichtet von einer *PCS-Synthese* mit PAA als Polymer. Dabei werden Metallsalze zu einer Lösung von Ammoniumpolyacrylsäure gegeben und als Reaktionsprodukt entsteht ein durch Metallionen vernetztes Polymer als Feststoff. Das Molekulargewicht des als Edukt verwendeten Polymers sollte nicht größer als 5000 g/mol sein, da man ansonsten schwer zu verarbeitende hochviskose Lösungen erhält. Der synthetisierte Feststoff wird nach dem Waschen im Luftstrom pyrolisiert und

man erhält die gewünschten Metalloxid Nanopartikel. Jedoch muss auch hier festgestellt werden, dass man durch die Pyrolyse Agglomerate der Nanopartikel erhält, die sich nur sehr aufwendig aufbrechen lassen.^[62]

Auf weitere erfolgreiche *PCS-Synthesen* wird nicht näher im Detail eingegangen und auf die entsprechende Literatur und darin zu findende weitere Zitate verwiesen.^[63,64]

2.2 Synthese und Charakterisierung von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen und der daraus durch Pyrolyse entstandenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel

2.2.1 Synthese von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen

Wie im vorigen Kapitel 2.1 beschrieben, benutzt man Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen als Vorläufer bei der Darstellung von Metalloxid Nanopartikeln. Da in dieser Arbeit die Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln untersucht wird, wurden Zinn(IV)salze als Edukte benutzt. Die Wahl der geeigneten Zinnverbindung richtete sich nach verschiedenen Voraussetzungen, die erfüllt werden mussten: a) löslich in Methanol; b) stabilisiert durch Alkylgruppen; c) Vermeidung von Halogenverbindungen aufgrund unerwünschter Nebeneffekte während der anschließenden oxidativen Pyrolyse. In Abbildung 17 werden die verwendeten Zinnedukte aufgezeigt.

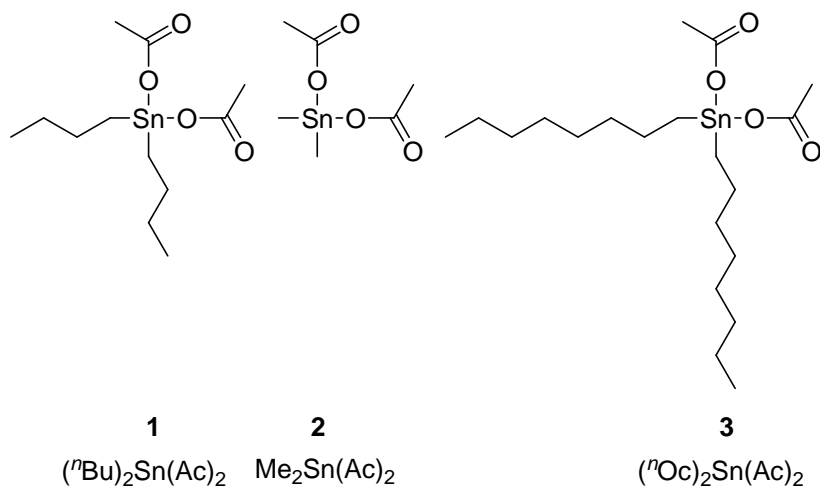


Abbildung 17: Als Edukte eingesetzte Zinn(IV)verbindungen.

Die verwendeten Zinn(IV)verbindungen erfüllen die geforderten Voraussetzungen. Die Acetatgruppen sind leicht abspaltbar und die Alkylgruppen dienen der Stabilisierung. Ebenso sind alle aufgezeigten Verbindungen im gewählten Reaktionsmedium Methanol löslich.

Die Verwendung von Methanol als Lösungsmittel bei der Synthese der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen stellt eine Abwandlung zu den literaturbekannten *PCS-Synthesen* (Kapitel 2.1.2) dar. Der Hauptgrund zur Vermeidung von Wasser als Solvens ist die Hydrolyseempfindlichkeit von Zinnsalzen. Zum einen entstehen in wässriger Lösung eine Reihe von Komplexverbindungen, die bei der Darstellung der Netzwerkverbindungen hinderlich sein könnten, zum anderen bildet sich bei der Hydrolyse bereits kolloidal gelöstes Zinn(IV)oxid.^[65,66,67,68] Dieses wollte man jedoch in dieser Arbeit strikt vermeiden, da das verwendete Polymer ansonsten nur als eine Art Binder agieren würde. Auch wäre die Teilchenbildung während der Pyrolyse von Art und Umfang der vorangehenden Bildung des Kolloids abhängig.

Die eingesetzten Polymere mussten ebenfalls einige Voraussetzungen erfüllen: a) löslich in Methanol; b) Bereitstellung von funktionellen Gruppen an denen Zinnionen koordinieren bzw. die mit Zinnionen reagieren können; c) leichte Handhabbarkeit der Polymere in Lösung. In Abbildung 18 sind die bei der Synthese der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen eingesetzten Polymere aufgeführt.

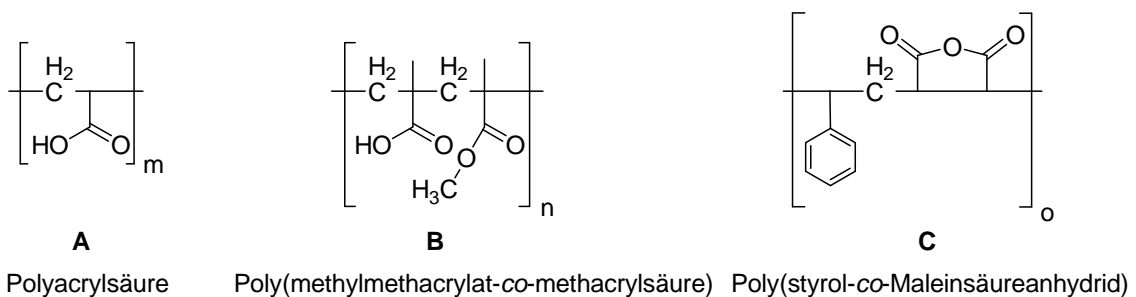


Abbildung 18: Als Edukte eingesetzte Polymere.

Die Wahl des Molekulargewichts der jeweiligen Polymere erfolgte je nach Löslichkeit bzw. Handhabbarkeit in Lösung. Man benutze **A** mit einem Molekulargewicht von 2000, **B** und **C** mit ca. 500000 g/mol.

In Abbildung 19 wird das allgemeine Reaktionsschema zur Darstellung von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen gezeigt. Die Stöchiometrie der jeweiligen Reaktion wurde je nach verwendetem Polymer verschieden eingestellt. Die Umsetzung des Polymers mit der Zinn(IV)verbindung lief bei Raumtemperatur ab. Nach einer Reaktionszeit von 2.5 h wurde der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert, mit geringen Mengen Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

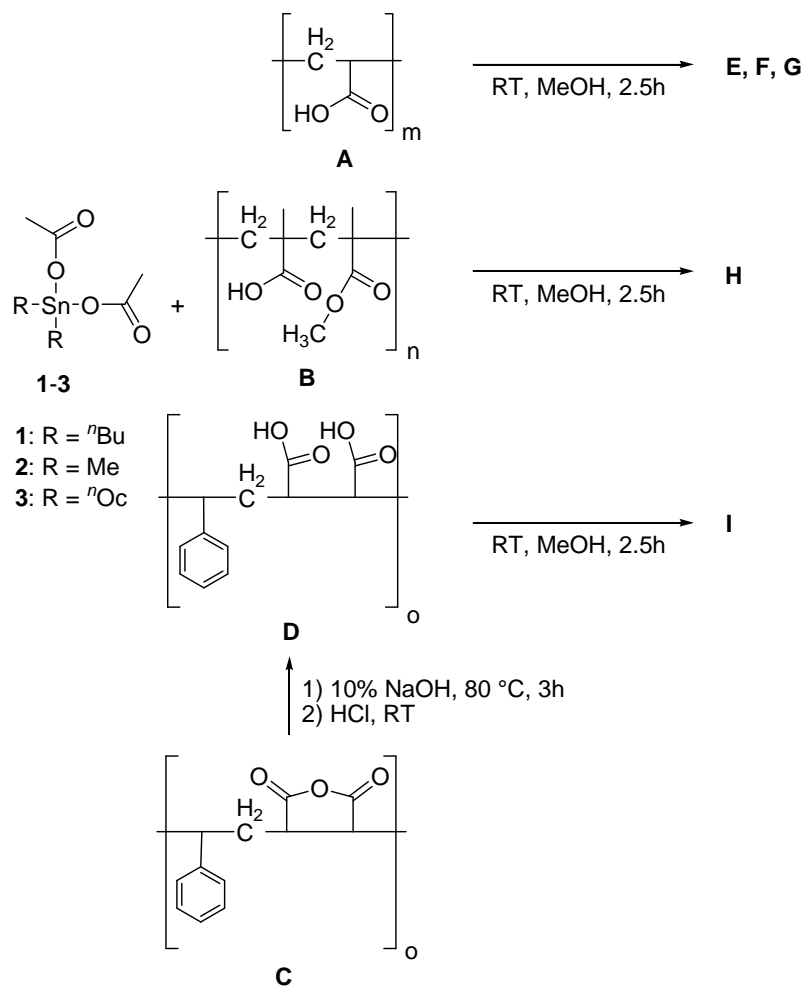


Abbildung 19: Reaktionsweg zur Darstellung von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen (E-I).

Im Fall der Verwendung von PAA muss man die statistische Verteilung der durch Zinnionen verbrückten Carboxylgruppen beachten. Man unterscheidet

hier drei verschiedene Fälle (Abbildung 20): a) zwei benachbarte Carboxylgruppen eines Polymermoleküls binden ein Zinnion (**grün**); b) zwei Carboxylgruppen verschiedener Polymermoleküle binden ein Zinnion (**rot**); c) freie Carboxylgruppen die nicht an Zinnionen gebunden sind (**blau**). Die statistische Berechnung anhand der zu erwartenden Struktur von **E**, unter Rücksichtnahme auf einen gewissen Anteil von eingelagerten Wassermolekülen (Kapitel 2.2.2.2 und 2.2.2.4), ergibt einen Besetzungsgrad der Carboxylgruppen von 88%.

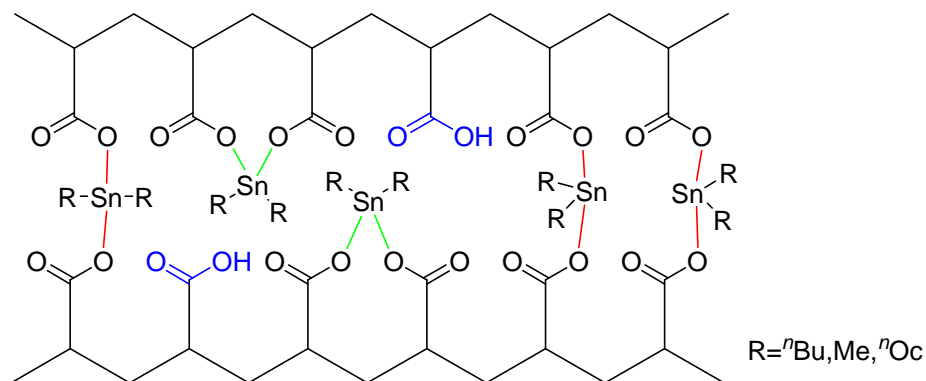


Abbildung 20: Schematischer Ausschnitt aus der Zinn-PAA-Netzwerkverbindung **E**, **F** bzw. **G**. Zinn kann zum einen PAA-Moleküle über die Carboxylgruppen verbrücken (**rot**), zum anderen kommt es zu Verbrückungen innerhalb eines PAA-Moleküls (**grün**). Statistische Berechnungen ergeben einen Besetzungsgrad von 88% der Carboxylgruppen (unbesetzte Carboxylgruppen **blau**).

Vergleichbar mit dem Fall der PAA ist der Einsatz von Poly(methylmethacrylat-co-methacrylsäure) als Polymer. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich um ein rein statistisches Copolymer handelt. Durch NMR-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass im verwendeten Copolymer das Verhältnis Methylmethacrylat- zu Methacrylsäureeinheit 1:2.5 beträgt. Die möglichen Bindungen sind in Abbildung 21 gezeigt und mit denen der Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen **E-G** vergleichbar.

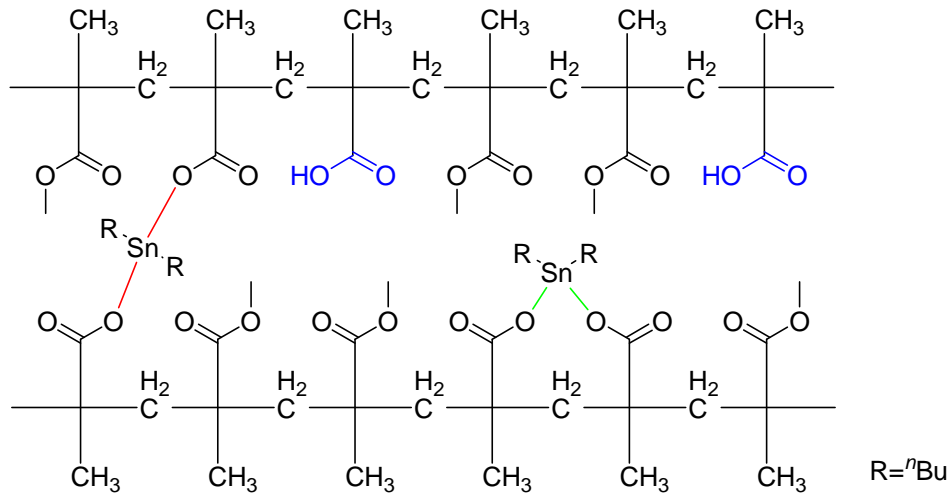


Abbildung 21: Schematischer Ausschnitt aus der Zinn-Poly(methylmethacrylat-co-methacrylsäure)-Netzwerkverbindung H. Zinn kann zum einen Copolymer-Moleküle über die Carboxylgruppen verbrücken (rot), zum anderen kommt es zu Verbrückungen innerhalb eines Copolymer-Moleküls (grün, unbesetzte Carboxylgruppen blau).

Im Gegensatz zu den Darstellungen der beiden vorher beschriebenen Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen handelt es sich bei der Synthese von Verbindung I um ein vorher modifiziertes Copolymer. Durch den Einsatz von NaOH als Base werden die Maleinsäureanhydridgruppen gespalten, und man erhält als Ergebnis jeweils zwei Carboxylgruppen. Diese dienen zur Bindung an die Zinnmoleküle. Da es sich hier um ein alternierendes Copolymer handelt, ist die theoretische Besetzung der Carboxylgruppen gleich 100% zu setzen. Abbildung 22 stellt einen schematischen Ausschnitt dieser Netzwerkverbindung dar.

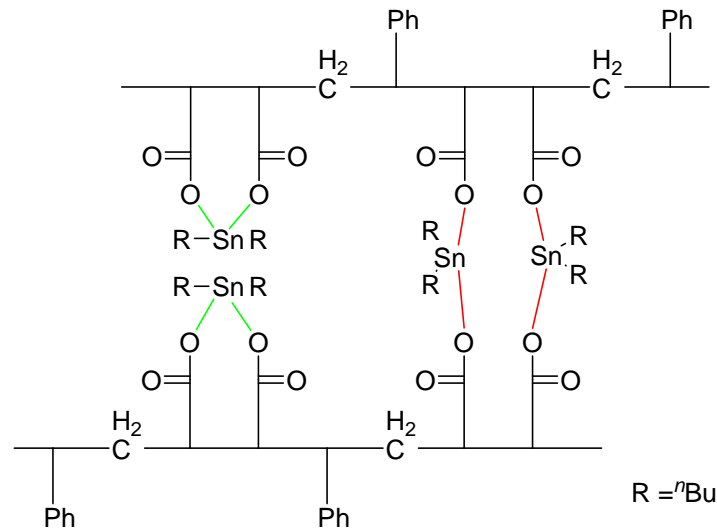


Abbildung 22: Schematischer Ausschnitt aus der Zinn-Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid)-Netzwerkverbindung I. Zinn kann zum einen Copolymer-Moleküle über die Carboxylgruppen verbrücken (rot), zum anderen kommt es zu Verbrückungen innerhalb eines Copolymer-Moleküls (grün).

Im folgenden Kapitel werden die dargestellten Netzwerkverbindungen durch verschiedene Methoden charakterisiert und die Ergebnisse diskutiert.

2.2.2 Charakterisierung von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen und Diskussion der Ergebnisse

Zur Charakterisierung der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen wurden verschiedene Methoden herangezogen. Die Elementaranalyse gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen und dient somit ebenfalls als Hinweis auf den Besetzungsgrad der Carboxylgruppen durch Zinn in der jeweiligen Netzwerkverbindung. Mit Hilfe der IR-spektroskopischen Untersuchung können die synthetisierten Verbindungen ebenfalls charakterisiert werden. Die Röntgenpulverdiffraktometrie beweist den amorphen Charakter der Netzwerkverbindungen. Um die erforderliche Pyrolysetemperatur zur Darstellung der Nanopartikel zu bestimmen und den thermischen Zerfall der Netzwerkverbindungen zu untersuchen, wird die

thermogravimetrische Analyse beschrieben. Grundlagen zu den einzelnen angewandten Methoden sind in Kapitel 1.5 zu finden.

2.2.2.1 Elementaranalyse

Die chemische Zusammensetzung der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen kann am einfachsten durch eine Elementaranalyse bestimmt werden. Hierbei wird der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffanteil der jeweiligen Probe analysiert und mit den Ergebnissen der theoretisch erwarteten Werte verglichen. Tabelle 5 stellt die erzielten Ergebnisse dar.

Tabelle 5: Der Vergleich der durch die Elementaranalyse der Verbindungen E-I erzielten Ergebnisse mit den theoretisch ermittelten Werten (Grundlage Abbildung 20 und Wasseranteil ermittelt durch TGA-MS in Kapitel 2.2.2.4).

	C-Anteil in % theoretisch	C-Anteil in % praktisch	H-Anteil in % theoretisch	H-Anteil in % praktisch	Besetzungsgrad der Carboxylgruppen in % theoretisch	Besetzungsgrad der Carboxylgruppen in % praktisch
E	45.01	44.99	6.32	6.95	88	84
F	34.14	34.36	4.22	5.01	88	89
G	54.09	53.90	8.11	8.41	88	88
H	47.50	48.46	7.32	7.10	88	90
I	53.03	54.55	6.18	7.29	100	97

Es ist deutlich zu erkennen, dass die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Netzwerkverbindungen durch die Elementaranalyse den durch theoretische Überlegungen erhaltenen Ergebnissen entspricht. Der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffanteil der jeweiligen Verbindung ist vom Besetzungsgrad der Carboxylgruppen durch die angelagerten Zinnverbindungen abhängig. Im Experiment stimmen die Ergebnisse für den Kohlenstoffanteil mit den theoretischen Werten nahezu überein. Die erzielten Werte für den Wasserstoffanteil liegen in der Praxis tendenziell zu niedrig. Dies kann auf

Messfehler bzw. einen Gerätefehler bei der Wasserstoffanteilbestimmung zurückgeführt werden und die Anteile von Wasser in der Probe.

2.2.2.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Durch eine infrarotspektroskopische Untersuchung können typische Absorptionsbanden von Molekülfragmenten nachgewiesen und dadurch auf die vorliegende Struktur der Verbindung geschlossen werden.

Abbildung 23 zeigt das IR-Spektrum der Verbindung **E**, welches als Beispiel für die synthetisierten Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen aufgeführt wird. Charakteristische Absorptionsbanden sind bei 3433, 2958, 2928, 2871, 1735, 1604, 1388, 1179 und 681 cm^{-1} zu finden. Dabei sind die Absorptionsbanden bei 2958, 2928, 2871 und 1388 cm^{-1} auf die C-H-Valenzschwingung der *n*-Butylgruppen bzw. des Polymerrückgrats zurückzuführen. Die O-H-Valenzschwingung der unbesetzten Carboxylgruppen ist durch die Absorptionsbande bei 3433 cm^{-1} gekennzeichnet. Die Carbonylbande (C=O) bei 1735 cm^{-1} und die C-O-Valenzschwingungen bei 1294 cm^{-1} sind ebenfalls typisch. Durch die Anlagerung von Zinn an die Carboxylgruppen der PAA kommt es zu Zinn-Sauerstoff-Bindungen. Deren charakteristische Valenzschwingung liegt bei 681 cm^{-1} .

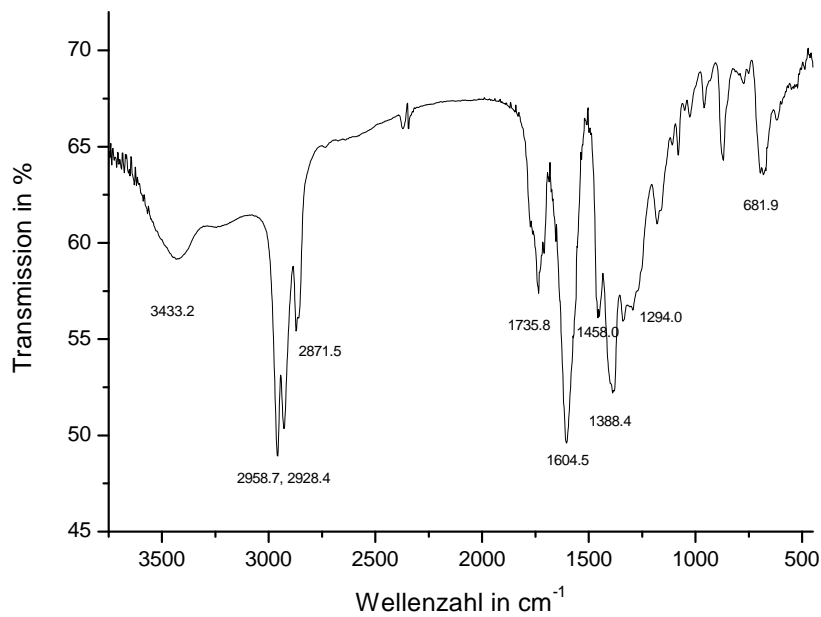


Abbildung 23: IR-Spektrum der Verbindung E.

Cárdenas *et al.* stellten ebenfalls mit Metallen dotierte PAA dar. In ihrer IR-spektroskopischen Untersuchung fanden sie vergleichbare Ergebnisse. Eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse und ein Vergleich mit reiner PAA (Abbildung 24) ist in Tabelle 6 zusammengefasst.^[69]

Tabelle 6: Gegenüberstellung einiger charakteristischer Banden von PAA, PAA-Cu^[69] und PAA-Sn.

	$\nu_{\text{O-H}}$ in cm^{-1}	$\nu_{\text{C-H}}$ in cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ in cm^{-1}	$\nu_{\text{C-O}}$ in cm^{-1}
PAA	3412, 3132	2978	1712	1272
PAA-Cu ^[69]	3441	2933	1718	1248
PAA-Sn (E)	3433	2928	1735	1294

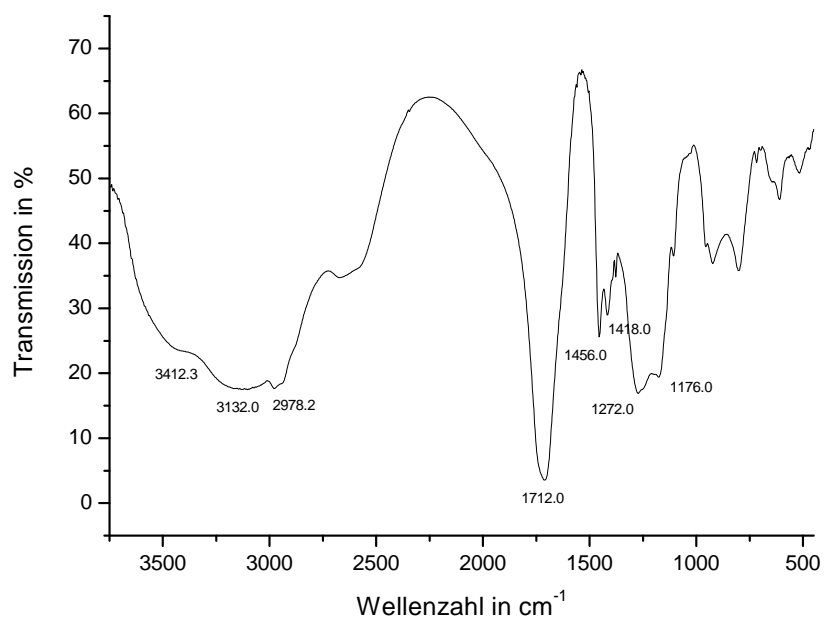


Abbildung 24: IR-Spektrum von reiner PAA mit der Molekularmasse von 2000 g/mol.

Ein entscheidender Hinweis auf eine Metall-PAA-Netzwerkverbindung ist eine geringfügige Verschiebung der Carbonylabsorptionsbande aufgrund der Bindung bzw. Koordination mit dem Metall.^[69,70] Wie man in Tabelle 6 sehen kann, wird im Fall von Verbindung **E** diese zu höheren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin ist charakteristisch, dass das Dublett bei 1272 und 1176 cm^{-1} nicht mehr im Spektrum der Zinn-PAA-Netzwerkverbindung erscheint. Der Grund hierfür ist der Verlust der Wasserstoffbrücken zwischen den OH- und CO-Gruppen, da diese von den Metallverbindungen verdrängt werden. Im Gegensatz dazu bleibt die Bande bei 1456 cm^{-1} unverändert, da das Polymerrückgrat nicht an der Reaktion teilnimmt. Diese Ergebnisse weisen auf eine chemische Reaktion zwischen der Zinnverbindung und der PAA hin.^[71]

Die Art der vorliegenden Bindung bzw. Koordination der Metallverbindung an die Carboxyleinheiten der PAA kann durch die Differenz der asymmetrischen und symmetrischen C-O-Valenzschwingung bestimmt werden. Es gibt drei verschiedene mögliche Metall-Carboxyleinheiten, die in Abbildung 25 dargestellt sind.^[71,72]

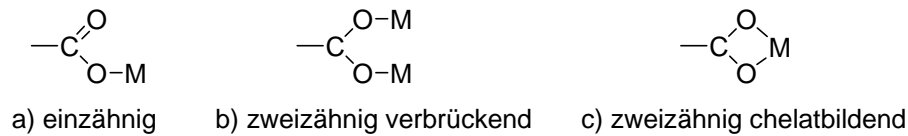


Abbildung 25: Mögliche Bindungen der Carboxylgruppe zum Metall.^[71]

Die Differenz der beiden Valenzschwingungen in Verbindung **E** beträgt mit 216.1 cm^{-1} einen höheren Wert als 200 cm^{-1} , was auf eine einzähnige Struktur hinweist und somit den in Abbildung 20 postulierten Aufbau belegt.^[71,72]

Abbildung 26 zeigt die IR-Spektren der Verbindung **B** und der synthetisierten Verbindung **H**. Typische Absorptionsbanden von **H** sind bei $2958, 2930, 2872, 1736, 1604, 1386, 1194$ und 670 cm^{-1} zu finden. Dabei sind die Absorptionsbanden bei $2958, 2930, 2872$ und 1386 cm^{-1} auf die C-H-Valenzschwingung der *n*-Butylgruppen, der Methylgruppen der funktionellen Gruppen des Copolymers und auf das Copolymerrückgrat zurückzuführen. Die Carbonylbande bei 1736 cm^{-1} ist ebenfalls typisch. Die Valenzschwingung der Zinn-Sauerstoff-Bindung ist bei 670 cm^{-1} erkennbar.

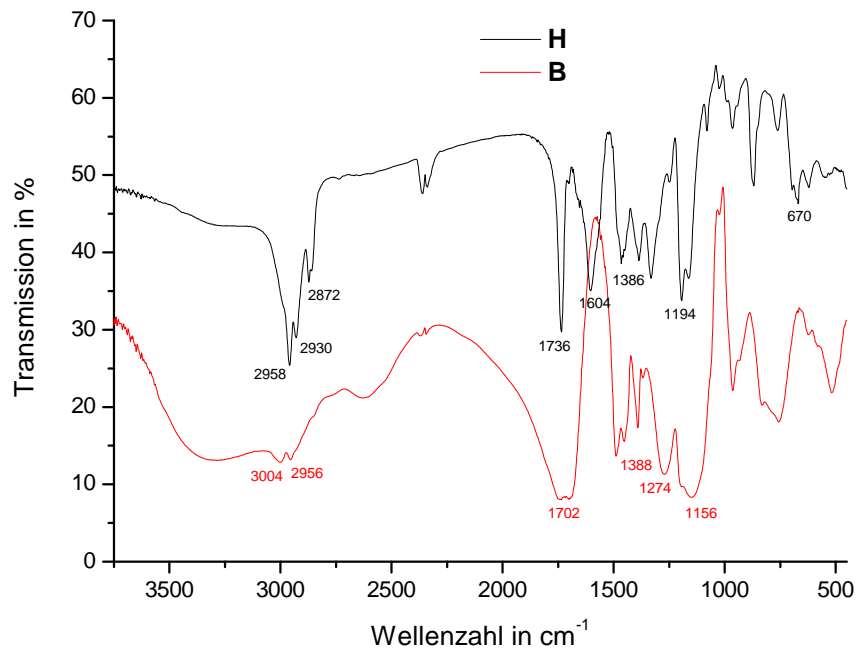


Abbildung 26: Gegenüberstellung der IR-Spektren des Copolymers B und der Netzwerkverbindung H.

Der erste entscheidende Hinweis auf die Darstellung der Metall-Polymer-Netzwerkverbindung ist auch im Fall von Verbindung **H** die Verschiebung der Carbonylvalenzschwingung zu einer höheren Wellenzahl. Diese wird von 1702 cm^{-1} (**B**) auf 1736 cm^{-1} (**H**) verschoben. Weiterhin ist charakteristisch, dass das Dublett aufgrund des Verlustes der Wasserstoffbrückenbindungen bei 1274 und 1156 cm^{-1} nicht mehr im erscheint. Die Differenz der asymmetrischen und symmetrischen C-O-Valenzschwingung beträgt ebenfalls bei Verbindung **H** mehr als 200 cm^{-1} (218 cm^{-1}). Daher kann man auch hier den einzähnigen Bindungstyp der Carboxylgruppe zum Metall schlussfolgern (Abbildung 21 und Abbildung 25).

Abbildung 27 stellt die IR-Spektren der Verbindungen **D** und **I** dar. Verschiedene Banden im Bereich der Valenzschwingungen weisen auf die Bildung der vorgeschlagenen Netzwerkverbindung **I** hin. Wie in den anderen

dargestellten Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen belegen die Banden bei 2958, 2928 und 2872 cm^{-1} die Präsenz der Butylgruppen des Zinneduktes. Die Carbonylbande der Ausgangsverbindung bei 1722 cm^{-1} liegt in Verbindung I um 14 cm^{-1} verschoben, was auf eine Koordination bzw. Bindung des Metalls an die Carboxylgruppen des Copolymers hinweist. Ein weiterer Beleg hierfür ist die Abnahme der Intensität dieser Bande, da diese auf den Verbrauch an Säuregruppen und somit auf die Bildung von Metallcarboxylaten beweist. Das Auftreten der Bande bei 1604 cm^{-1} in Verbindung I kommt durch die Streckschwingung des Carboxylatanions des Metallkomplexes zustande. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit *Deb et al.*, die ebenfalls vergleichbare Netzwerkverbindungen synthetisierten und unter anderem IR-spektroskopisch untersucht haben.^[73]

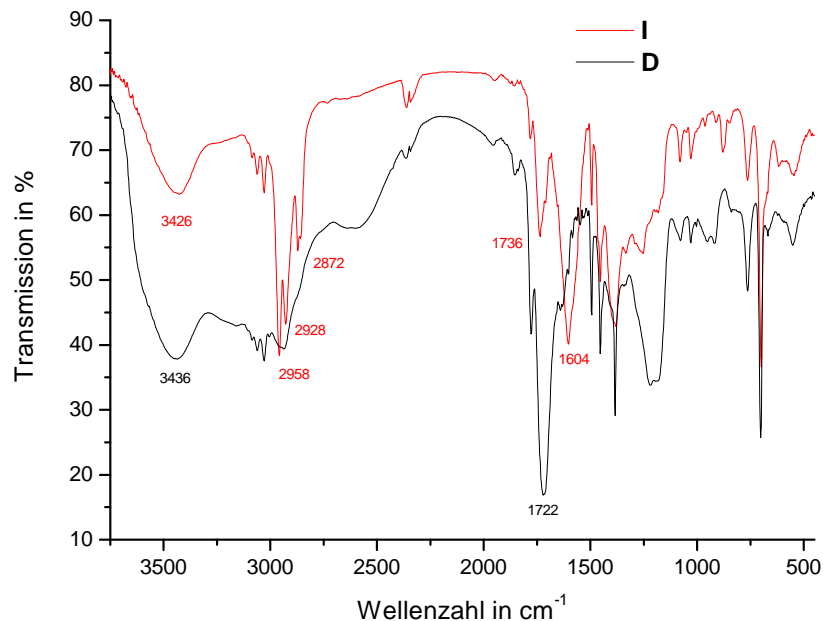


Abbildung 27: Gegenüberstellung der IR-Spektren des Copolymers D und der Netzwerkverbindung I.

Die Differenz der asymmetrischen und symmetrischen C-O-Valenzschwingung beträgt auch bei Verbindung I mehr als 200 cm^{-1} (224 cm^{-1})

und man kann daraus den einzähnigen Bindungstyp der Carboxylgruppe zum Metall belegen (Abbildung 22 und Abbildung 25).

2.2.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Der amorphe Charakter der polymeren Vorläufermoleküle kann am besten durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Die fehlende kristallographische Ordnung im amorphen Material führt zur Ausbildung von so genannten Halos. In Abbildung 28 werden die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen **E**, **H** und **I** gezeigt. Wie man erkennen kann, werden die einzig deutlichen Reflexe durch den Probenträger aus Aluminium hervorgerufen. Bei 2 Theta gleich 20° findet sich ein Halo, welcher den amorphen Charakter der Zinn- Polymer-Netzwerkverbindungen belegt.

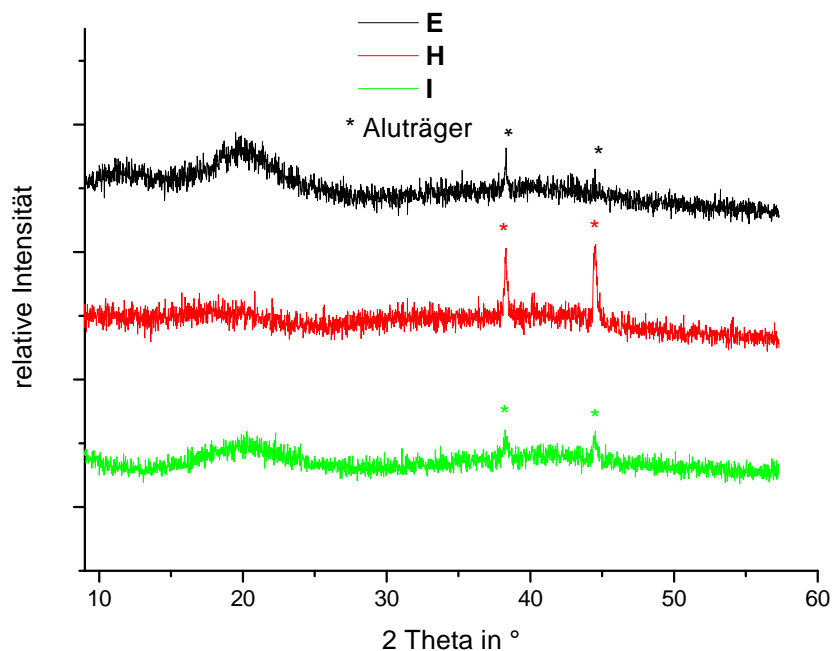


Abbildung 28: Röntgenpulverdiffraktogramm der polymeren Netzwerkverbindungen E, H und I.

2.2.2.4 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie (TGA-MS)

Das Pyrolyseprodukt der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen ist Zinn(IV)oxid. Um die Mindestpyrolysetemperatur zu bestimmen, bietet sich eine thermogravimetrische Analyse (TGA) an. Hierbei wird eine Probe im Luftstrom bei ansteigender Temperatur verbrannt. Ab einer bestimmten Temperatur verliert die Probe keine weitere Masse, welches auf die Bildung der stabilen Verbindung Zinn(IV)oxid hinweist. Als Beispiel für Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen werden im Folgenden die Ergebnisse der TGA der Verbindungen **E**, **F** und **G** näher beschrieben.

Der thermische Zerfall von Verbindung **E** läuft in mehreren Schritten ab (Abbildung 29). Bis zu einer Temperatur von 250 °C nimmt die Masse des Analyten nur um 4% ab. Dies ist auf den Verlust von Wasser zurückzuführen. Ab 250 °C beginnt die thermische Zersetzung der Zinn-PAA-Netzwerkverbindung. Bei 550 °C wird eine konstante Masse des Analyten erreicht, die sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung nicht ändert. Der Massenverlust bei der Verbrennung mit Pyrolysetemperaturen bis zu 800 °C beträgt 62% und liegt somit nahe am theoretisch berechneten Wert, der durch die Daten aus der Elementaranalyse der Verbindung **E** unter Berücksichtigung des Wasseranteils bestimmt werden kann (Massenverlust berechnet: 60%).

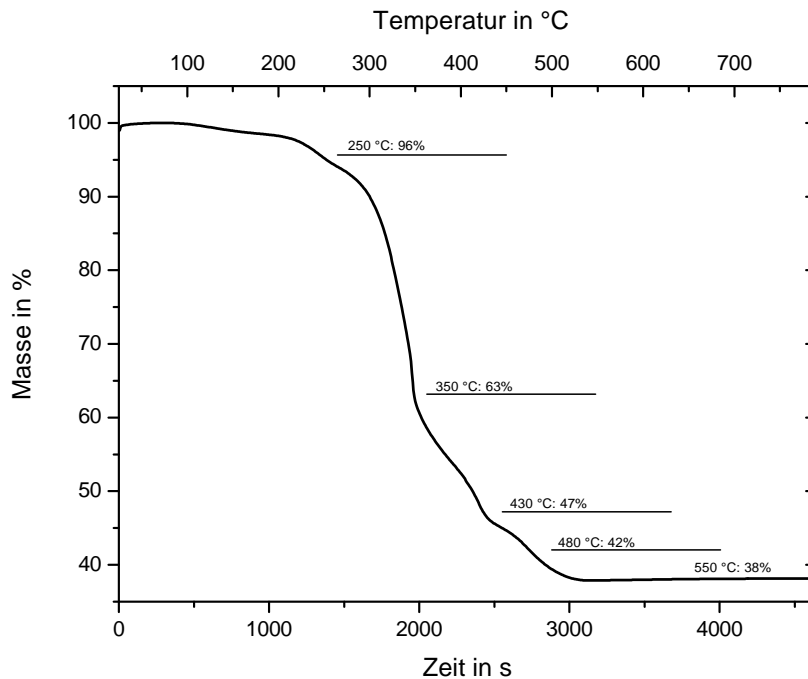


Abbildung 29: TGA von Verbindung E. Der thermische Zerfall läuft im Gegensatz zu reiner PAA in mehreren Schritten ab.

In Abbildung 30 wird zum Vergleich das Ergebnis der TGA von reiner PAA gezeigt. Der thermische Zerfall von reiner PAA beginnt bei 180 °C und ist bei 520 °C beendet. Zwischen 180 und 370 °C kommt es zu einer inter- und intramolekularen Anhydridbildung gefolgt von einer kontinuierlichen Decarboxylierung der freien Carboxyl- und Anhydridgruppen. Ab 370 °C schließt sich der zweite thermische Zerfallsprozess an, der auf dem Abbau des Polymerrückgrats basiert.^[74] Der geringe Massenverlust unterhalb 180 °C ist auf den Verlust von Wasser zurückzuführen.

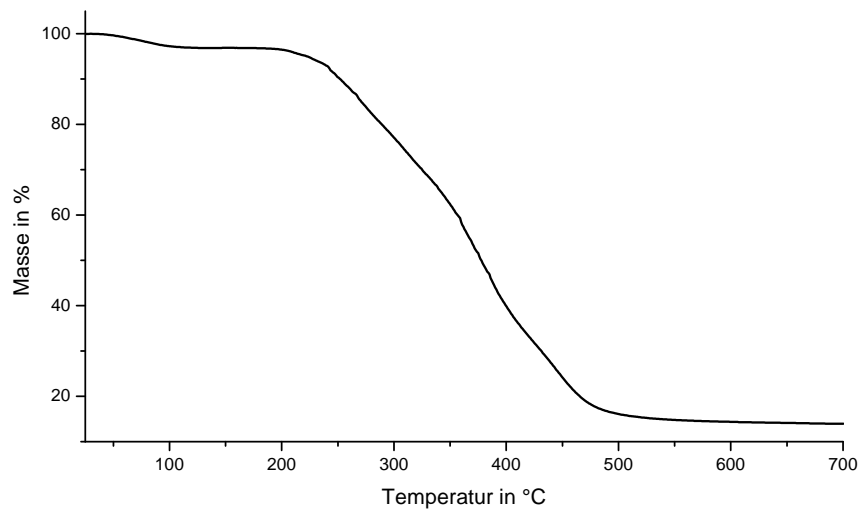


Abbildung 30: TGA von PAA $M_w = 2000$ g/mol.

Der thermische Zerfall der reinen PAA beginnt somit früher und ist früher beendet als der der Netzwerkverbindung. Ein weiterer grundlegender Unterschied liegt im Ablauf des thermischen Zerfalls. Während der der reinen PAA in lediglich zwei Abschnitte einzuteilen ist,^[74] kann man die TGA von Verbindung **E** in fünf verschiedene Abschnitte einteilen.

Um nähere Aufschlüsse über den Zerfall während der verschiedenen Temperaturbereiche zu erhalten, wurde die TGA mit einer massenspektroskopischen Analyse (TGA-MS) gekoppelt (Abbildung 31). Die grüne Linie entspricht der detektierten Masse von 57 g/mol und kennzeichnet den Abgang der Butylgruppen am Zinn. Die rote Linie steht für die Masse 44 g/mol, die Kohlendioxid (CO_2) entspricht. CO_2 ist das Produkt der Decarboxylierung von PAA, resultiert aber auch aus der weiteren Oxidation der thermischen Zerfallsprodukte.

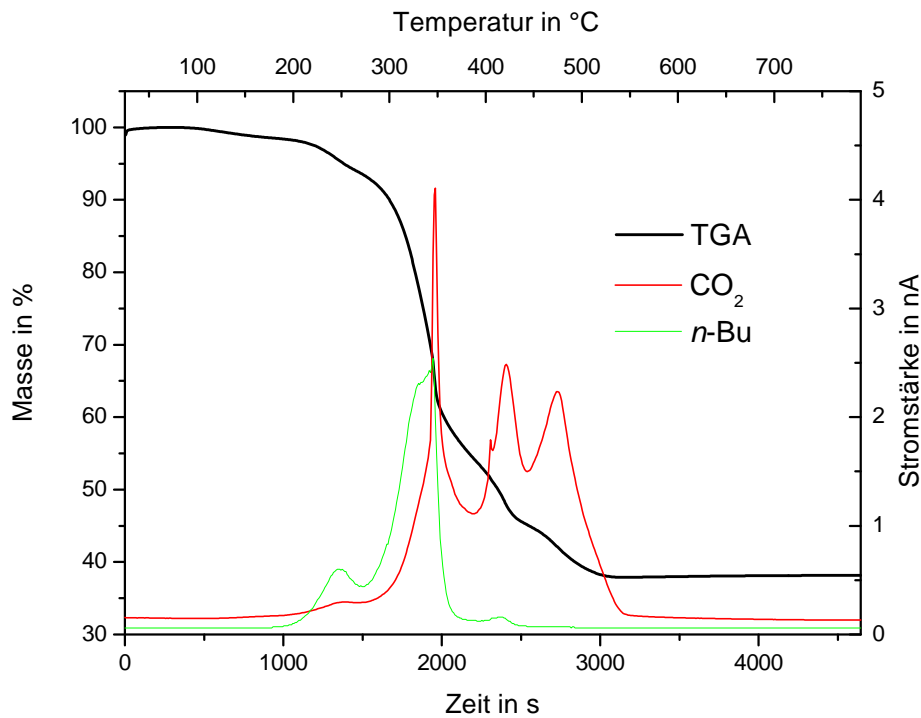


Abbildung 31: TGA-MS von Verbindung E. Es wurden die Massen 44 und 57 g/mol detektiert, die auf den Verlust von CO₂ bzw. *n*-Butylgruppen hinweisen.

Man kann den thermischen Zerfall von Verbindung **E** in fünf Schritte aufteilen. Bis zu einer Temperatur von 200 °C nimmt die Masse der Analysenprobe nur geringfügig ab. Dieser Verlust von 4% lässt sich auf eine geringfügige Feuchtigkeit der Probe zurückführen. Bei einer Temperatur von 250 °C beginnt der Zerfall der Kohlenstoffliganden am Zinn, jedoch beträgt die Massenabnahme nur weitere 3% bis zu einer Temperatur von 330 °C. Zwischen 330 und 420 °C kommt es mit 39% zum größten Massenverlust der Probe. Neben den schon angesprochenen Butylgruppen am Zinn zerfallen sowohl das Polymerrückgrat wie auch ein Teil der funktionellen Gruppen der Netzwerkverbindung. Die detektierte Masse von 44 g/mol entspricht der von CO₂, welches das Produkt der Decarboxylierung ist. Ab 420 °C kommt es zu weiteren Decarboxylierungen, welche jedoch unabhängig von den vorher beschriebenen zu sehen sind (Abbildung 31). Die Massenabnahme in diesem

Schritt des Zerfallsprozesses beträgt 9%. Der abschließende Massenverlust von 7% ab einer Temperatur von 475 °C ist wiederum nur auf den Zerfall der Carboxylgruppen zurückzuführen, da nur noch die Masse 44 g/mol detektiert wird. Ab 550 °C erreicht die Probe eine stabile Masse, die sich durch weitere Temperaturerhöhung nicht mehr verändert. Dies deutet auf die Bildung des stabilen Zinn(IV)oxids hin, welches auch durch die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie an diesem Material (Kapitel 2.2.4.1) bewiesen wird. Die Ergebnisse der TGA-MS von Verbindung **E** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Auswertung der Ergebnisse der TGA-MS von Verbindung E.

Temperatur in °C	Massenverlust in %	zerfallene Molekülfragmente
< 250	4	H ₂ O
< 330	3	Butylgruppen, Polymerrückgrat
< 420	39	Butylgruppen, Polymerrückgrat, unbesetzte Carboxylgruppen
< 475	9	besetzte Carboxylgruppen (inter- bzw. intramolekular Bindungen)
> 475	7	besetzte Carboxylgruppen (inter- bzw. intramolekular Bindungen)

Neben der Veranschaulichung der Unterschiede der thermischen Zerfallsprozesse von reiner PAA und von Verbindung **E**, wird durch die TGA-MS von **E** auch die Ausbildung einer Netzwerkverbindung bewiesen. In Abbildung 20 (Kapitel 2.2.1) werden drei Formen der in Verbindung **E** auftretenden Carboxylgruppen postuliert: a) unbesetzt, b) verbrückt durch Zinn innerhalb eines Polymermoleküls und c) verbrückt durch Zinn zwischen zwei verschiedenen Polymersträngen. Für diese drei Fälle ist anzunehmen, dass ihre oxidative Stabilität unterschiedlich ist und sie deshalb bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrom zerfallen. In Abbildung 31 ist deutlich zu erkennen, dass dies der Fall ist. Der relativ geringe Anteil an detektiertem CO₂ bei Temperaturen unterhalb von 420 °C weist auf unbesetzte Carboxylgruppen hin,

oberhalb von 420 °C treten die thermischen Zersetzungen der besetzten Carboxylgruppen auf.

Zum Vergleich und zur Bekräftigung der in Abbildung 20 postulierten Struktur wurden auch von den Verbindungen **F** und **G** TGA-MS-Analysen durchgeführt. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Detektion von CO₂ als Zerfallsprodukt während der thermischen Zersetzung der Netzwerkverbindungen. Wie man in Abbildung 32 erkennen kann, ergeben sich ähnliche Zerfallsmuster der PAA in drei verschiedenen Temperaturbereichen, welches im Einklang der TGA-MS-Ergebnisse von Verbindung **E** steht.

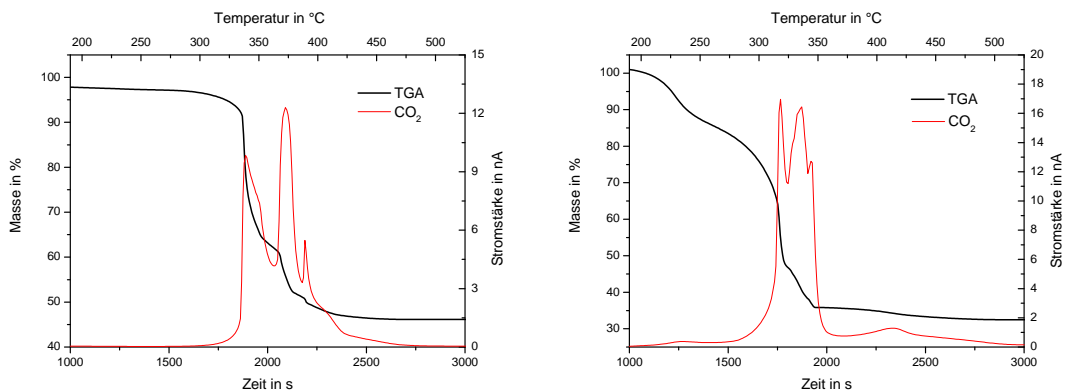


Abbildung 32: Links TGA-MS von Verbindung **F** und rechts von Verbindung **G**. Es wurde die Masse 44 g/mol detektiert, die auf den Verlust von CO₂ hinweist.

In Tabelle 8 werden die verschiedenen Temperaturen der TGA-MS-Analysen der Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen, bei denen CO₂ detektiert wurde, zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammenfassung und Vergleich der drei Zerfallsbereiche der Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen E, F und G bei denen CO₂ als Zerfallsprodukt der funktionellen Einheiten festgestellt wurde.

Verbindung	Temperatur 1 in °C	Temperatur 2 in °C	Temperatur 3 in °C
E	350	420	480
F	340	375	390
G	315	340	350

Neben dem Beweis für das Vorliegen von drei unterschiedlichen Carboxylgruppen in den Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen kann man aus den Daten, die in Tabelle 8 enthalten sind, auch Schlüsse auf die Stabilität der Verbindungen **E**, **F** und **G** ziehen. Je später, d. h. bei höherer Temperatur, die funktionellen Einheiten der PAA zerfallen, desto stabiler ist die Bindung der Carboxylgruppen zum Zinn. Somit ist **E** die stabilste Zinn-PAA-Netzwerkverbindung. Die Butylliganden am Zinn stabilisieren zum einen die Zinn-Sauerstoff-Bindung und sind gleichzeitig sterisch nicht zu anspruchsvoll. Hingegen bewirken die Octylliganden in Verbindung **G** eher eine Schwächung der Zinn-Sauerstoff-Bindung aufgrund ihres hohen sterischen Anspruchs. Die Methylliganden in Verbindung **F** sind zwar die sterisch anspruchslosesten Liganden, jedoch ist auch die von ihnen bewirkte Stabilisierung der Zinn-Sauerstoff-Bindung am geringsten.

Die Tatsache, dass der thermische Zerfall von Methylgruppen bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als der von Butylgruppen wird ebenfalls in der Literatur beschrieben. *Siddiqi et al.* synthetisierten Pyridinkomplexverbindungen in die entweder Dimethylzinn- oder Dibutylzinneinheiten eingebaut wurden. Die TGA dieser Verbindungen zeigte, dass die Methylgruppen am Zinn bei Temperaturen zwischen 270 und 330 °C thermisch zerfallen. Ist Zinn jedoch mit Butylgruppen substituiert, so zerfallen diese erst bei höheren Temperaturen von 470 °C.^[75]

Die TGA-MS-Analyse von Verbindung **H** wird in Abbildung 33 gezeigt. Der thermische Zerfall von **H** ist in zwei Bereiche einzuteilen und beginnt bei

270 °C. Bis 370 °C verliert **H** eine Masse von 45%, welche auf den Verlust der unbesetzten Carboxylgruppen, den Zerfall des Polymerrückgrats und der Butylliganden am Zinn zurückzuführen sind. Zwischen 380 °C und 500 °C wird die Masse erneut um weitere 22% reduziert. Dieser Masseverlust kommt durch den Zerfall der besetzten Carboxylgruppen zustande und zeichnet sich durch den Abgang von CO₂ aus. Im Gegensatz zu den Verbindungen **E-G** kann man hier nicht zwischen den verschiedenen (intra- bzw. intermolekulare Bindung zum Zinn) besetzten Gruppen unterscheiden, da nur ein Peak im TGA-MS-Diagramm bei dieser Temperatur zu sehen ist. Jedoch ist im TGA-MS-Diagramm von reinem Copolymer nur ein Peak für die Detektion der Masse 44 g/mol (CO₂) zu finden, daher kann man auch hier von der Ausbildung einer Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung ausgehen.^[76]

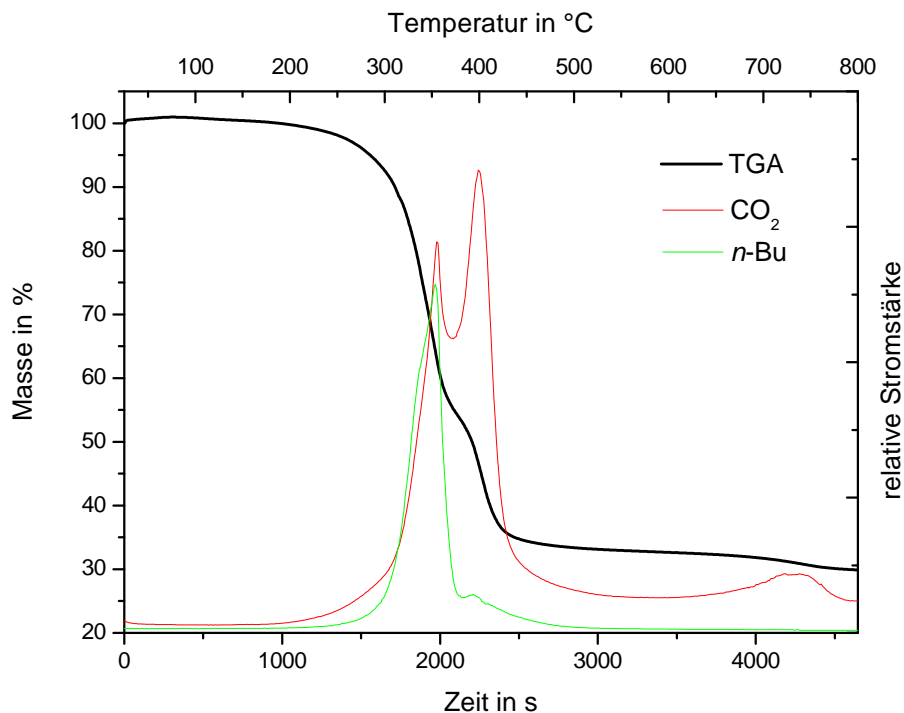


Abbildung 33: TGA-MS von Verbindung H. Es wurden die Massen 44 und 57 g/mol detektiert.

Die TGA-MS-Analyse von Verbindung I wird in Abbildung 34 dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen zerfällt I in einem durchgehenden Prozess. Der Hauptgrund hierfür ist, dass nur besetzte Carboxylgruppen vorhanden sind, wie es in Abbildung 22 postuliert wird. Der thermische Zerfall beginnt bei 230 °C und endet bei 440 °C. Der Massenverlust beträgt 65%.

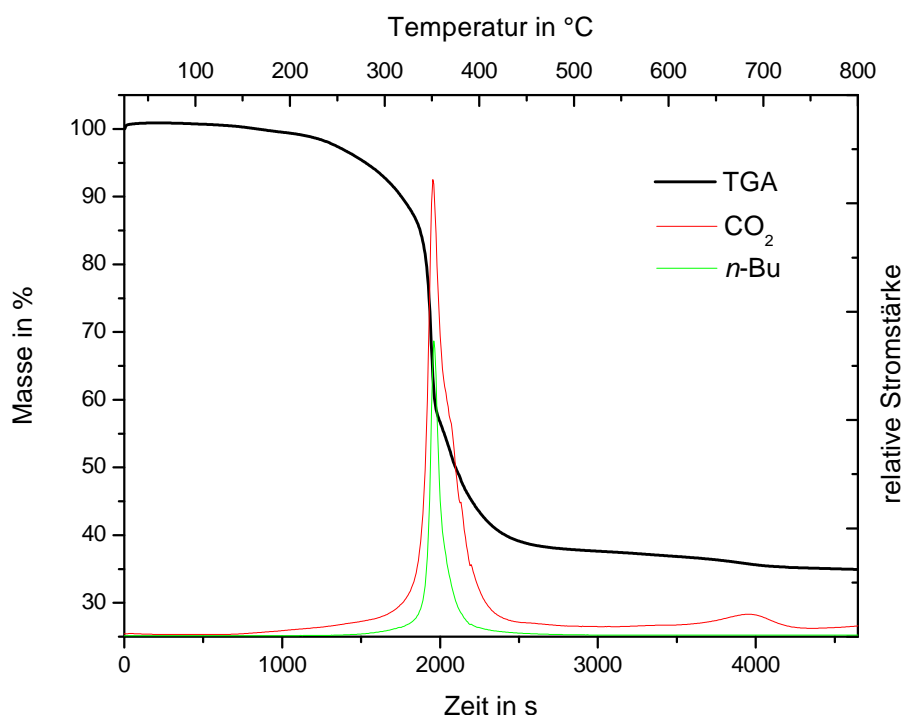


Abbildung 34: TGA-MS von Verbindung I. Es wurden die Massen 44 und 57 g/mol detektiert.

2.2.3 Pyrolyse der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen

In Kapitel 2.2.1 wurde die Synthese von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen beschrieben, die als Vorläufermoleküle für die Darstellung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln verwendet werden. Durch Pyrolyse

der Precursor im Ofen wird ihr organischer Anteil verbrannt und das in den Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen enthaltene Zinn zu Zinn(IV)oxid oxidiert. Die benötigte Temperatur, um zum gewünschten Produkt zu gelangen, wurde durch TGA bestimmt (Kapitel 2.2.2.5).

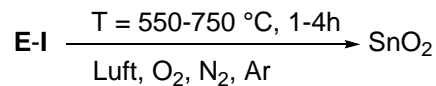


Abbildung 35: Synthese von Zinn(IV)oxid durch Pyrolyse der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen E-I.

Das Pyrolyseprodukt besteht aus einer Mischung von tetragonaler und orthorhombischer Phase von Zinn(IV)oxid. Wie in Abbildung 35 gezeigt, spielen die Pyrolysetemperatur, die Pyrolysedauer, die Heizrate und die vorherrschende Gasatmosphäre im Ofen eine wichtige Rolle im Darstellungsprozess der Nanopartikel. Durch Variation dieser Faktoren kann man die Eigenschaften wie z. B. die Partikelgröße der Nanopartikel entscheidend manipulieren. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird hierauf näher eingegangen.

2.2.4 Charakterisierung der synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse

Die durch Pyrolyse von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen dargestellten Zinn(IV)oxid Nanopartikel wurden durch verschiedene Techniken charakterisiert. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte zum einen bewiesen werden, dass kristallines Zinn(IV)oxid als einziges Produkt gebildet wird, zum anderen auch Zusammenhänge zwischen der Präsenz verschiedener Phasen von Zinn(IV)oxid während des Kristallisationsprozesses untersucht werden. Weiterhin kann unter Verwendung der *Scherrer-Formel* (Kapitel 1.5.3) die mittlere Partikelgröße anhand der Halbwertsbreite eines Reflexes eines

Diffraktogramms in einer Annäherung berechnet werden. Um die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelmorphologie und die Zusammensetzung einer Probe näher zu veranschaulichen, wurden transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die Auswertung dieser Bilder gibt einen Aufschluss über die unterschiedlichen Zinn(IV)oxid Nanopartikel, die unter verschiedenen Pyrolysebedingungen erhalten worden sind.

2.2.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie sind in Kapitel 1.5.3 beschrieben. In Tabelle 9 werden die durch Röntgenpulverdiffraktometrie erhaltenen Daten wie durchschnittliche Partikelgröße und das Verhältnis der orthorhombischen zu tetragonalen Phase, der durch die Pyrolyse von Verbindung **E** bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel, zusammengefasst.

Tabelle 9: Übersicht der mittleren Partikelgröße (berechnet mit der Scherrer-Formel) und dem Verhältnis orthorhombischer zu tetragonaler Phase der bei verschiedenen Pyrolysebedingungen synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel (Precursor E).

Pyrolysebedingungen	mittlere Partikelgröße berechnet mit der Scherrer- Formel (Halbwertsbreite [111]- Reflex) in nm (orthorhombische Phase)	mittlere Partikelgröße berechnet mit der Scherrer- Formel (Halbwertsbreite [110]-Reflex) in nm (tetragonale Phase)	Verhältnis der Intensität des [111]-Reflexes (orthorhombische Phase) zum [110]-Reflex (tetragonale Phase)
550 °C, 5 °C/min, 1h, Luft	11.97	7.21	0.88 : 1
650 °C, 5 °C/min, 1h, Luft	14.03	12.62	0.40 : 1
750 °C, 5 °C/min, 1h, Luft	14.53	21.26	0.07 : 1
550 °C, 5 °C/min, 1h, Luft	11.97	7.21	0.88 : 1
550 °C, 5 °C/min, 2h, Luft	11.97	12.62	0.56 : 1
550 °C, 5 °C/min, 4h, Luft	11.97	9.85	0.78 : 1
550 °C, 2.5 °C/min, 2h, Luft	11.97	6.85	0.76 : 1
550 °C, 5 °C/min, 2h, Luft	11.97	12.62	0.56 : 1
550 °C, 10 °C/min, 2h, Luft	11.97	8.98	0.75 : 1
550 °C, 5 °C/min, 1h, Luft	11.97	7.21	0.88 : 1
550 °C, 5 °C/min, 1h, Argon	10.43	7.77	0.85 : 1
550 °C, 5 °C/min, 1h, N ₂	16.95	7.77	1.03 : 1
550 °C, 5 °C/min, 1h, O ₂	11.62	25.25	0.21 : 1

Abbildung 36 zeigt deutlich, dass das Pyrolyseprodukt von Verbindung **E** ein Gemisch aus zwei Phasen von Zinn(IV)oxid ist. Zum einen entsteht die thermodynamisch stabile tetragonale Phase (JCPDS 41-1445) und zum anderen die metastabile orthorhombische Phase (JCPDS 29-1484). In Kapitel 2.2.5 wird auf diese verschiedenen kristallinen Phasen von Zinn(IV)oxid und deren Entstehung eingegangen und die Ergebnisse dieser Arbeit mit denen vergleichbarer Literatur diskutiert.

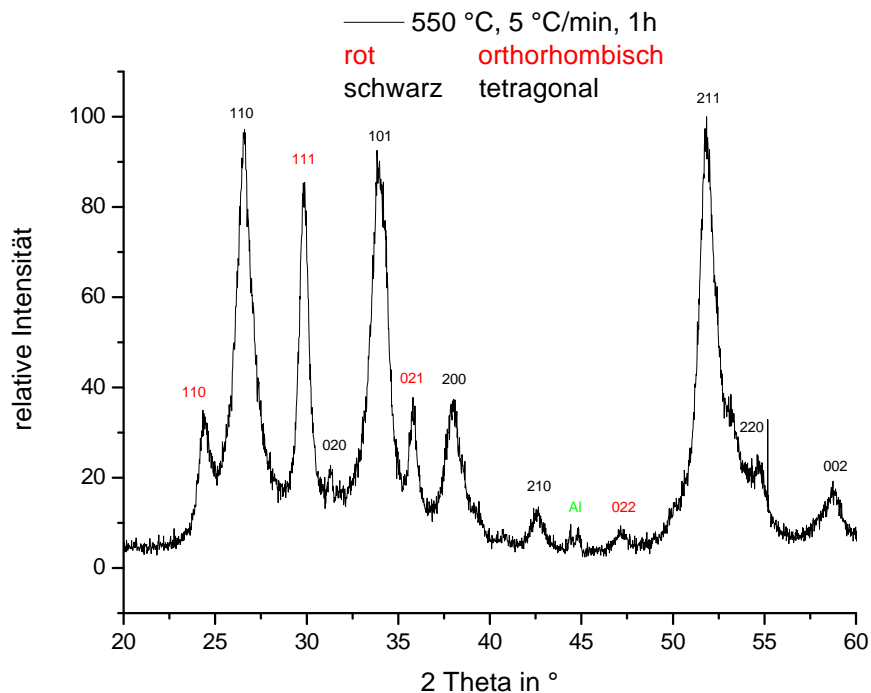


Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramm von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse im Luftstrom von **E** bei 550 °C (Heizrate 5 °C/min, 1h 550 °C). Zinn(IV)oxid entsteht als Gemisch der tetragonalen (JCPDS 41-1445, Indizierung in schwarz) und der orthorhombischen Phase (JCPDS 29-1484, Indizierung in rot).

Die mittlere Partikelgröße berechnet über die *Scherrer-Formel* beträgt bei der Pyrolyse von **E** mit den Pyrolysebedingungen - 550 °C maximale Pyrolysetemperatur, Heizrate von 5 °C/min, 550 °C wird für 1h gehalten und die Pyrolyse findet im Luftstrom statt - 7.21 nm für die tetragonale und 11.97 nm für die orthorhombische Phase. Das Verhältnis der beiden gebildeten Phasen liegt bei 0.88:1 (orthorhombisch:tetragonal). Ermittelt wurde dieser Wert durch die Intensitäten des [111]-Reflexes der orthorhombischen Phase und des [110]-Reflexes der tetragonalen Phase. Um die Abhängigkeit dieser Werte von den Pyrolysebedingungen zu demonstrieren, wurden jeweils einzelne Parameter verändert und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Wie im Kapitel 1.3 beschrieben hängt das Kristallwachstum bzw. das Ausmaß der *Ostwald-Reifung* mit der Pyrolysetemperatur zusammen. Durch

eine Temperaturerhöhung steht dem System mehr Energie zur Verfügung, um durch Reifeprozesse Oberflächenenergien der Nanopartikel abzubauen. Da der Beitrag der Grenzflächenenergie $\sigma \cdot F$ zur Gesamtenergie des Kristalls vom Verhältnis F/V abhängt, wachsen die synthetisierten Nanopartikel. Der Grund für dieses Wachstum ist in Kapitel 1.3.3 beschrieben. Abbildung 37 macht den Zusammenhang von mittlerer Partikelgröße und Pyrolysetemperatur deutlich, da die Halbwertsbreite der Reflexe eines Röntgendiffraktogramms umgekehrt proportional zur Partikelgröße ist. Man sieht hier sehr klar, dass die Halbwertsbreite der Reflexe mit zunehmender Pyrolysetemperatur abnimmt, d. h. größere Kristallite erzeugt worden sind. Jedoch gilt zu beachten, dass man bei dieser Art der Berechnung von perfekten Kristallen ausgeht, d. h. Defekte im Kristallgitter verändern ebenfalls die Halbwertsbreite der Reflexe im Röntgendiffraktogramm. Nähere Ausführungen hierzu sind in Kapitel 1.5.3 zusammengefasst.

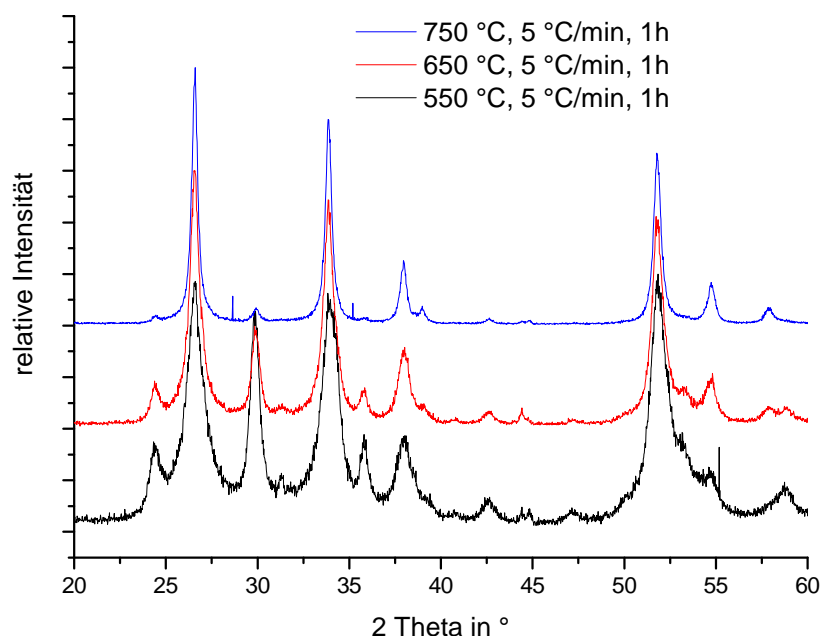


Abbildung 37: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse von E im Luftstrom bei verschiedenen Temperaturen.

Die mittlere Partikelgröße der tetragonalen Phase steigt bei einer Temperaturerhöhung von 550 °C auf zunächst 650 °C von 7.21 auf 12.62 nm an. Eine weitere Steigerung der Pyrolysetemperatur um 100 °C auf 750 °C bewirkt eine erneute Partikelvergrößerung auf 21.26 nm. Die weiteren Pyrolysebedingungen wie Heizrate, Pyrolysedauer und Gasatmosphäre wurden nicht verändert. Der Zusammenhang zwischen Pyrolysetemperatur und mittlerer Partikelgröße bei der Synthese von Metalloxid Nanopartikeln wie z.B. Zinn(IV)oxid wird ebenfalls in der Literatur beschrieben. *Maciel et al.* stellten über die Pyrolyse eines polymeren Vorläufermoleküls Zinn(IV)oxid dar. Bei einer Pyrolysetemperatur von 550 °C betrug die mittlere Partikelgröße der von ihnen dargestellten Zinn(IV)oxid Nanopartikel ca. 14 nm, bei 700 °C ca. 35 nm und bei 1100 °C ca. 160 nm.^[77]

Ebenso kommt es zu einer Veränderung des Verhältnisses von orthorhombischer zu tetragonaler Phase des Pyrolyseproduktes in Folge einer Pyrolysetemperaturerhöhung. Je höher die Pyrolysetemperatur desto weniger metastabiles orthorhombisches Zinn(IV)oxid liegt vor, so dass der Hauptanteil des Produktes das thermodynamisch stabile tetragonale Zinn(IV)oxid ist. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit diversen literaturbekannten Ergebnissen auf die in Kapitel 2.2.5 näher eingegangen wird.

Wie man in Abbildung 38 und Tabelle 9 sehen kann, wirken die Veränderung der Heizrate bzw. der Pyrolysedauer nur geringfügig auf die mittlere Partikelgröße und das Verhältnis von orthorhombischer zu tetragonaler Phase des Zinn(IV)oxid, solange die höchste erreichte Temperatur (hier 550 °C) konstant gehalten wird. Zumindest kann man aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe keine Tendenz folgern.

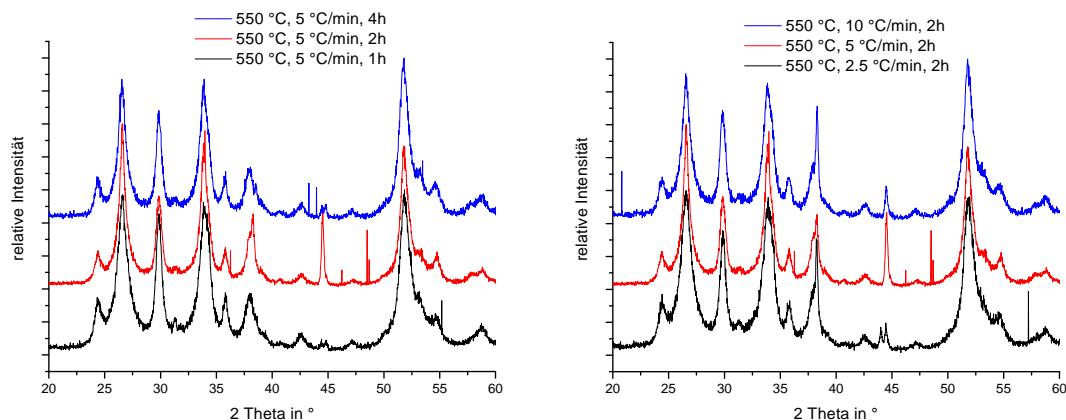


Abbildung 38: Links der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse von E im Luftstrom bei 550 °C mit unterschiedlicher Pyrolysedauer. Rechts der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse von E im Luftstrom bei 550 °C mit unterschiedlicher Heizrate.

Die vorherrschende Gasatmosphäre während der Pyrolyse ist der letzte noch zu betrachtende Parameter. Hierbei gilt zu beachten, dass die Pyrolyse stets im Gasstrom durchgeführt wurde. Dies bedeutet, es liegt eine z. B. sauerstoffangereicherte Atmosphäre vor, jedoch keine Pyrolyse im Strom reinen Sauerstoffs. Die vier angewandten Gase waren Luft, Argon, Stickstoff und Sauerstoff. Bei der Verwendung der ersten drei aufgeführten Gase konnten keine markanten Unterschiede festgestellt werden, jedoch bei der Pyrolyse im Sauerstoffstrom. Durch den verhältnismäßigen Sauerstoffüberschuss wurde zum einen die mittlere Partikelgröße der tetragonalen Phase von ca. 7 nm auf 25 nm erhöht und zum anderen der Anteil der orthorhombischen Phase um den Faktor 4 verringert. Dies lässt zum einen vermuten, dass ein erhöhter Partialdruck von Sauerstoff im Gasstrom der Pyrolyse - genau wie eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur - den Reifeprozess der Nanopartikel begünstigt. Jedoch liegt die Schlussfolgerung näher, dass durch den Sauerstoffüberschuss bei gleicher Pyrolysetemperatur die Defekte im Kristallgitter der Partikel geringer sind, was sich ebenfalls in einer verminderten Halbwertsbreite der Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms bemerkbar macht. Ebenso bewirkt der Sauerstoffüberschuss die vermehrte Bildung der

stabilen tetragonalen Phase, welches wiederum im Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen steht, die in Kapitel 2.2.5 beschrieben werden. In Abbildung 39 bzw. in Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Synthese von Zinn(IV)oxid bei unterschiedlichen Gasatmosphären bezüglich der Pulverdiagramme zusammengefasst.

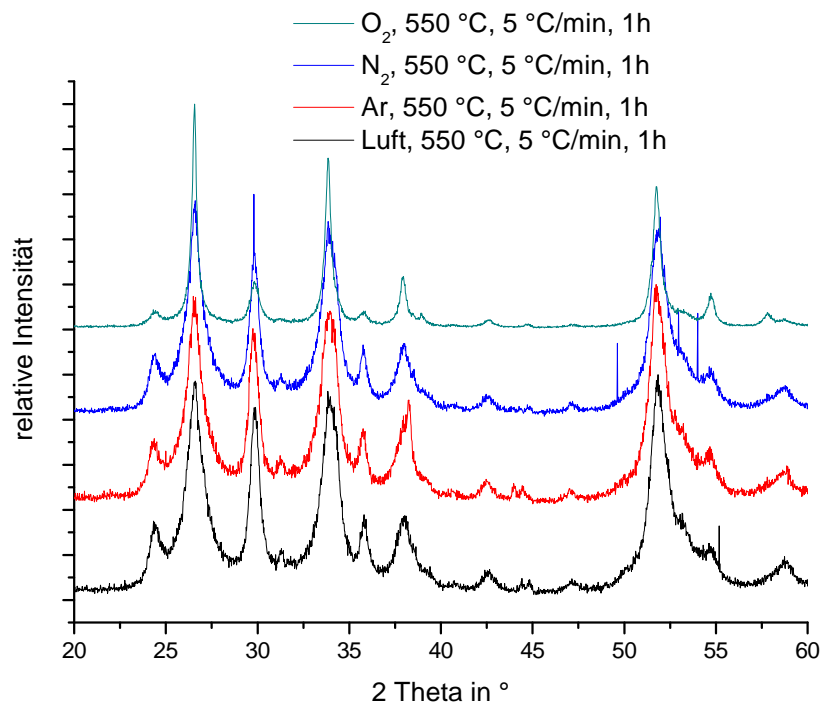


Abbildung 39: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse von E bei 550 °C unter verschiedenen Gasatmosphären.

Die Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen **E**, **F** und **G** unterscheiden sich durch die unterschiedlichen Alkylgruppen am Zinn. Wie in Kapitel 2.2.5 gezeigt wird, hängt die Bildung der tetragonalen bzw. orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid durch Pyrolyse mit dem Sauerstoffgehalt der vorherrschenden Gasatmosphäre zusammen. Im vorigen Abschnitt wurde dargelegt, dass bei der Pyrolyse von **E** in sauerstoffangereicherter Atmosphäre der Anteil an orthorhombischer Phase stark vermindert ist gegenüber der Pyrolyse in

sauerstoffärmeren Gasatmosphären. In wie weit der Sauerstoffanteil der Precursor eine Rolle bei der Bildung der tetragonalen bzw. orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid spielt, wurde im Folgenden untersucht. In Abbildung 40 und Tabelle 10 werden die Ergebnisse dieser Analyse dargestellt.

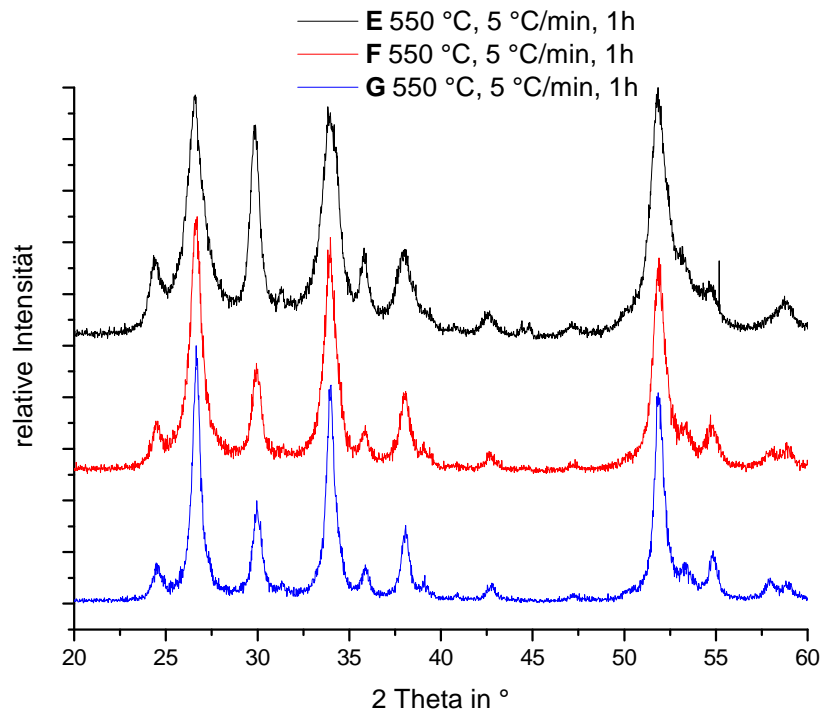


Abbildung 40: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse von E, F bzw. G bei 550 °C im Luftstrom.

Tabelle 10: Übersicht der mittleren Partikelgröße (berechnet mit der Scherrer-Formel) und dem Verhältnis orthorhombischer zu tetragonaler Phase der mit verschiedenen Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel.

Precursor (550 °C, 5 °C/min, 1h, Luft)	mittlere Partikelgröße berechnet mit der Scherrer- Formel (Halbwertsbreite [111]-Reflex) in nm (orthorhombische Phase)	mittlere Partikelgröße berechnet mit der Scherrer- Formel (Halbwertsbreite [110]-Reflex) in nm (tetragonale Phase)	Verhältnis der Intensität des [111]-Reflexes (orthorhombische Phase) zum [110]-Reflex (tetragonale Phase)
E	11.97	7.21	0.88 : 1
F	13.56	9.85	0.43 : 1
G	13.57	16.16	0.40 : 1

In Abbildung 40 kann man deutlich erkennen, dass sich bei der Pyrolyse von **E**, **F** oder **G** unter gleichen Pyrolysebedingungen jeweils ein Gemisch aus tetragonaler und orthorhombischer Phase von Zinn(IV)oxid gebildet hat. Verbindung **F** mit Methylgruppen am Zinn hat den verhältnismäßig größten Sauerstoffanteil innerhalb der Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen, Verbindung **G** mit Octylgruppen am Zinn den geringsten. Ein erhöhter Sauerstoffanteil der Gasatmosphäre während der Pyrolyse verringert das Verhältnis orthorhombischer zu tetragonaler Phase, jedoch sieht man an den Daten aus Tabelle 10, dass der geringste Anteil an orthorhombischer Phase nach der Pyrolyse gerade des sauerstoffärmsten Precursors **G** gefunden wird. Ebenso ist keinerlei Tendenz oder Zusammenhang aus den Daten zu erkennen. Deshalb kann man schlussfolgern, dass der Sauerstoffanteil der Vorläufermoleküle keine Rolle bei der Bildung des Verhältnisses aus orthorhombischer zu tetragonaler Phase des Zinn(IV)oxids spielt.

Auch durch die Pyrolyse der mit anderen Polymeren bzw. Copolymeren dargestellten Netzwerkverbindungen wurde ein Gemisch aus orthorhombischer und tetragonaler Phase des Zinn(IV)oxids erhalten. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Pyrolyse im Luftstrom von **H** und **I** werden in Abbildung 41 gezeigt.

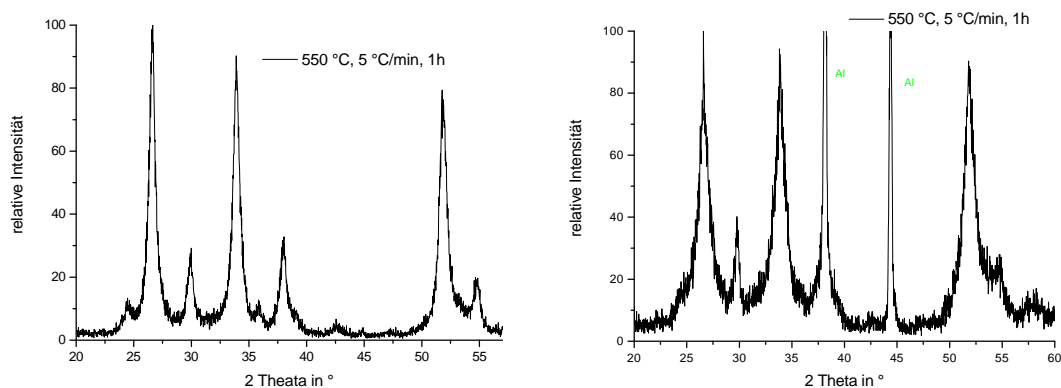


Abbildung 41: Links das Röntgenpulverdiffraktogramm von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse im Luftstrom von H bei 550 °C (Heizrate 5 °C/min, 1h 550 °C). Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* beträgt 12.24 nm für die tetragonale und 13.57 nm für die orthorhombische Phase und das Verhältnis orthorhombische zu tetragonale Phase 0.29:1. Rechts das Röntgenpulverdiffraktogramm von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse im Luftstrom von I bei 550 °C (Heizrate 5 °C/min, 1h 550 °C). Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* beträgt 8.98 nm für die tetragonale und 12.67 nm für die orthorhombische Phase und das Verhältnis orthorhombische zu tetragonale Phase 0.40:1.

Eine Tendenz bzw. eine Begründung des Verhältnisses der verschiedenen Phasen von Zinn(IV)oxid ist auch hier nicht anhand des Sauerstoffanteils im Precursor zu finden. Die mittleren Partikelgrößen berechnet mit der *Scherrer-Formel* liegen im Bereich der mit Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel.

2.2.4.2 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen dient zum einen der Bestätigung der Ergebnisse der Röntgendaten zum anderen zeigen sie die Morphologie der synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel. Es werden im Folgenden Beispiele der mit verschiedenen Vorläufern dargestellten Nanopartikel gezeigt, auf deren Partikelgrößenverteilung eingegangen und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

Abbildung 42 zeigt Zinn(IV)oxid Nanopartikel dargestellt durch die Pyrolyse von Verbindung **E** bei 550 °C im Luftstrom. Die durchschnittliche Partikelgröße nach Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt einen Wert von 20.1 nm. Dieser Wert weicht erheblich von dem aus den Röntgendaten bestimmten Wert berechnet über die *Scherrer-Formel* von 7.21 (tetragonal) bzw. 11.97 nm (orthorhombisch) ab. Daraus kann man schließen, dass die bei 550 °C im Luftstrom synthetisierten Nanopartikel Defekte im Kristallgitter aufweisen.

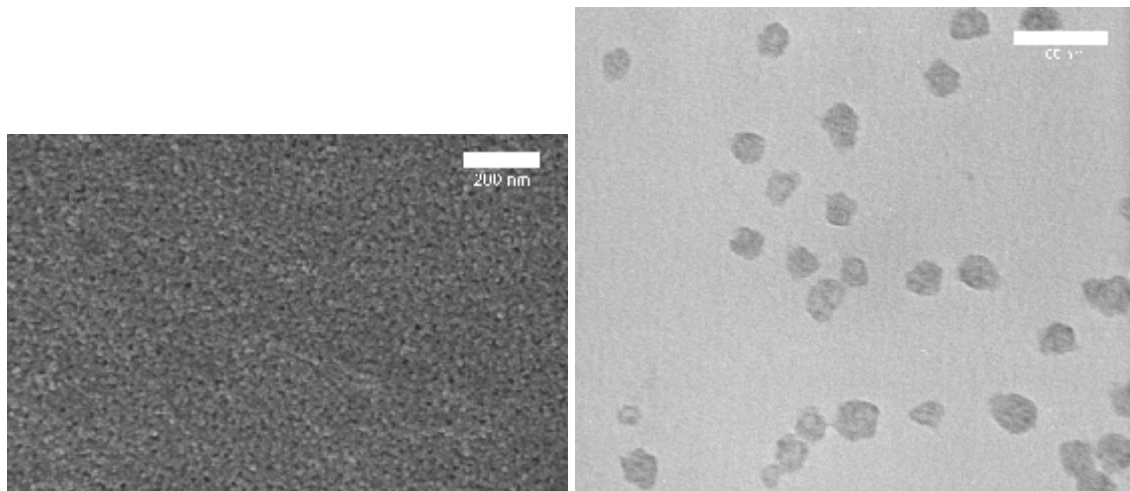


Abbildung 42: REM-Aufnahme (links) und TEM-Aufnahme (rechts) von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die Pyrolyse von E bei 550 °C im Luftstrom.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 42 veranschaulicht deutlich die Agglomeration der Partikel, die beim Tempern von Metalloxid Nanopartikeln unvermeidlich ist. Durch die Probenpräparation im Ultraschallbad zur Aufnahme von TEM-Bildern erreicht man eine Dispersion der Partikel. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 42 zeigt einen Ausschnitt der Probe, in dem die Agglomerate aufgebrochen wurden und die Partikel einzeln verteilt vorliegen. Über die Gesamtprobe gesehen, liegen jedoch weiterhin ebenfalls Agglomerate vor, d. h. die Behandlung des Materials im Ultraschallbad dispergiert nur teilweise die synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel.

Abbildung 43 zeigt Zinn(IV)oxid Nanopartikel ebenfalls erhalten durch Pyrolyse von Verbindung **E** bei 550 °C jedoch im Sauerstoffstrom. Die REM-Aufnahme ist mit der in Abbildung 42 vergleichbar, jedoch zeigen sich deutlich Unterschiede, wenn man die mittlere Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung betrachtet.

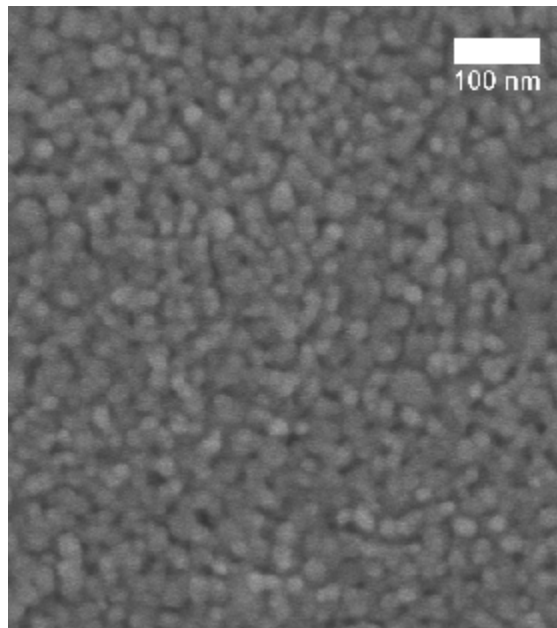


Abbildung 43: REM-Aufnahme von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die Pyrolyse von E bei 550 °C im Sauerstoffstrom.

Die mittlere Partikelgröße der im Sauerstoffstrom synthetisierten Partikel beträgt 18.3 nm und ist somit kleiner als der Wert berechnet über die *Scherrer-Formel* aus den Röntgendaten (25.3 nm). Dieses Ergebnis stellt klar, dass die verhältnismäßig scharfen Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms der im Sauerstoffstrom dargestellten Partikel bzw. die erheblich verbreiterten Reflexe der im Luftstrom synthetisierten Partikel nicht auf die Partikelgröße schließen lassen, jedoch aber auf deren Defektbehaftung. Durch den Überschuss an Sauerstoff während der Pyrolyse wird der Kristallisationsprozess der Metalloxid Nanopartikel begünstigt, die Partikel enthalten weniger Defekte in ihrem kristallinen Aufbau. Des Weiteren kann man schlussfolgern, dass die metastabile orthorhombische Phase den Hauptanteil der defektbehafteten

Partikel beinhaltet. Das Verhältnis orthorhombischer zu tetragonaler Phase des Zinn(IV)oxid ist nach der Auswertung der Röntgendaten nach der Pyrolyse im Sauerstoffstrom um den Faktor 4 geringer als nach der Pyrolyse im Luftstrom. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Literatur, auf die in Kapitel 2.2.5 eingegangen wird. In der Auftragung der jeweiligen Partikelgrößenverteilung (Daten erhalten durch die Auswertung von TEM-Bildern) in Abbildung 44 sieht man zudem, dass durch die Pyrolyse im Sauerstoffstrom eine engere Partikelgrößenverteilung erreicht wird.

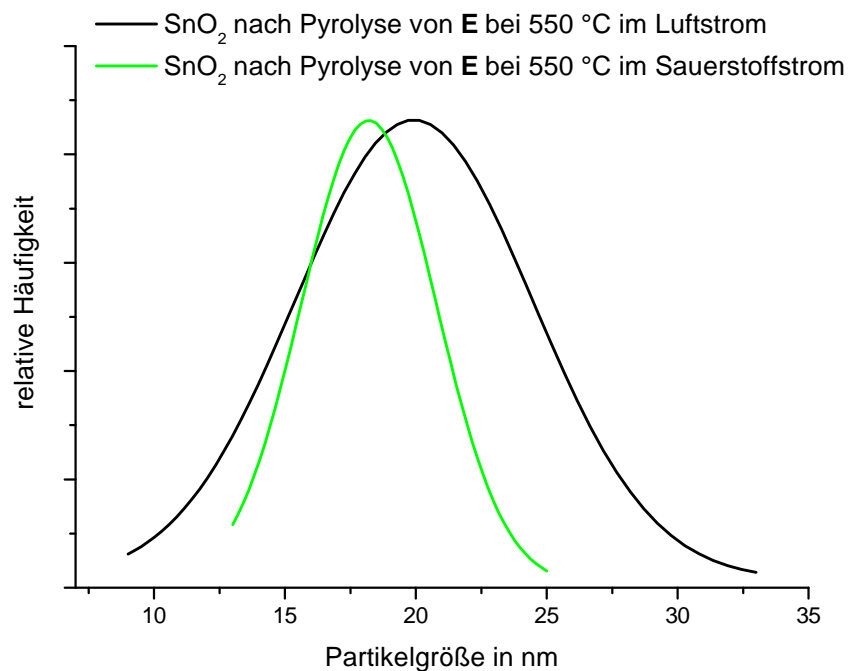


Abbildung 44: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von E bei 550 °C in unterschiedlichen Gasatmosphären.

Wie man an den Ergebnissen des vorigen Kapitels gesehen hat, ändert neben der Gasatmosphäre ebenfalls die Temperatur die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Nanopartikel. Abbildung 45 zeigt eine REM-Aufnahme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die Pyrolyse von E bei 800 °C im Luftstrom.

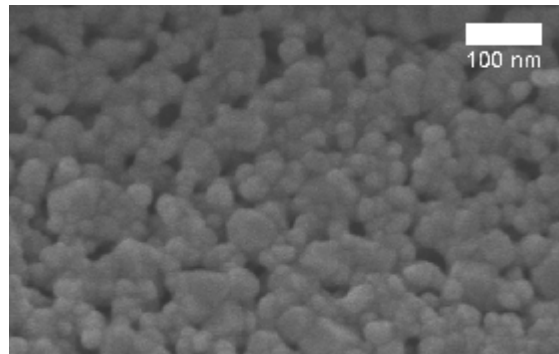


Abbildung 45: REM-Aufnahme von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die Pyrolyse von E bei 800 °C im Luftstrom.

Man kann erkennen, dass die Partikelgröße durch die Pyrolyse bei höherer Temperatur zunimmt und gleichzeitig die Partikelgrößenverteilung breiter wird. Ebenso verhält sich die Entwicklung der mittleren Partikelgrößen von Zinn(IV)oxid nach der Pyrolyse der weiteren Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen. Veranschaulicht werden diese Ergebnisse in den folgenden Abbildungen.

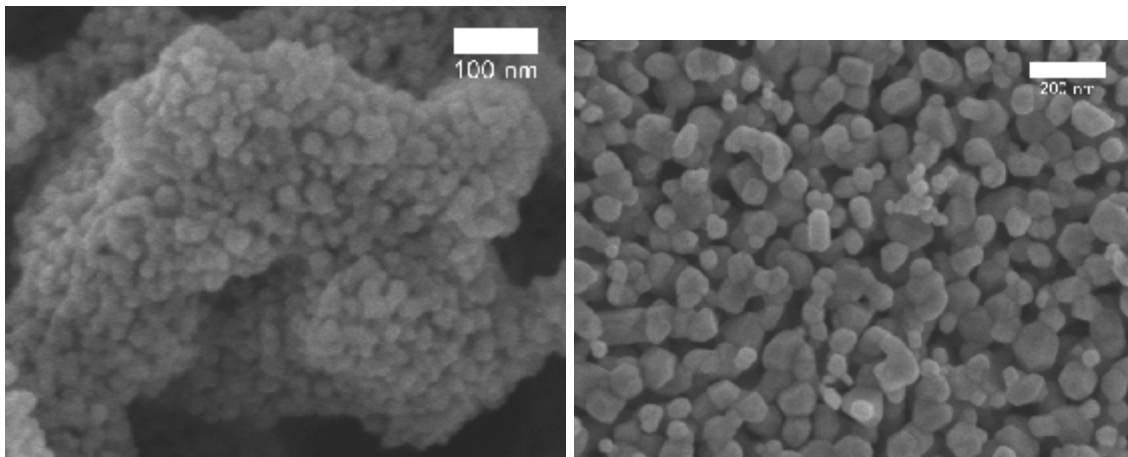


Abbildung 46: REM-Aufnahmen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die Pyrolyse von G, links bei 550 °C und rechts bei 800 °C im Luftstrom.

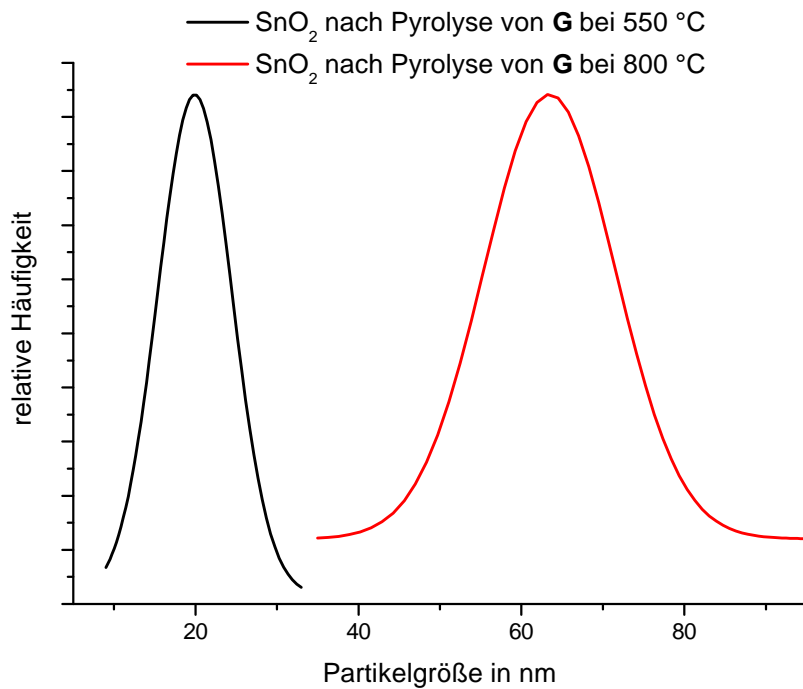


Abbildung 47: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von **G** bei 550 °C bzw. 800 °C im Luftstrom.

Die mittlere Partikelgröße steigt von 20.1 nm (Pyrolyse bei 550 °C) auf 63.2 nm (Pyrolyse bei 800 °C). Dieses Verhalten wird auf die *Ostwald-Reifung* zurückgeführt, die in Kapitel 1.3.3 beschrieben worden ist.

Die gleiche Tendenz wird ebenfalls bei der Pyrolyse der anderen nicht PAA-basierenden Precursor beobachtet. Jedoch sieht man in Abbildung 49 deutlich, dass der Anstieg der mittleren Partikelgröße von Zinn(IV)oxid nach der Pyrolyse bei 800 °C von **H** geringer ausfällt.

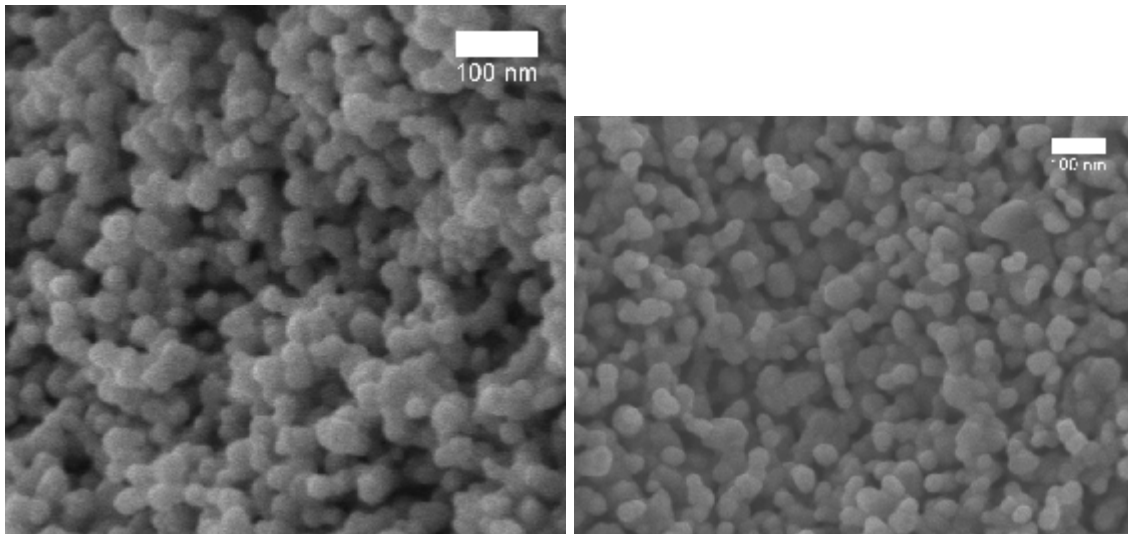


Abbildung 48: REM-Aufnahmen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die Pyrolyse von H, links bei 550 °C und rechts bei 800 °C im Luftstrom.

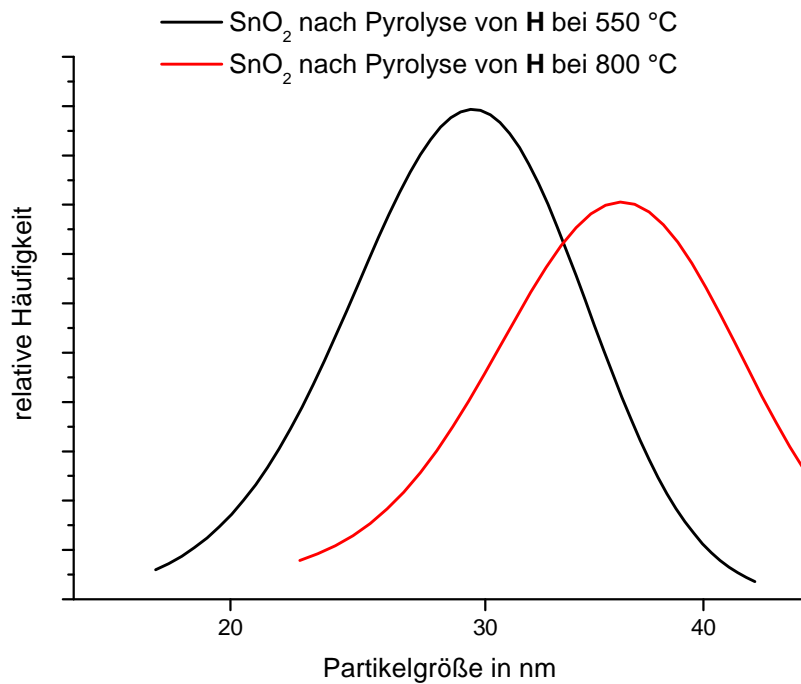


Abbildung 49: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von H bei 550 °C bzw. 800 °C im Luftstrom.

Die mittlere Partikelgröße steigt hier von 29.4 nm (Pyrolyse bei 550 °C) auf nur 36.1 nm (Pyrolyse bei 800 °C).

2.2.5 Auftreten der orthorhombischen und tetragonalen Phase von Zinn(IV)oxid

Wie die Charakterisierung der durch Pyrolyse von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel gezeigt hat, entstehen je nach Pyrolysebedingungen zwei verschiedene Phasen von Zinn(IV)oxid. Neben der thermodynamisch stabilen tetragonalen Phase kommt es zur Bildung der metastabilen orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid. Da die tetragonale Phase schon in Kapitel 1.2.1 näher beschrieben worden ist, wird in diesem Kapitel zum einen auf die orthorhombische Phase von Zinn(IV)oxid eingegangen und zum anderen anhand von Literaturbeispielen und eigenen Ergebnissen versucht, die notwendigen Reaktionsparameter für die Entstehung verschiedener Phasen von Zinn(IV)oxid zu erörtern.

1975 veröffentlichte *Suito et al.* die erste Synthese von orthorhombischen Zinn(IV)oxid.^[78] Die Darstellung der Partikel basiert auf einem Syntheseweg ausgehend von kubischem Zinn(IV)oxid, das in einer Druckkammer unter Reaktionsbedingungen von 158 kbar und 800 °C in orthorhombisches Zinn(IV)oxid überführt wurde.

Tabelle 11: Kristalldaten der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid.^[78]

Verbindung	SnO ₂
Formelmasse [g · mol ⁻¹]	150.6888
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P_{bcn}</i>
a [Å]	4.714 (1)
b [Å]	5.727 (1)
c [Å]	5.214 (1)
Zellvolumen [Å ³]	140.8 (1)
Z	2
Dichte [g · cm ⁻³]	7.11

In Tabelle 11 werden die Kristalldaten der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid aufgeführt, jedoch wurde in der zitierten Publikation von *Suito et al.* nichts über die Positionen der Atome im Gitter gesagt, die den Zusammenhang und die Unterschiede der beiden auftretenden Phasen von Zinn(IV)oxid näher beschreiben würden.^[78] Daher berechneten *Dai et al.* die Kristallstrukturen der beiden Phasen und stellten sie in einer schematischen Abbildung dar (Abbildung 50).^[79]

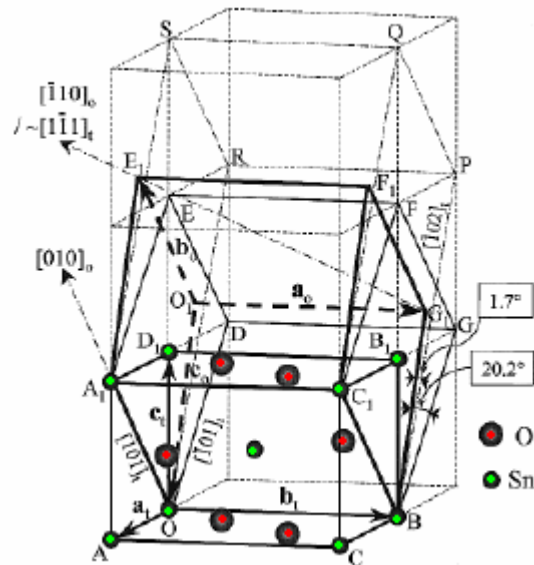


Abbildung 50: Schematische Abbildung der Relation der Kristallstrukturen von tetragonalen und orthorhombischen Zinn(IV)oxid. a_t , b_t und c_t stellen die Basisvektoren der tetragonalen Phase dar und a_o , b_o und c_o die der orthorhombischen Phase.^[79]

In Abbildung 50 wird die Elementarzelle der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid als das rechtwinklige Parallelepiped $A_1OBC_1-E_1O_1G_1F_1$ dargestellt. Ihre Bildung kann durch einen Schnitt entlang der $[101]_t$ -Achse erklärt werden, die zur tetragonalen Elementarzelle A_1OBC_1-EDFG gehört, gefolgt von einer geringfügigen Stauchung der orthorhombischen Zelle entlang ihrer c -Achse. Der Scherwinkel beträgt 20.2° und die Stauchung beträgt 1.6% der Achsenlänge.

Seit der ersten Darstellung der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid wird deren Auftreten in der Literatur diskutiert, obwohl bis heute nur wenige Artikel veröffentlicht wurden. In diesen wurden zwei Thesen zum Vorkommen und den nötigen vorherrschenden Bedingungen aufgestellt, auf die in den folgenden Absätzen näher eingegangen wird.

Shek et al. stellten auf eine ähnliche Art und Weise wie *Suito et al.* ein Gemisch aus orthorhombischer und tetragonaler Phase des Zinn(IV)oxids dar.^[80] Dabei wurde elementares Zinn im Vakuum unter einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Pa verdampft. Ebenso wie in der selber

angewandten Methode bewirkte eine Temperaturerhöhung einen Rückgang des Anteils der orthorhombischen Phase und gleichzeitig eine Verkleinerung der Halbwertsbreite der Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm. Eine weitere Übereinstimmung ist, dass die Synthese unter Sauerstoffatmosphäre die Bildung der orthorhombischen Phase unterdrückt. Aufgrund dieser Tatsachen postulierten *Shek et al.* die orthorhombische Phase von Zinn(IV)oxid als Zwischenprodukt bei der Synthese von tetragonalem Zinn(IV)oxid ausgehend von elementarem Zinn. Das Auftreten der instabilen Phase kommt durch einen Sauerstoffmangel innerhalb des Kristallgitters von Zinn(IV)oxid zustande, da das Kristallgitter durch Sauerstofflücken deformiert vorliegt und seine normale Symmetrie verliert. Daher wird in diesem Fall der weniger symmetrische Aufbau der orthorhombischen Phase bevorzugt.

Einen vergleichbaren Vorschlag machten auch *Lamelas et al.*^[81] In ihren Untersuchungen stellten sie fest, dass die Bildung der orthorhombischen Phase in keinem Zusammenhang mit der Partikelgröße steht. Man kann demnach nicht davon ausgehen, dass während des Kristallisationsprozesses von Zinn(IV)oxid zunächst die orthorhombische Phase entsteht, die sich im Verlauf des Kristallwachstums in die tetragonale Phase umwandelt. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass bei der Oxidation in sauerstoffarmer Atmosphäre von Zinn(II)oxid zu Zinn(IV)oxid die Neuordnung der Atome im Kristallgitter eine niedrigere Energiebarriere beim Wechsel der Litharge-Phase [Zinn(II)oxid] zur orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid überschreiten muss als bei der Umwandlung in die tetragonale Phase von Zinn(IV)oxid. Demnach ist die Art des Zinn-Precursors während der Darstellung ebenso wie die Reaktionsbedingungen der entscheidende Faktor bei der Bildung der orthorhombischen Phase.

Einen weiteren Ansatz zur Erklärung des Auftretens der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid lieferten *Ahn et al.*^[82] Sie stellten ebenfalls Zinn(IV)oxid durch Oxidation von elementarem Zinn dar, indem dieses im Ofen bei bis zu 900 °C getempert wurde. Die Bildung der orthorhombischen Phase neben der tetragonalen Phase führten sie auf die Entwicklung eines hohen Drucks

innerhalb der Partikel zurück. Dieser innere Druck entsteht während der Oxidation von Zinn zu Zinn(IV)oxid und wird durch das Erhitzen im Ofen auf hohe Temperaturen gefördert. In einer weiteren Veröffentlichung des gleichen Arbeitskreises wurde ebenfalls die Temperaturabhängigkeit im Bezug auf die Bildung der orthorhombischen Phase untersucht. Wie in den vorher beschriebenen Versuchen bewirkte auch hier eine Temperaturerhöhung den Rückgang des Anteils der orthorhombischen Phase.^[83]

Auch *Cukrov et al.* führen die Bildung der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid während ihrer Synthese auf einen ansteigenden internen Druck der Partikel zurück.^[84] Sie verwendeten als Precursor Zinn(II)chlorid, das in einer Kugelmühle zunächst gemörsert und anschließend im Luftstrom bei 700 °C gebrannt wurde. Auch sie gehen von einem Oxidationsprozess über zunächst Zinn(II)oxid aus und der interne Druck resultiert aus der hohen Oberflächenenergie der Nanopartikel.

Auf eine Darstellung weiterer Literaturbeispiele wird hier verzichtet, da diese keine neuen Aspekte zum Auftreten der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid bringen. Im Literaturverzeichnis werden jedoch weitere Artikel aufgeführt.^[85]

Der Vergleich der hier aufgeführten Literaturbeispiele mit den selbst erhaltenen Ergebnissen zeigt deutlich, dass das Auftreten der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid ein Indiz für einen Kristallisationsprozess mit Zinn(II)oxid als Zwischenstufe ist. Verschiedene Faktoren beeinflussen diesen Vorgang. In den dargestellten Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen liegt Zinn zwar schon in der Oxidationsstufe +IV vor, jedoch beweisen die TGA-MS-Analysen, dass die Alkylgruppen am Zinn vor der eigentlichen Bildung von Zinn(IV)oxid thermolysiert werden. Damit verbunden ist eine Reduktion des Zinns und man kann während der Pyrolyse im Ofen einen Übergang von Zinn(II) zu Zinn(IV) postulieren. Da die Pyrolysetemperatur relativ niedrig gehalten wird, z. B. bei 550 °C, wird dem System auch

verhältnismäßig wenig Energie zugeführt. Analog zu den Literaturbeispielen führt dies zur Bildung der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid aufgrund der niedrigeren Energiebarriere beim Übergang von Zinn(II)oxid zu Zinn(IV)oxid. Erhöht man die Pyrolysetemperatur, d. h. führt man dem System mehr Energie zu, wird hauptsächlich oder ausschließlich die thermodynamisch stabilere tetragonale Form des Zinnoxids bevorzugt. Der zweite entscheidende Reaktionsparameter während der Pyrolyse ist die Gasatmosphäre. Wird im sauerstoffreichen Medium gearbeitet, wird die höher geordnete tetragonale Phase bevorzugt gebildet. Anhand der zitierten Literatur sieht man, dass in sauerstoffarmer Atmosphäre die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der orthorhombischen Phase höher ist. Dies ist auf die erhöhte Unordnung im Kristallgitter bzw. auf Sauerstoffdefizite zurückzuführen. Hingegen zeigte der Vergleich der Röntgendaten der Verbindung **E-G**, dass der Sauerstoffgehalt im Vorläufer nicht in Bezug zum Verhältnis orthorhombischer zu tetragonaler Phase zu setzen ist. Weiterhin muss jedoch deutlich gesagt werden, dass der Precursor bzw. die Zwischenstufen im Kristallationsprozess Zinn(II) enthalten müssen, damit die orthorhombische Phase überhaupt gebildet wird.

2.3 Synthese und Charakterisierung einer Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung und der daraus durch Pyrolyse entstandenen Indium-Zinn-Oxid (ITO) Nanopartikel

Die Synthese von ITO Nanopartikeln ist als Exkurs zur eigentlichen Arbeit zu sehen und wird deshalb nicht so ausführlich behandelt wie die Darstellung der Zinn(IV)oxid Nanopartikel. Jedoch soll mit diesem Kapitel der einfache Weg gezeigt werden, dieses Material über die Pyrolyse von Netzwerkverbindungen darzustellen. Des Weiteren ist die Stöchiometriekontrolle - das Verhältnis Indium zu Zinn - sehr genau einzustellen und daher ist dieser Syntheseweg eine Alternative zu anderen literaturbekannten Darstellungsweisen von ITO Nanopartikeln.

2.3.1 Synthese einer Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung

Die Synthese der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen wurde analog zur Darstellung der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen durchgeführt. Als Polymer benutzte man das hydrolisierte Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid) (**D**), da man in diesem Fall von einer vollständigen Besetzung der funktionellen Einheiten durch Metallkationen ausgehen kann. Als Zinnverbindung wurde Dibutylzinndiacetat (**1**) angewandt. Bei der Wahl des Indiumsalzes als Edukt musste wiederum der Faktor der Löslichkeit in Methanol beachtet werden. Daher benutzte man Indium(III)nitrat-pentahydrat (**4**), das sich gut in Methanol löste.

Entscheidend für die Synthese der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung ist die Reihenfolge der Zugabe der Metallsalze. Wie man in Kapitel 2.2 gesehen hat, bewirkt die Zugabe des Zinnsalzes die sofortige Ausbildung einer Netzwerkverbindung, die verbunden ist mit dem Ausfall als Feststoff, der später nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Daher wird hier

zunächst das Indiumsalz zur Polymerlösung in Methanol gegeben. Die Lösung bleibt auch nach 90 Minuten Reaktionszeit klar. Der anschließenden Zugabe der Zinnverbindung zur Reaktionsmischung folgt das Ausfallen eines weißen Feststoffes. Dieser wird nach weiteren 60 Minuten Reaktionszeit abfiltriert, gewaschen und getrocknet. In Abbildung 51 wird der Reaktionsverlauf schematisch dargestellt.

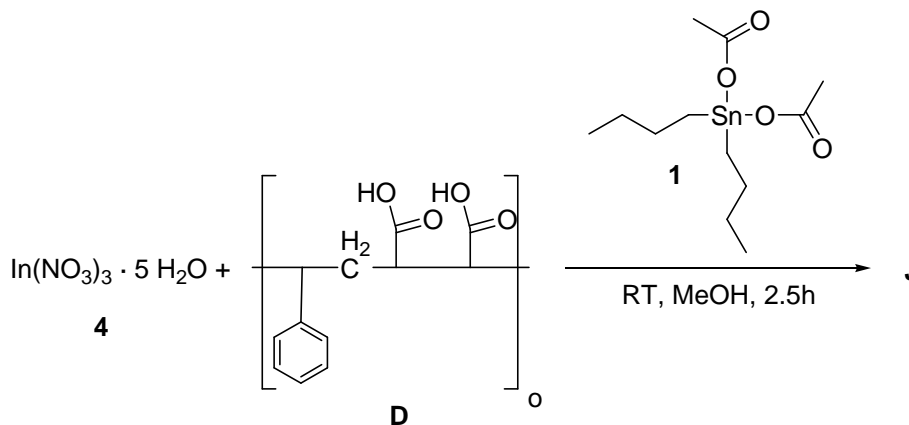


Abbildung 51: Reaktionsweg zur Darstellung der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen J.

Die Stöchiometrie der verwendeten Metallsalze spielt eine erhebliche Rolle bei der Zusammensetzung des später durch die Pyrolyse von **J** dargestellten gemischten Metalloxids und somit ebenfalls bei der Synthese der Indium-Zinn-Netzwerkverbindung **J**. Es wurden vier verschiedene Ansätze mit Indium-Zinnverhältnissen von a) 80:20, b) 95:5, c) 50:50 und d) 20:80 durchgeführt.

2.3.2 Charakterisierung der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung und Diskussion der Ergebnisse

Die Charakterisierung der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung zielt nur auf den Beweis der Anlagerung der unterschiedlichen Metallkationen

Indium und Zinn an den funktionellen Einheiten des Copolymers ab. Daher wurde Verbindung **J** lediglich durch eine thermogravimetrische gekoppelt mit einer massenspektroskopischen Analyse untersucht, welche eindeutige Hinweise auf das beschriebene Kriterium liefert.

In Abbildung 52 werden die TGA-MS-Daten der Verbindung **J** mit den In-Sn-Verhältnissen von 80:20 bzw. 95:5 gezeigt.

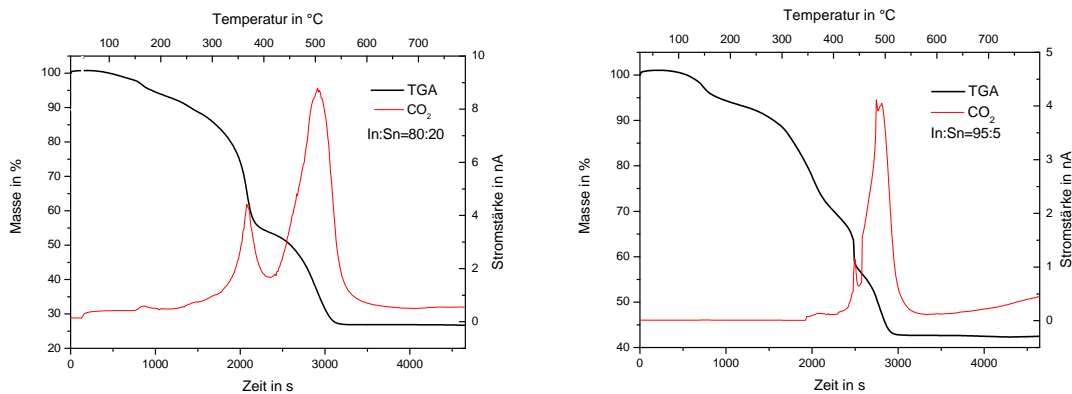


Abbildung 52: Links TGA-MS von Verbindung **J** (In:Sn=80:20) und rechts von Verbindung **J** (In:Sn=95:5). Es wurde die Masse 44 g/mol detektiert, die auf den Verlust von CO₂ hinweist.

In Kapitel 2.2.2.5 wird unter anderem die TGA-MS von Verbindung **I** beschrieben. Ein Ergebnis dieser Analyse war, dass keine verschiedenen Carboxylgruppen in **I** vorkommen und man von einer kompletten Besetzung dieser durch Zinn ausgehen kann. Daher muss man im Fall von Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen von zwei verschiedenen Peaks für die detektierte Masse von 44 g/mol (CO₂) ausgehen, da zum einen Indium und zum anderen Zinn mit in die Struktur eingebaut werden. Dieses wird in Abbildung 52 deutlich. Bei einem Verhältnis von 80:20 von Indium und Zinn zerfallen bei 375 °C mit Zinn besetzte Carboxyleinheiten und bei 500 °C mit Indium besetzte. Dieses kann man anhand der Integrale der Peaks schließen, da diese dem eingesetzten Verhältnis von Indium zu Zinn entsprechen. Analog zu der Zinn-

Polymer-Netzwerkverbindung **I** sind auch hier keine unbesetzten Gruppen vorhanden und der Zerfall der von Zinn besetzten Einheiten liegt im gleichen Bereich. Auch beim Verhältnis 95:5 von Indium zu Zinn im Precursor sind für die unterschiedlich besetzten funktionellen Gruppen zwei Peaks der detektierten Masse von CO₂ zu finden. Ihre Integrale entsprechen wiederum dem zuvor eingesetzten Verhältnis. Die mit Zinn besetzten Carboxyleinheiten zerfallen hier bei 410 °C und die mit Indium besetzten bei 490 °C. Der thermische Zerfall des gesamten Precursors läuft in drei Stufen ab, die man wie folgt einteilen kann: a) 125-300 °C, b) 300-400 °C und c) 400-530 °C. Dies stellt einen Unterschied zur TGA-MS von **I** dar, da diese in einem Schritt abläuft. Durch die Verwendung des Indiumsalzes als zusätzliches Edukt kommt es zu einer unterschiedlichen Besetzung der Carboxyleinheiten und der geringe Massenverlust bis 300 °C kann auf den Zerfall der Nitratgruppen und des Kristallwassers des Indiumsalzes zurückgeführt werden.

Abbildung 53 stellt die TGA-MS-Diagramme von **J** mit den Indium-Zinn-Verhältnissen von 50:50 und 20:80 dar.

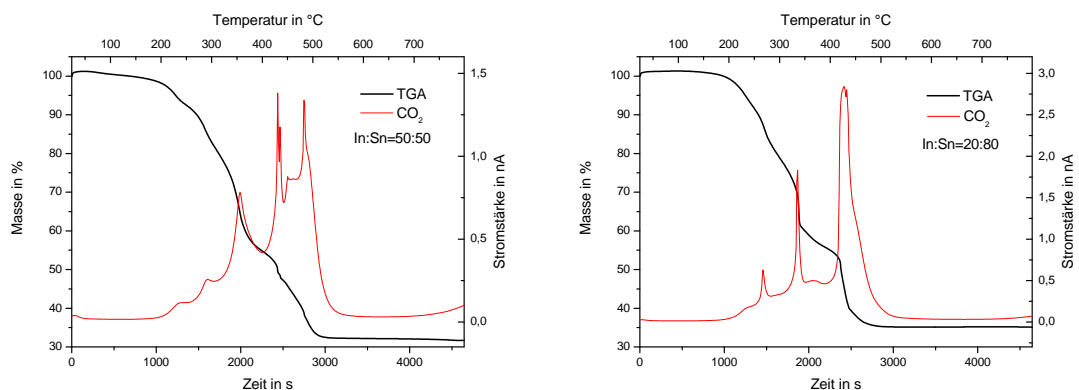


Abbildung 53: Links TGA-MS von Verbindung **J** (In:Sn=50:50) und rechts von Verbindung **J** (In:Sn=20:80). Es wurde die Masse 44 g/mol detektiert, die auf den Verlust von CO₂ hinweist.

Sie weichen deutlich von den vorher beschriebenen Ergebnissen ab und lassen deutliche Zweifel an der Darstellung einer Indium-Zinn-Polymer-

Netzwerkverbindung. Diese werden in Kapitel 2.3.4.2 durch die erhaltenen Röntgendaten der mit diesen Precursoren synthetisierten Partikel verstärkt.

2.3.3 Pyrolyse der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung

Analog der Darstellung von Zinn(IV)oxid Nanopartikel aus Kapitel 2.2.3 basiert die Synthese von ITO Nanopartikeln auf der Pyrolyse von Netzwerkverbindungen. Durch die TGA-MS-Analyse von **J** konnte eine Mindestpyrolysetemperatur von 500 °C bestimmt werden. Eine schematische Darstellung der Pyrolysereaktion mit ihren Reaktionsbedingungen wird in Abbildung 54 gezeigt.

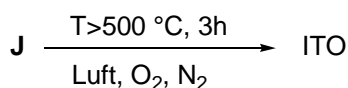


Abbildung 54: Synthese von ITO durch Pyrolyse der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung **J**.

2.3.4 Charakterisierung der durch die Pyrolyse der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen entstandenen Indium-Zinn-Oxid (ITO) Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse

Die durch die Pyrolyse der Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindung **J** dargestellten ITO Nanopartikel wurden durch verschiedene Techniken charakterisiert. Die Elementaranalyse der synthetisierten Partikel diente zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung aus Indium, Zinn und Sauerstoff. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte zum einen das kristalline Produkt bewiesen oder auch widerlegt werden. Weiterhin kann unter Verwendung der *Scherrer-Formel* (Kapitel 1.5.3) die mittlere Partikelgröße anhand der Halbwertsbreite eines Reflexes eines Diffraktogramms berechnet

werden. Um die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelmorphologie und die Zusammensetzung einer Probe näher zu veranschaulichen, wurden transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht.

2.3.4.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse der ITO Nanopartikel dient zur Veranschaulichung der einfachen Einstellung des Indium- bzw. Zinnanteils durch die Stöchiometrie der eingesetzten Metallsalze während der Synthese der Verbindung **J**. Die prozentualen Anteile von Indium und Zinn der Probe wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) von der Firma *Analytische Laboratorien GmbH* bestimmt. Tabelle 12 zeigt das Ergebnis der Elementaranalyse der ITO Nanopartikel, welche durch die Pyrolyse der Netzwerkverbindung **J** mit einem Metallsalzverhältnis von 80(In):20(Sn) dargestellt wurden.

Tabelle 12: Ergebnisse der Elementaranalyse der synthetisierten ITO Nanopartikel [molare Verhältnis der Eduktsalze 80(In):20(Sn)].

Element	Anteil in %
In	62.3
Sn	15.4
O (berechnet)	22.3

Das Verhältnis von Indium zu Zinn beträgt 81:19 nach Auswertung der Elementaranalyse. Dadurch ist bewiesen, dass die Einstellung des Verhältnisses durch den Einsatz der Metallsalze während der Darstellung des Precursors festgelegt werden kann. Allerdings muss ebenfalls festgehalten werden, dass dies nur für Indium-Zinn-Verhältnisse zählt, in denen Indium den höheren Anteil besitzt. Wie man im folgenden Kapitel sehen wird, ist die

Darstellung von 50(In):50(Sn) bzw. 20(In):80(Sn) nicht mehr möglich, da die Synthese der hierfür dargestellten Netzwerkverbindungen nicht erfolgreich war.

2.3.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie geben einen Aufschluss über die Zusammensetzung der durch Pyrolyse erhaltenen Partikel. In Abbildung 55 wird das Röntgenpulverdiagramm der synthetisierten ITO Nanopartikel mit einem Verhältnis von Indium zu Zinn von 80:20 gezeigt.

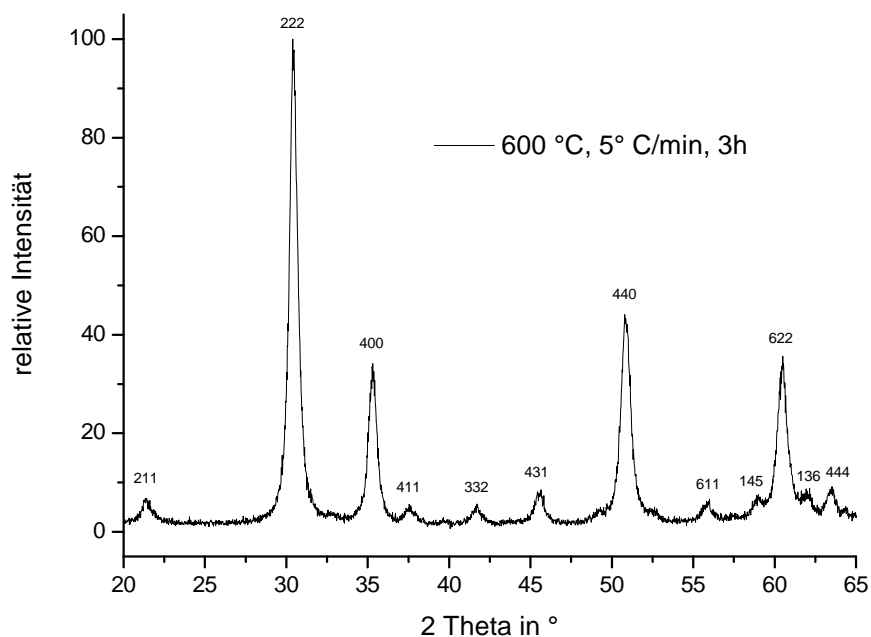


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von ITO (In:Sn=80:20) dargestellt durch die Pyrolyse im Luftstrom von J bei 600 °C (Heizrata 5 °C/min, 3h 600 °C). Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [222]-Reflexes) beträgt 14.0 nm.

Die erhaltenen Reflexe entsprechen nahezu denen von kubischen Indiumoxid (In_2O_3 , JCPDS 6-416). Dies kommt daher, dass ITO als mit Zinn(IV)

dotiertes In_2O_3 anzusehen ist. Zinn(IV) besetzt somit Plätze im Kristallgitter, die in Indium(III)oxid von Indium besetzt sind. Aufgrund des Ladungsunterschieds von Indium (+3) und Zinn (+4) kommt es zu einer höheren Abstoßungskraft zu den benachbarten Atomen. Dieser geringfügige Unterschied verschiebt die Reflexe im Diffraktogramm zu kleineren 2 Theta-Werten.^[86] Ein Vergleich der aus dem JCPDS-Daten (6-416) von kubischem Indium(III)oxid und den hier erhaltenen Werten der ITO Nanopartikel ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der 2-Theta-Werte von In_2O_3 (JCPDS 6-416) und den synthetisierten ITO Nanopartikeln.

Kristallebene	2 Theta in ° (In_2O_3 , JCPDS 6-416)	2 Theta in ° (ITO, Abbildung 55)
211	21.5	21.3
222	30.6	30.4
400	35.5	35.3
411	37.7	37.5
332	41.9	41.7
431	45.7	45.6
440	51.1	50.8
622	60.7	60.5

Diese geringen Abweichungen kann man aufgrund des relativen Fehlers der unterschiedlichen Messgeräte nicht als Beweis zur Bildung von ITO heranziehen, jedoch dienen sie als Hinweis und die Darstellung von ITO wurde durch die Elementaranalyse bereits eindeutig nachgewiesen.

Durch die Variation der Pyrolysetemperatur konnte festgestellt werden, dass sich ITO auch schon bei 500 °C bildet. Weiterhin ist in Abbildung 56 zu erkennen, dass ab einer Pyrolysetemperatur von 900 °C tetragonales Zinn(IV)oxid neben ITO bzw. Indium(III)oxid entsteht. Erhöht man die Pyrolysetemperatur noch mehr, wird der Anteil an Zinn(IV)oxid noch größer.

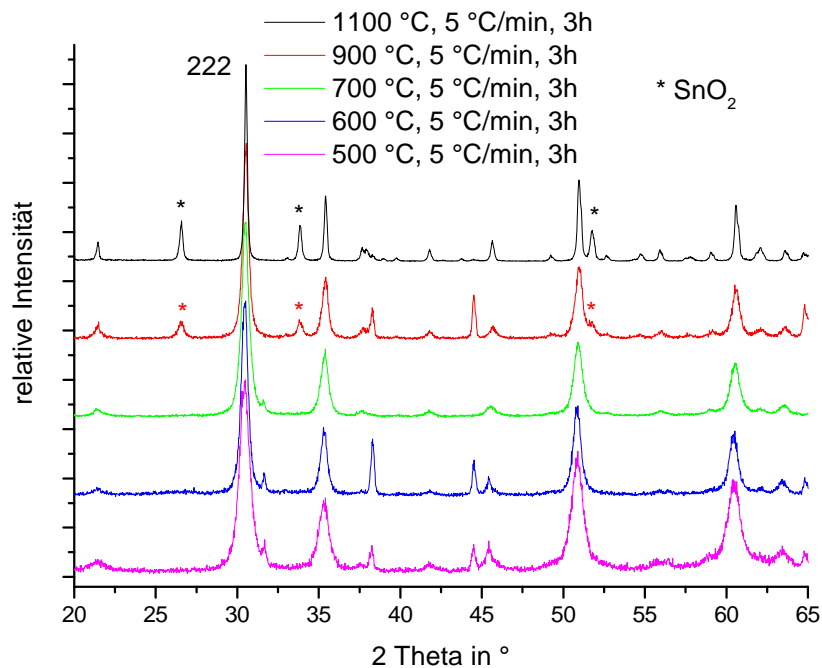


Abbildung 56: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von ITO (In:Sn=80:20) dargestellt durch die Pyrolyse von J bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrom.

Die Pyrolysetemperaturerhöhung bewirkt somit zwei verschiedene Effekte: a) die mittlere Partikelgröße berechnet über die *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [222]-Reflexes) steigt von 11.3 nm (500 °C) auf 40.8 nm (1100 °C) und b) ab einer Temperatur von ca. 900 °C entsteht Indium(III)oxid neben Zinn(IV)oxid. Man kann davon ausgehen, dass bei dieser Temperatur kein Mischoxid entsteht, da zum einen Reflexe für tetragonales Zinn(IV)oxid im Pulverdiffraktogramm zu sehen sind und zum anderen die Reflexe für Indium(III)oxid bzw. ITO zu größeren 2 Theta-Werten verschoben sind. Wie vorher beschrieben würde der Austausch von Indium(III) zu Zinn(IV) im Kristallgitter eine Verschiebung der Peaks im Diffraktogramm zu kleineren 2 Theta-Werten bewirken.

Im Folgenden wurden die Auswirkungen der Veränderung des Indium-Zinn-Verhältnisses auf das synthetisierte Material untersucht. Hierzu wurden

vier verschiedene Vorläufermoleküle durch die Verwendung von jeweils unterschiedlichen Molverhältnissen der Indium- und Zinnedukte dargestellt. Abbildung 57 stellt die Pulverdiffraktogramme der durch die Pyrolyse bei 600 °C im Luftstrom der verschiedenen Vorläufermoleküle erhaltenen Materialien dar.

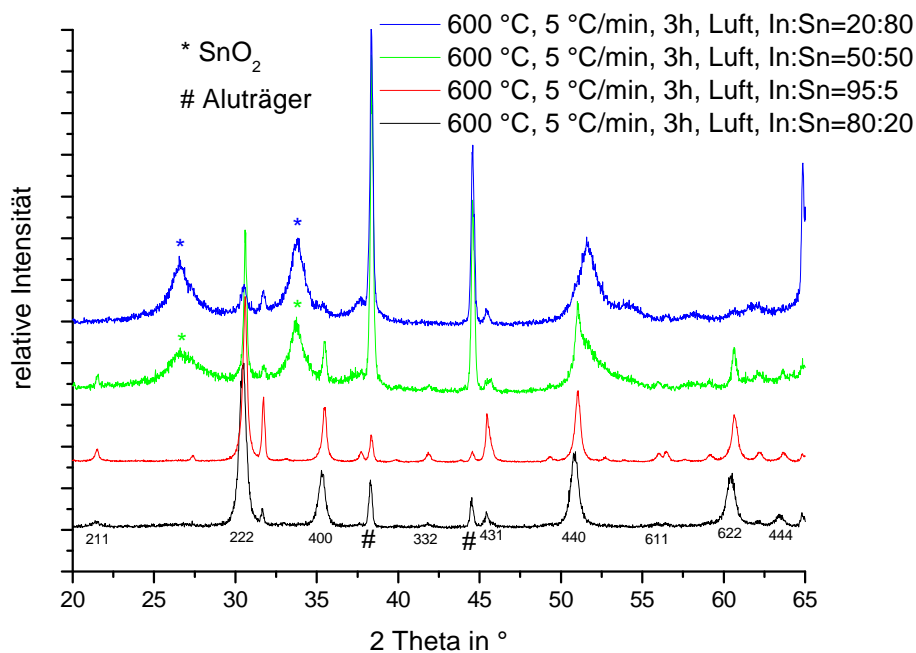


Abbildung 57: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen Partikel mit unterschiedlichem In-Sn-Verhältnis dargestellt durch die Pyrolyse von J bei 600 °C im Luftstrom.

Die Pyrolyse der Vorläufermoleküle (In/Sn = 95:5 bzw. 80:20) lieferte ITO als Pyrolyseprodukt. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 57) sind keine Reflexe von tetragonalem Zinn(IV)oxid zu finden. Die mittlere Partikelgröße berechnet über die *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [222]-Reflexes) ist für In/Sn = 95:5 27.2 nm und für In/Sn = 80:20 16.3 nm. Dies bedeutet je höher der Zinnanteil in den synthetisierten ITO Nanopartikeln bzw. im dargestellten Precursor ist, desto kleiner werden die Partikel bei gleichen Darstellungsparametern. Zu entsprechenden Ergebnissen kamen auch *Kim et al.*^[87] In einer ähnlichen Synthese, die ebenfalls auf der Darstellung eines

Pyrolysevorläufers mit anschließender Pyrolyse basiert, variierten sie das Indium-Zinn-Verhältnis zwischen 3-21% Zinnanteil. Ein erhöhter Zinnanteil im Precursor bzw. im synthetisierten Material bewirkte wie in den selber durchgeführten Experimenten eine Reduzierung der mittleren Partikelgröße.

2.3.4.2 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie kann die Partikelmorphologie, die Partikelgrößenverteilung und die Kristallinität der ITO Nanopartikel veranschaulicht werden. In diesem Kapitel werden einige Beispiele der synthetisierten Materialien in Bildern dargestellt.

Abbildung 58 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von ITO Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von **J** (In/Sn = 80:20) bei 600 °C im Luftstrom. In den oberen beiden Bildern aus Abbildung 58 wird deutlich, dass die Probe aus großen Agglomeraten von ITO Nanopartikeln besteht, ähnlich wie bei der Darstellung durch Zinn(IV)oxid durch Pyrolyse der Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen. Weiterhin zeigen die unteren beiden Bilder aus Abbildung 58 den kristallinen Charakter der Partikel. Das Beugungsbild links zeigt deutliche Reflexe, die durch Beugung des Elektronenstrahls an den Kristallebenen der Partikel zustande kommen. Im hochauflösenden TEM-Bild (HRTEM) rechts werden die Kristallebenen der ITO Nanopartikel sichtbar.

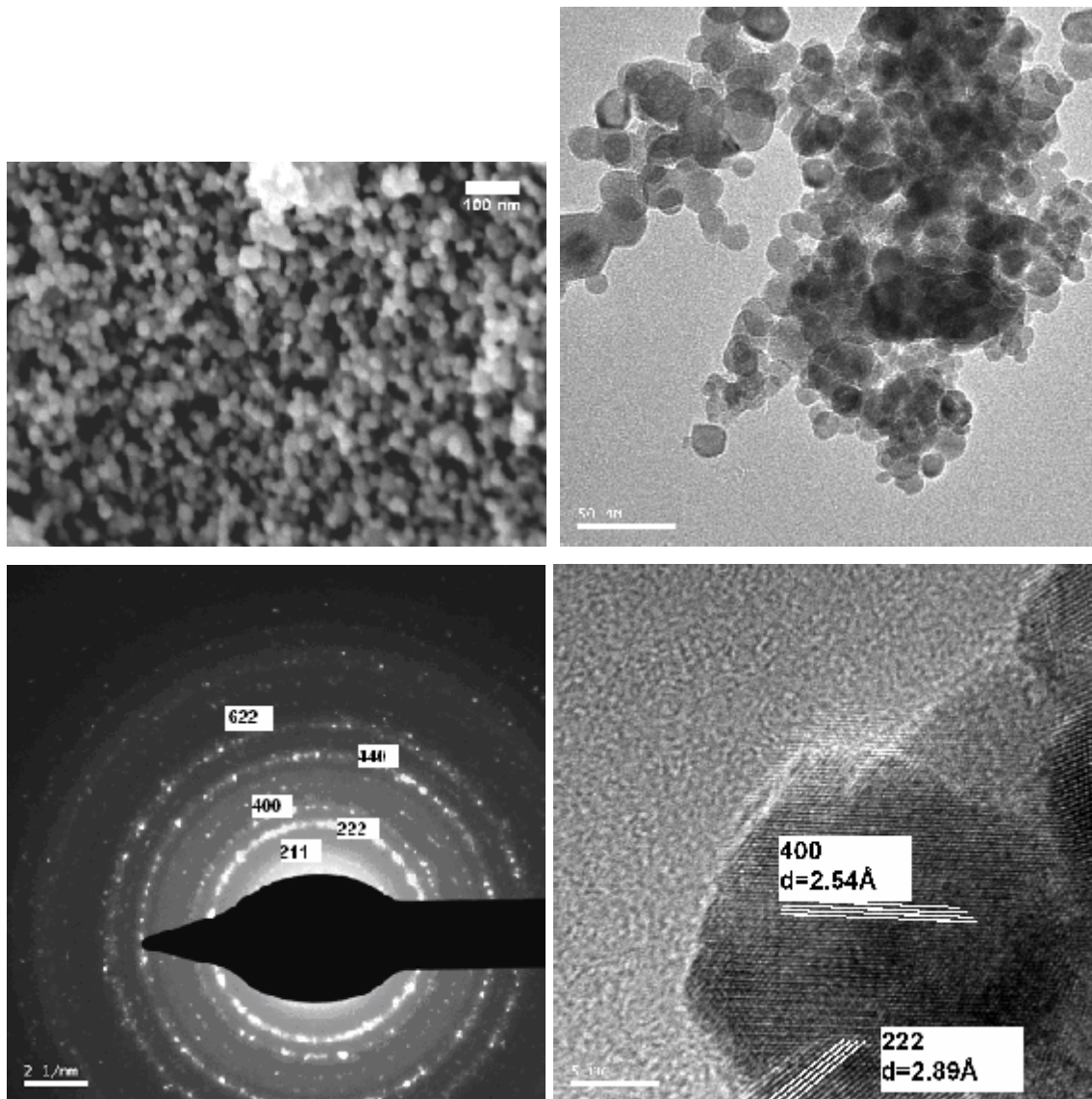


Abbildung 58: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der ITO Nanopartikel dargestellt durch die Pyrolyse von J (In/Sn = 80:20) bei 600 °C im Luftstrom.

Die mittlere Partikelgröße berechnet aus den Röntgendaten mit Hilfe der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [222]-Reflexes) beträgt 16.3 nm. Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt eine mittlere Partikelgröße (Abbildung 59) von 19.2 nm und liegt somit sehr nahe dem aus den Röntgendaten bestimmten Wert.

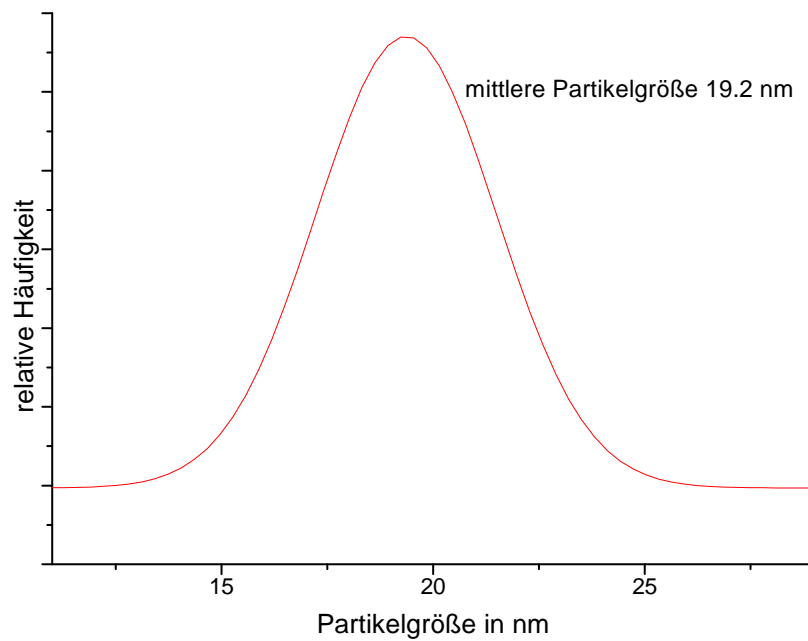


Abbildung 59: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen von ITO Nanopartikeln dargestellt durch die Pyrolyse von J (In/Sn = 80:20) bei 600 °C im Luftstrom.

Abbildung 60 zeigt TEM-Aufnahmen der ITO Nanopartikel dargestellt durch die Pyrolyse von J (In/Sn = 95:5) bei 600 °C im Luftstrom. Zum einen wird wiederum die Agglomeration der Partikel deutlich und zum anderen die Kristallinität.

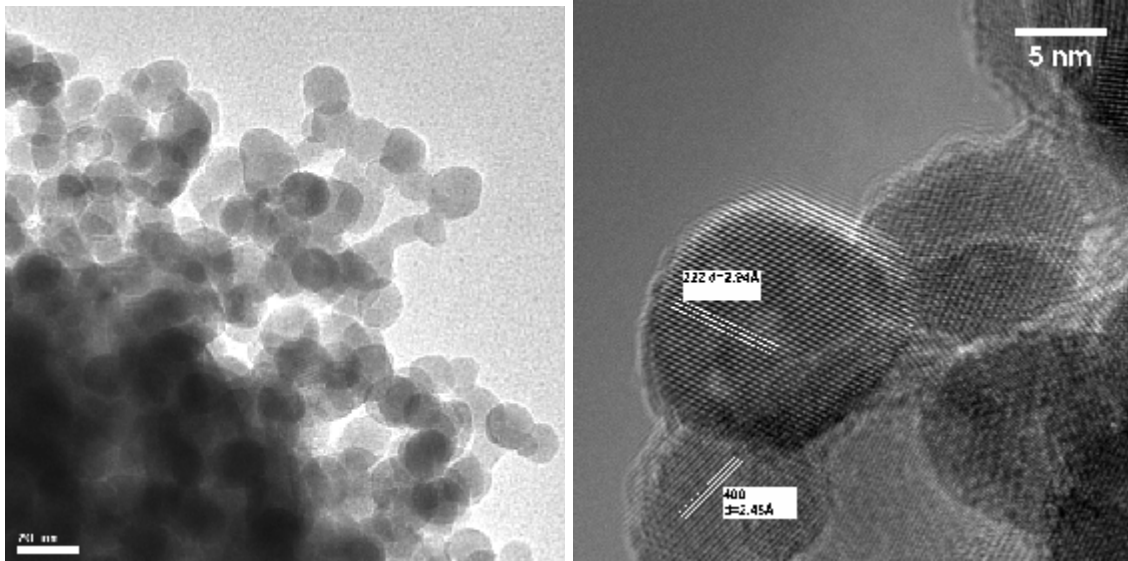


Abbildung 60: TEM-Aufnahmen der ITO Nanopartikel dargestellt durch die Pyrolyse von **J** (In/Sn = 95:5) bei 600 °C im Luftstrom.

Durch die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme konnte belegt werden, dass bei der Synthese der Materialien dargestellt durch die Pyrolyse von **J** mit höheren Zinnanteilen (50 bzw. 80%) kein ITO als Pyrolyseprodukt erhalten wurde, sondern ein Gemisch aus Indium(III)oxid und Zinn(IV)oxid. In Abbildung 61 wird dies auch bildlich erkennbar gemacht. Man sieht deutlich, dass die Probe aus zwei unterschiedlichen Morphologien von Partikeln besteht. Die dunklen größeren Partikel im linken REM-Bild können aufgrund ihrer Morphologie dem Indium(III)oxid zugeordnet werden, die kleineren helleren Partikeln ähneln den im vorigen Kapitel beschriebenen Zinn(IV)oxid Nanopartikeln.

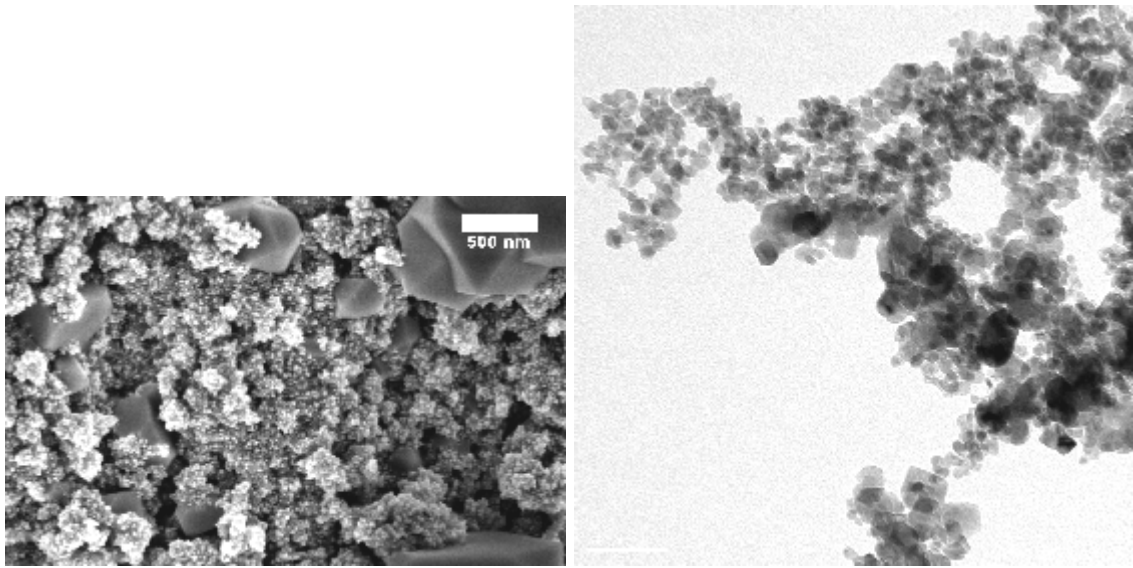


Abbildung 61: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Indium(III)oxid bzw. Zinn(IV)oxid Nanopartikel dargestellt durch die Pyrolyse von J (In/Sn = 20:80) bei 600 °C im Luftstrom.

2.4 Vergleich von Indium-Zinn-Oxid (ITO) mit anderen transparenten leitfähigen Metalloxidhalbleitern wie dotiertes Zinn(IV)oxid bzw. dotiertes Zinkoxid als Anwendung für transparente Elektroden

Aufgrund des hohen Preises und des geringen Vorkommens von Indium, werden heutzutage Alternativen zu ITO gesucht, die vergleichbare Eigenschaften besitzen und billiger in der Herstellung sind. Drei erfolgversprechende Materialien sind Aluminium dotiertes Zink(II)oxid (AZO), Fluor dotiertes Zinn(IV)oxid (FTO) und Antimon dotiertes Zinn(IV)oxid (ATO). Die entscheidenden Eigenschaften dieser Werkstoffe sind die Transparenz im visuellen Spektrum des Lichtes, die hohe elektrische Leitfähigkeit und die Reflektion von Licht aus dem infraroten Bereich. Die Kombination dieser Eigenschaften ermöglicht den Einsatz dieser Materialien in allen Bereichen von elektronischen und optischen Anwendungen wie z. B. transparente Elektroden für Displays und Solarzellen, Gassensoren oder Heizelementen in Flugzeugen. Bekannte Darstellungsmethoden dieser Verbindungen sind unter anderem Sputtertechniken, Verdampfungen bzw. Aufdampfungen, Pyrolyse- oder *Sol-Gel-Verfahren*.^[88]

Bisht et al. veröffentlichte 1999 einen Vergleich der oben beschriebenen Eigenschaften der drei Werkstoffe ITO, FTO und ATO.^[88] Diese Studie zeigte, dass FTO bzw. ATO noch nicht vollkommen an die Fähigkeiten von ITO heranreichen. ITO besitzt mit einer optischen Transparenz im visuellen Bereich des Lichtes von 90% den höchsten Wert. Des Weiteren wird durch eine reduktive Behandlung der ITO-Schicht in spezieller Gasatmosphäre der niedrigste elektrische Widerstand ($2.1-2.8 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$) erreicht, was verbunden ist mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Im Vergleich dazu besitzen FTO-Schichten mit $5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ und ATO-Schichten mit $1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ einen höheren elektrischen Widerstand. Die optische Transparenz ist jeweils abhängig von der Schichtdicke, jedoch werden ebenfalls nicht die Werte von ITO erreicht.

Die besten Ergebnisse als Alternative zu ITO liefert jedoch AZO. *Minami et al.* stellten aus diversen Veröffentlichungen eine Übersicht der elektrischen Eigenschaften beider Materialien zusammen und verglichen Vor- und Nachteile des Gebrauchs von AZO (Tabelle 14).^[89]

Tabelle 14: Bis dato optimal erzielte Werte der elektrischen Eigenschaften von ITO und AZO.

	Widerstand in Ωcm	Ladungsträgerkonzentration in cm^{-3}
ITO ^[90]	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{21}$
AZO ^[91]	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{21}$

Die Werte aus Tabelle 14 machen deutlich, dass die elektrischen Eigenschaften wie Widerstand und Ladungsträgerkonzentration von AZO nahe an die von ITO heranreichen. Weiterhin ist Zink bzw. Zinkoxid billig in der Herstellung, nicht giftig und reichlich vorhanden.^[89] Tabelle 15 fasst die Vor- und Nachteile von ITO, AZO, ATO und FTO zusammen.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der angesprochenen Materialien.

Material	Vorteile	Nachteile
ITO	geringster Widerstand > höchste Leitfähigkeit	hohe Kosten geringes Vorkommen
	allgemein die besten elektrischen und optischen Eigenschaften	
AZO	gute elektrische Eigenschaften	instabil in oxidierender Atmosphäre
	billig in der Herstellung hohes Vorkommen, ungiftig	
ATO	hohe chemische Resistenz niedrige Kosten	schlechteste elektrische Eigenschaften
FTO	billig in der Herstellung	relativ hohen elektrischen Widerstand

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Alternativen für ITO noch nicht ganz die erforderlichen Eigenschaften erfüllen, jedoch lassen sich vereinzelt vergleichbare Ergebnisse erzielen. Daher ist die Optimierung der

Darstellungsmethoden der Materialien das Hauptziel, welches im Moment angestrebt wird. Die größten Aussichten ITO in naher Zukunft als Werkstoff der Wahl bei optoelektronischen Anwendungen abzulösen hat AZO, da die Transparenz mit der von ITO vergleichbar ist und die elektrischen Eigenschaften der des ITO am nächsten kommt.

2.5 Experimentelles

Zinn-PAA-Netzwerkverbindungen (E-G)

$7.15 \cdot 10^{-4}$ mol (1.43 g) PAA (**A**) mit dem Molekulargewicht von 2000 g/mol werden in 100 mL Methanol gelöst. Zur Reaktionslösung gibt man tropfenweise $1.00 \cdot 10^{-2}$ mol (3.51 g von **1** bzw. 2.67 g von **2** bzw. 4.64 g von **3**) Dialkylzinndiacetat und rührt die Reaktionsmischung für 2.5 h. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute (jeweils 100% angenommen, da bezogen auf den Besetzungsgrad der funktionellen Gruppen):

$$\mathbf{E} = 2.86 \text{ g}$$

$$\mathbf{F} = 2.29 \text{ g}$$

$$\mathbf{G} = 3.61 \text{ g}$$

Elementaranalyse: **E** = C 44.99%, H 6.95%

F = C 34.36%, H 5.01%

G = C 53.90%, H 8.41%

Zinn-Poly(methylmethacrylat-co-methacrylsäure)-Netzwerkverbindung (H)

$9.82 \cdot 10^{-6}$ mol (0.98 g) Poly(methylmethacrylat-co-methacrylsäure) (**B**) mit dem Molekulargewicht von ca. 500000 g/mol werden in 80 mL Methanol gelöst. Zur Reaktionslösung gibt man tropfenweise $5.71 \cdot 10^{-2}$ mol (2.00 g) Dibutylzinndiacetat (**2**) und rührt die Reaktionsmischung für 2.5 h. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute (100% angenommen, da bezogen auf den Besetzungsgrad der funktionellen Gruppen): **H** = 1.82 g

Elementaranalyse: **H** = C 48.46%, H 7.10%

Zinn-Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid)-Netzwerkverbindung (I)

Hydrolyse von Zinn-Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid) (**C**): 2 g **C** werden in 50 mL 10%iger NaOH 3 h auf 80 °C erhitzt und aufgelöst. Nach Zugabe von Säure fällt das hydrolysierte Produkt wieder aus, wird abfiltriert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

$2.52 \cdot 10^{-6}$ mol (1.26 g) hydrolysiertes Zinn-Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid) (**D**) mit dem Molekulargewicht von ca. 500000 g/mol werden in 80 mL Methanol gelöst. Zur Reaktionslösung gibt man tropfenweise $5.71 \cdot 10^{-2}$ mol (2.00 g) Dibutylzinndiacetat (**2**) und rührt die Reaktionsmischung für 2.5 h. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: **I** = 1.87 g (97%)

Elementaranalyse: **I** = C 54.55%, H 7.29%

Zinn(IV)oxid durch Pyrolyse der Netzwerkverbindungen E-I

100 mg des Precursors werden in einem Porzellengefäß gegeben und in den Pyrolyseofen gestellt. Die einzustellenden Parameter sind: Gasatmosphäre (Luft, O₂, N₂, Ar), Heizrate (2.5-10 °C/min), maximale Pyrolysetemperatur (550-800 °C) und Dauer der Pyrolyse (1-4 h).

Indium-Zinn-Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid)-Netzwerkverbindung (J) mit dem Indium-Zinn-Verhältnis von 80:20

$1.54 \cdot 10^{-6}$ mol (0.77 g) hydrolysiertes Zinn-Poly(styrol-co-Maleinsäureanhydrid) (**D**) mit dem Molekulargewicht von ca. 500000 g/mol werden in 50 mL Methanol

gelöst. Zur Reaktionslösung gibt man zunächst tropfenweise $2.78 \cdot 10^{-3}$ mol (1.09 g) $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und rührt die Reaktionsmischung für 1.5 h. Anschließend werden tropfenweise $6.96 \cdot 10^{-4}$ mol (0.24 g) Dibutylzinndiacetat (**2**) zugesetzt und die Reaktionsmischung eine weitere Stunde gerührt. Sofort nach Zugabe des Zinnreagenz fällt ein weißer Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: **J** = 0.87 g

ITO durch Pyrolyse der Netzwerkverbindung **J**

100 mg des Precursors werden in einem Porzellengefäß gegeben und in den Pyrolyseofen gestellt. Die einzustellenden Parameter sind: Heizrate (5 °C/min), maximale Pyrolysetemperatur (500-900 °C) und Dauer der Pyrolyse (3 h).

2.6 Literatur

- ⁵⁰ M. P. Pechini, *US. Patent* no 3.330.697, **1967**.
- ⁵¹ M. I. B. Bernardi, L. E. B. Soledade, I. A. Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *Thin Solid Films*, **2002**, 405, 228-233.
- ⁵² M. I. B. Bernardi, C. M. Barrado, L. E. B. Soledade, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *J. Mater. Sci.: Mater. Elec.* **2002**, 13, 403-408.
- ⁵³ M. I. B. Bernardi, S. Cava, C. O. Paiva-Santos, E. R. Leite, C. A. Paskocimas, E. Longo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22, 2911-2919.
- ⁵⁴ M. I. B. Bernardi, E. R. Leite, E. Longo, M. M. Conceição, A. G. Souza, *J. Therm. Anal. Cal.* **2004**, 75, 481-486.
- ⁵⁵ M. C. Esteves, D. Gouvêa, P. T. A. Sumodjo, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 229, 24-29.
- ⁵⁶ R. Zhang, J. Y. Lee, Z. L. Liu, *J. Power Sources* **2002**, 112, 596-605.
- ⁵⁷ R. H. R. Castro, P. Hidalgo, J. A. H. Coaquira, J. Bettini, D. Zanchet, D. Gouvêa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2134-2138.
- ⁵⁸ M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1427-1443.
- ⁵⁹ M. A. Gulgun, W. M. Kriven, *Ceram. Trans.* **1996**, 62, 57.
- ⁶⁰ S. Yamamoto, M. Kakihana, S. Kato, *J. Alloys Compd.* **2000**, 297, 81-86.
- ⁶¹ C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1111-1112.
- ⁶² A. L. Micheli, *Ceram. Inter.* **1989**, 15, 131-139.
- ⁶³ P. A. Lessing, *Ceram. Bull.* **1989**, 68, 1002-1007.
- ⁶⁴ L.-W. Tai, H. U. Anderson, P. A. Lessing, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 3490-3494.
- ⁶⁵ S. Gobom, *Acta Chem. Scand.* **1976**, 30, 745-750.
- ⁶⁶ M. Pettine, F. J. Millero, G. Macchi, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1039-1043.
- ⁶⁷ F. Seby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, O. F. X. Donard, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 3041-3053.
- ⁶⁸ F. A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 1995.
- ⁶⁹ G. Cárdenas, C. Muñoz, H. Carbacho, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 1091-1099.
- ⁷⁰ N. Sebastian, B. George, B. Mathew, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 60, 371-375.
- ⁷¹ H. Hu, J. Saniger, J. Garcia-Alejandre, V. M. Castaño, *Mater. Lett.* **1991**, 12, 281-285.
- ⁷² J. M. Saniger, H. Hu, V. M. Castaño, J. Garcia-Alejandre, *Handbook on Characterization Techniques for the Solid-Solution Interface*, 1993.
- ⁷³ P. C. Deb, L. D. Rajput, A. K. Agrawal, P. K. Singh, V. Hande, S. Sasane, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 681-687.
- ⁷⁴ A. V. Dubolazov, O. Güven, N. Pekel, G. S. Azhgozhinova, G. A. Mun, Z. S. Nurkeeva, *J. Polym. Sci. B* **2004**, 42, 1610-1618.
- ⁷⁵ K. S. Siddiqi, S. Khan, S. A. A. Nami, *J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem.* **2006**, 55, 359-366.
- ⁷⁶ L. von Lampe, M. Wäsche, R.-P. Krüger, H.-J. Lorkowski, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 256-257.

- ⁷⁷ A. P. Maciel, P. N. Lisboa-Filho, E. R. Leite, C. O. Paiva-Santos, W. H. Schreiner, Y. Maniette, E. Longo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 707-713.
- ⁷⁸ K. Suito, N. Kawai, Y. Masuda, *Mat. Res. Bull.* **1975**, *10*, 677-680.
- ⁷⁹ Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1274-1279.
- ⁸⁰ C. H. Shek, J. K. L. Lai, G. M. Lin, Y. F. Zheng, W. H. Liu, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 13-17.
- ⁸¹ F. J. Lamelas, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 6195-6200.
- ⁸² J.-P. Ahn, S.-H. Kim, J.-K. Park, M.-Y. Huh, *Sensors and Actuators B* **2003**, *94*, 125-131.
- ⁸³ M.-Y. Huh, S.-H. Kim, J.-P. Ahn, J.-K. Park, B.-K. Kim, *Nanostructured Mater.* **1999**, *11*, 211-220.
- ⁸⁴ L. M. Cukrov, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Scripta mater.* **2001**, *44*, 1787-1790.
- ⁸⁵ a) Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 9-24. b) F. J. Lamelas, S. A. Reid, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9347-9352. c) H. Fan, S. A. Reid, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 564-567. d) C. Nayral, E. Viala, P. Fau, F. Senocq, J.-C. Jumas, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4082-4090. e) J. L. Gole, C. Burda, Z. L. Wang, M. White, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 546-550. f) Y. X. Chen, L. J. Campell, W. L. Zhou, *J. Cryst. Growth* **2004**, *270*, 505-510. g) L. M. Cukrov, P. G. McCormick, K. Galatsis, W. Wlodarski, *Sensors and Actuators B* **2001**, *77*, 491-495. h) L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg, M. Nathan, *Thin Solid Films* **1994**, *253*, 1-8. i) Ü. Kersen, *Mater. Sci. For.* **2002**, *386-388*, 633-638. j) Ü. Kersen, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 559-563. k) B. Lu, C. Wang, Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 717-719. l) S. Ono, E. Ito, T. Katsura, A. Yoneda, M. J. Walter, S. Urakawa, W. Utsumi, K. Funakoshi, *Phys. Chem. Minerals* **2000**, *27*, 618-622. m) L. Sangaletti, L. E. Depero, A. Dieguez, G. Marca, J. R. Morante, A. Romano-Rodriguez, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B* **1997**, *44*, 268-274.
- ⁸⁶ S.-G. Chen, C.-H. Li, W.-H. Xiong, L.-M. Liu, H. Wang, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 294-298.
- ⁸⁷ K. Y. Kim, S. B. Park, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *86*, 210-221.
- ⁸⁸ H. Bisht, H.-T. Eun, A. Mehrstens, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 109-114.
- ⁸⁹ T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S35-S44.
- ⁹⁰ A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, *Japan. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, L401.
- ⁹¹ H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 263.

3 Synthese und Charakterisierung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt als Fällungsprodukt der Veresterungsreaktion von Zinnacetat und einem Alkohol

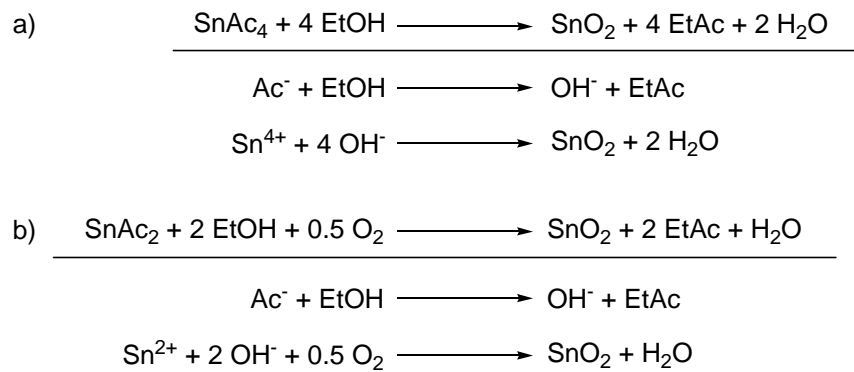
3.1 Metalloxide als Reaktionsprodukte von *Solvothermal-Synthesen* und Fällungsreaktionen in organischen Lösungsmitteln

Aufgrund verschiedener Nachteile beim Arbeiten in wässrigen Lösungen werden vermehrt organische Lösungsmittel bei der Darstellung von Metalloxid Nanopartikeln angewandt. Nachteile von Wasser als Solvens sind die starke pH-Abhängigkeit, wenig zu kontrollierende Oxidationsreaktion und die mit wässriger Lösung verbundene Hydrolyse. Durch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln werden diese Nachteile umgangen. Weiterhin ist es ein Ziel, dass das Solvens gleichzeitig als Reaktand wirkt und im günstigsten Fall das Partikelwachstum steuert. Die Arbeit im industriellen Maßstab, d. h. die Darstellung großer Mengen, fordert ebenfalls eine möglichst billige Synthese, die auch auf andere Materialien angewandt werden kann.^[92]

Eine Methode dieser Art ist die *Solvothermal-Synthese*. Bei dieser Darstellungsweise wird das Edukt im organischen Lösungsmittel aufgenommen und die Reaktionsmischung in einen Autoklaven überführt. Dieser wird in einer Heizvorrichtung erhitzt, die jeweilige Temperatur ist abhängig vom Siedepunkt des verwendeten Solvens. Durch Erhitzen über den Siedepunkt entsteht ein interner Druck im System, der die Reaktion beeinflusst.^[93]

3.2 Solvothermal-Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben ist die *Solvothermal-Synthese* eine Methode zur Darstellung von Metalloxid Nanopartikeln. In diesem Kapitel wird die Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln durch diese Reaktionsart beschrieben. Zinnacetat wird hierbei in Ethanol gelöst, welches gleichzeitig als Reaktand agiert. Die Bildung von Zinn(IV)oxid basiert auf einer Veresterungsreaktion des Acetats mit dem Alkohol, bei welcher Zinnoxid, der gebildete Ester und Wasser als Produkte entstehen (Abbildung 62). Der erste Reaktionsschritt ist die Veresterungsreaktion des Acetats mit dem Alkohol bei der neben Ethylacetat Zinnhydroxid entsteht, das unter Wasserabspaltung im zweiten Reaktionsschritt zu Zinnoxid weiterreagiert. Die in Abbildung 62 aufgezeigten Reaktionsgleichung sind jedoch nur die formale Betrachtung der ablaufenden Reaktionen zur Zinn(IV)oxidbildung. Die Gesamtreaktion an sich weist weitere Nebenreaktionen auf, auf die in den folgenden Kapiteln eingegangen wird. Die Reaktion läuft im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 120 und 240 °C ab und wird für eine Dauer von 24-50 h durchgeführt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, mit Ethanol und Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute der Reaktion bewegt sich zwischen 66 und 99%.



Reaktionsbedingungen: Autoklav, 120-240 °C, 24-48 h

Abbildung 62: Reaktionsgleichungen der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)oxid aus a) Zinn(IV)acetat und Ethanol und b) Zinn(II)acetat und Ethanol.

Zum einen wurde der ausgefallene weiße Feststoff charakterisiert (Kapitel 3.2.1) und zum anderen das Filtrat mittels IR-Spektroskopie analysiert. Hierbei konnte die Bildung des Ethylacetats und des Wassers als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden (Abbildung 63).

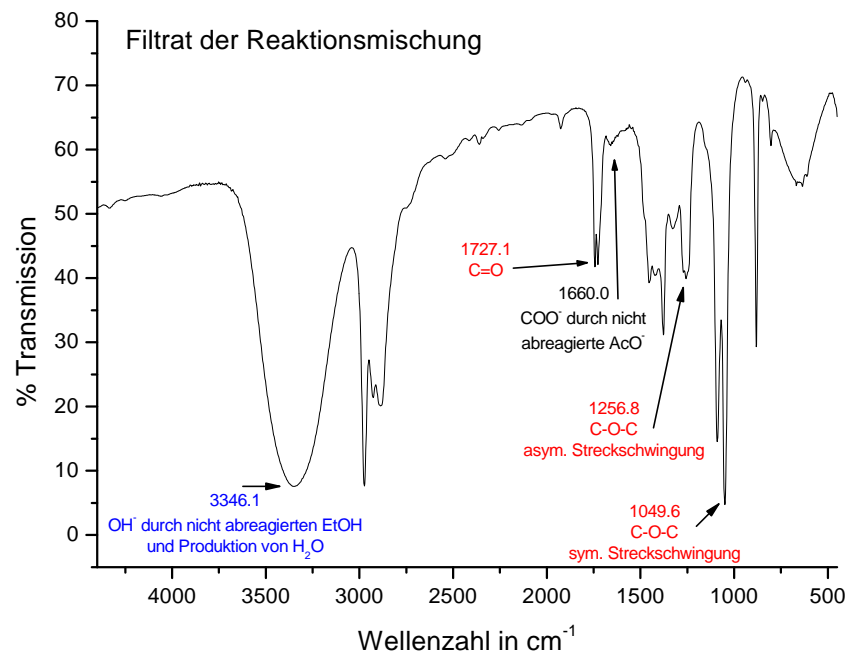


Abbildung 63: IR-Spektrum des Filtrats der Reaktionsmischung erhalten nach der Zentrifugation. Die dargestellten Banden weisen auf die Bildung von Ethylacetat (rot) und Wasser (blau) hin und bestätigen somit die in Abbildung 62 postulierten Reaktionsprodukte.

Die charakteristischen Schwingungen von Ethylacetat sind in der IR-spektroskopischen Analyse (Abbildung 63) gefunden worden. Die Valenzbande bei 1727.1 cm^{-1} ist auf die Absorption der Carbonylgruppe zurückzuführen. Die Banden bei 1256.8 und 1049.6 cm^{-1} weisen auf die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der C-O-C-Einheit in Ethylacetat hin. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem IR-Spektrum von reinem Ethylacetat.^[94] Die starke Absorptionsbande bei 3346.1 cm^{-1} ist auf Wasser zurückzuführen.

Vergleichbare *Solvothermal-Synthesen* sind in der Literatur bisher zweimal veröffentlicht worden. *Hong et al.* synthetisierte Kupfer(II)oxid Nanopartikel durch eine *Solvothermal-Synthese* von Kupferacetat in Ethanol.^[95] Der Beweis der stattfindenden Veresterungsreaktion ist die Bildung von

Ethylacetat, welches durch eine gaschromatographische Analyse nachgewiesen wurde. Die solvothermalen Bedingungen der Reaktion haben zur Folge, dass die Temperatur des Systems im Vergleich zur thermischen Zersetzung von Kupfer(II)acetat an Luft geringer gehalten werden kann. Die Reaktionstemperatur, d. h. die Temperatur auf die der Autoklav erhitzt wurde, wird hier als der entscheidende Parameter beschrieben, der Einfluss auf die Produktbildung nimmt. Zwischen 90 und 180 °C wurde Kupfer(II)oxid als festes Reaktionsprodukt gefunden mit Ausbeuten von nahezu 100%. Die Partikel haben eine Größe von 3-9 nm, je nach Einstellung der Reaktionsparameter Zeit und Temperatur. Bei niedrigerer Reaktionstemperatur als 90 °C wird zwar ebenfalls Kupfer(II)oxid gebildet, jedoch läuft die Reaktion nicht vollständig ab und man erhält geringere Ausbeuten (<30%). Bei Temperaturen oberhalb von 180 °C wird das Kupfer(II) zu elementarem Kupfer reduziert und man erhält kein Oxid als Produkt.

Du et al. veröffentlichten 2004 die Darstellung von Zinkoxid Nanopartikeln durch eine *Solvothermal-Synthese* von Zinkacetat und Ethanol.^[96] Ebenso wie in dem vorher beschriebenen Artikel wurde die Reaktion durch die Bildung von Ethylacetat bestätigt, im Rahmen dieser Arbeit jedoch mittels IR-spektroskopischer Analyse. Die Reaktionstemperatur spielte ebenfalls eine wichtige Rolle, wenn auch immer Zinkoxid als Reaktionsprodukt gefunden wurde. Mit Hilfe der Variation der Temperatur und der Reaktionszeit konnte Einfluss auf die Partikelgröße genommen werden. Höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten führten zu größeren Partikeln, was durch den normalen Kristallwachstumsprozess erklärt werden kann (Kapitel 1.3.2). Die mittlere Partikelgröße lag je nach Reaktionsparametern bei 25-100 nm. Weiterhin schlugen *Du et al.* die Verwendung von anderen Alkoholen bzw. anderen Metallacetaten zur Darstellung von weiteren Metalloxid Nanopartikel vor.

3.2.1 Charakterisierung der erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse

Die durch die *Solvothermal-Synthese* aus Zinnacetat und Ethanol dargestellten Zinn(IV)oxid Nanopartikel wurden durch verschiedene Techniken charakterisiert. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die Bildung des kristallinen Produkts Zinn(IV)oxid bewiesen werden. Weiterhin wurde unter Verwendung der *Scherrer-Formel* (Kapitel 1.5.3) die mittlere Partikelgröße aus den Halbwertsbreiten der Reflexe der Diffraktogramme berechnet. Um die reale Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelmorphologie und die Zusammensetzung einer Probe sichtbar zu machen, wurden transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht und ausgewertet.

3.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie sind in Kapitel 1.5.3 beschrieben. Die Darstellung der folgenden Ergebnisse veranschaulicht und beweist die Bildung von kristallinem Zinn(IV)oxid als Reaktionsprodukt der *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat und Ethanol bei Temperaturen zwischen 120 und 240 °C.

In Abbildung 64 werden die Pulverdiffraktogramme des Produktes der Synthesen bei 120 °C und einer Reaktionsdauer von 24 h mit unterschiedlichen Zinnedukten miteinander verglichen. Wie in Abbildung 62 gezeigt wird, muss bei der Verwendung von Zinn(II)acetat als Ausgangsstoff eine Oxidation des Zinn(II) zu Zinn(IV) angenommen werden.

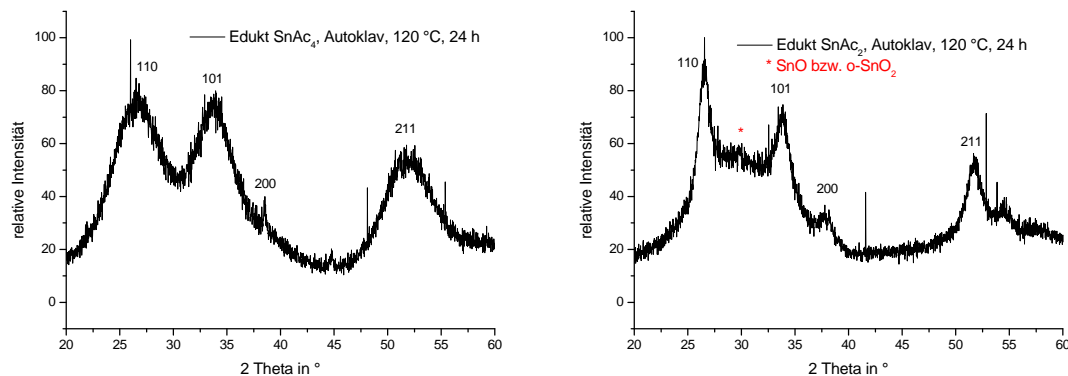


Abbildung 64: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat in Ethanol (120 °C, 24 h). Links wurde Zinn(IV)- und rechts Zinn(II)acetat als Edukt verwendet.

Die Reflexe in den Diffraktogrammen (Abbildung 64) können eindeutig der tetragonalen Phase von Zinn(IV)oxid zugeordnet werden (JCPDS 41-1445). An der Breite der Reflexe wird deutlich, dass es sich um sehr kleine Partikel handelt, die zudem Defekte im Kristallgitter besitzen können. Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [110]-Reflexes) ergibt Werte von 1.19 bzw 3.85 nm. Unter vergleichbaren Bedingungen erhielten *Hong et al.* 3.4 nm (Kupfer(II)oxid) und *Du et al.* 25 nm (Zinkoxid) große Partikel.^[95,96] Diese Ergebnisse zeigen, dass der Kristallisationsprozess und das damit verbundene Kristallwachstum der verschiedenen Metalloxide bei unterschiedlichen Temperaturen beginnen muss. Im Diffraktogramm des aus Zinn(II)acetat erhaltenen Materials (Abbildung 64, rechts) kann neben den Reflexen der tetragonalen Phase von Zinn(IV)oxid ein weiterer Reflex gefunden werden. Dieser liegt bei 2-Theta = 29.8° und kann somit der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid (JCPDS 29-1484) oder der Zinn(II)oxid-Struktur (JCPDS 6-395) zugeordnet werden. Beide Möglichkeiten entsprechen dem beschriebenen Kristallisationsprozess aus Kapitel 2.2.5, der die Bildung von tetragonalem Zinn(IV)oxid über die Stufen Zinn(II)oxid und anschließend der orthorhombischen Phase von Zinn(IV)oxid voraussagt. Da die tetragonale Phase von Zinn(IV)oxid als Hauptbestandteil der Probe anhand der

Intensität der Reflexe ausgemacht werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die orthorhombische Phase von Zinn(IV)oxid handelt.

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Synthesetemperatur wurde in Kapitel 3.2 anhand vergleichbarer Literaturbeispiele diskutiert.^[95,96] Bei *Hong et al.* variierte die mittlere Partikelgröße bei Reaktionstemperaturen von 90-180 °C zwischen 3 und 9 nm und bei *Du et al.* bei Reaktionstemperaturen von 120-200 °C zwischen 25 und 100 nm.^[95,96] Abbildung 65 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)oxid aus Zinn(IV)acetat und Ethanol mit der Reaktionstemperatur als Parameter. Tabelle 16 gibt eine Übersicht über die mit der *Scherrer-Formel* unter Benutzung der Halbwertsbreite des [110]-Reflexes berechneten mittleren Partikelgrößen. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite des [110]-Reflexes der Synthese bei 120 °C wurde die Reflexlinie anhand der Steigung der Kurve weitergeführt (siehe in Abbildung 65).

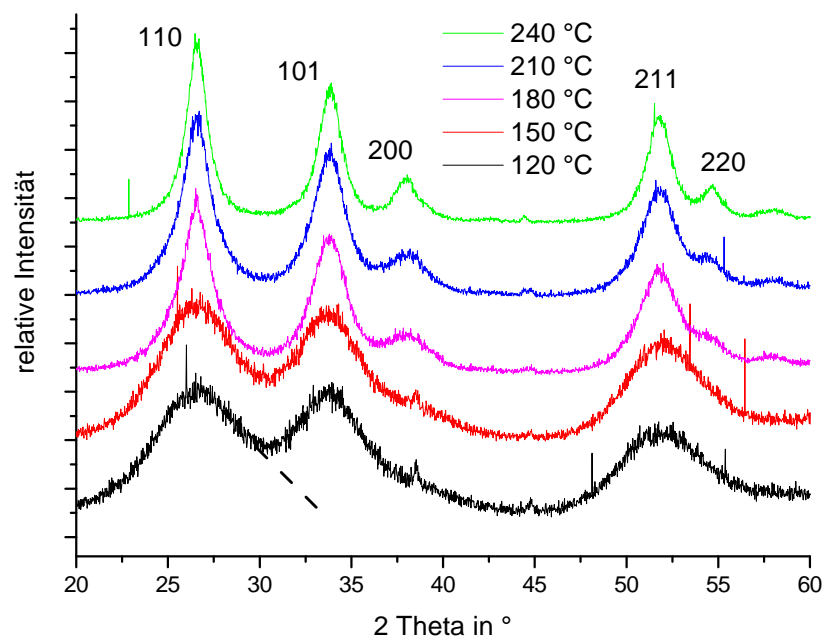


Abbildung 65: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid, durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (24 h) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Tabelle 16: Übersicht der mittleren Partikelgröße (berechnet mit der *Scherrer-Formel*, Halbwertsbreite des [110]-Reflexes) von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat in Ethanol (24 h) bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in °C	mittlere Partikelgröße berechnet mit der <i>Scherrer-Formel</i> (Halbwertsbreite des [110]-Reflexes) in nm
120 (Edukt SnAc ₄)	1.19
120 (Edukt SnAc ₂)	3.85
150	1.36
180	3.51
210	3.85
240	5.53

Eine Reaktionstemperaturerhöhung der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)oxid bewirkt einen stetigen Anstieg der mittleren Partikelgröße. Jedoch fällt dieser im Vergleich zu z. B. Zinkoxid sehr gering aus.^[96] Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* anhand der Röntgendaten steigt von 1.19 (120 °C) auf nur 5.53 nm (240 °C). Der Grund hierfür können Defekte im Kristallgitter der Partikel sein, da diese ebenfalls bei der Auswertung der Röntgendaten und der damit verbundenen Halbwertsbreiten der Reflexe eine Rolle spielen. Im folgenden Kapitel wird hierauf näher eingegangen.

Ein weiterer Parameter bzw. Variable der *Solvothermal-Synthese* ist die Reaktionszeit. *Du et al.* beschrieben in ihrer Veröffentlichung, dass die Partikelgröße bei einer Temperatur von 120 °C und einer Reaktionsdauer von 48 h 40 nm beträgt. Im Vergleich dazu ist die mittlere Partikelgröße bei halber Reaktionszeit nur 25 nm.^[96] Im Falle der hier beschriebenen *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)oxid spielt eine Verdopplung der Reaktionszeit von 24 auf 48 h jedoch nur eine sehr geringe Rolle. Die mittlere Partikelgröße steigt von 1.19 auf 1.24 nm und ist unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers vernachlässigbar.

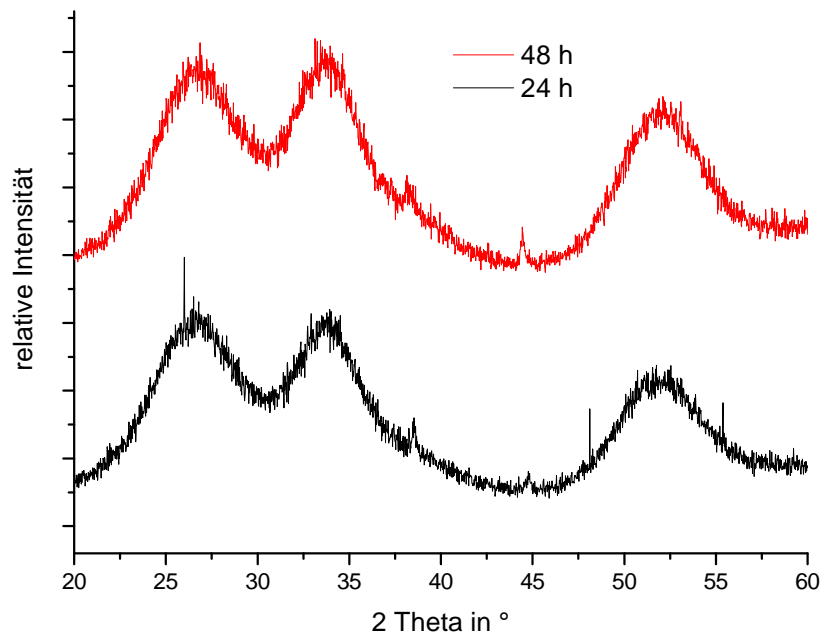


Abbildung 66: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (120 °C) bei unterschiedlicher Reaktionsdauer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mittels Röntgenpulverdiffraktometrie eindeutig Zinn(IV)oxid als Reaktionsprodukt der *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat und Ethanol nachgewiesen werden konnte. In wie weit die Auswertung der Breite der auftretenden Reflexe nach der *Scherer-Formel* berechtigt ist oder andere Effekte als nur die Partikelgröße zu der beobachteten starken Verbreiterung der Röntgenreflexe beitragen, wird anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen im folgenden Kapitel erörtert.

3.2.1.2 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)

Durch die Analyse der Röntgendaten konnte Zinn(IV)oxid als Reaktionsprodukt der *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat und Ethanol

nachgewiesen werden. Mit Hilfe der *Scherrer-Formel* wurde die mittlere Partikelgröße bestimmt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zinn(IV)oxid Nanopartikel dienen zum einen der Veranschaulichung der Morphologie des Materials und zum anderen kann die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung bestimmt werden.

Abbildung 67 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Zinn(IV)oxid dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat mit Ethanol bei 150 °C und 24 h Reaktionszeit.

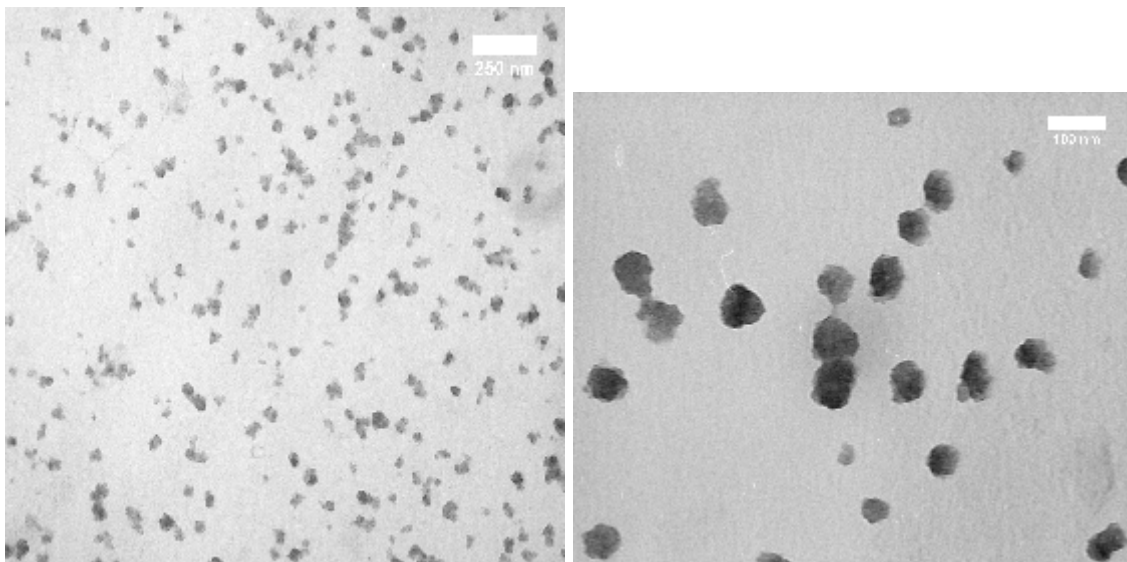


Abbildung 67: TEM-Aufnahmen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat und Ethanol bei 150 °C und einer Reaktionszeit von 24 h.

Die mit der *Scherrer-Formel* anhand der Röntgendaten berechnete mittlere Partikelgröße bei den in Abbildung 67 beschriebenen Reaktionsbedingungen ist 1.36 nm. Durch die Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder erhält man jedoch einen viel größeren Wert von 39.4 nm. Dieser Unterschied lässt verschiedene Vermutungen aufkommen. Zum einen ist die Berechnung der mittleren Partikelgröße mit der *Scherrer-Formel* nur eine Näherung, die perfekte Kristalle voraussetzt. Durch Defekte im Kristallaufbau erhält man ebenfalls eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der

Reflexe im Diffraktogramm und somit geringere Werte bei der Berechnung der mittleren Partikelgröße (Kapitel 1.5.3). Dies könnte bedeuten, dass die synthetisierten Partikel extrem defektbehaftet sind und der Kristallisationsprozess unter diesen Bedingungen nicht problemlos abläuft. Wenn man die Aufnahmen aus Abbildung 67 jedoch genauer betrachtet, liegt die Annahme näher, dass es sich jeweils um kleinere Agglomerate von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln handelt, da die Morphologie der Partikel sehr uneinheitlich erscheint. Diese Beobachtungen werden durch Abbildung 68 bestätigt.

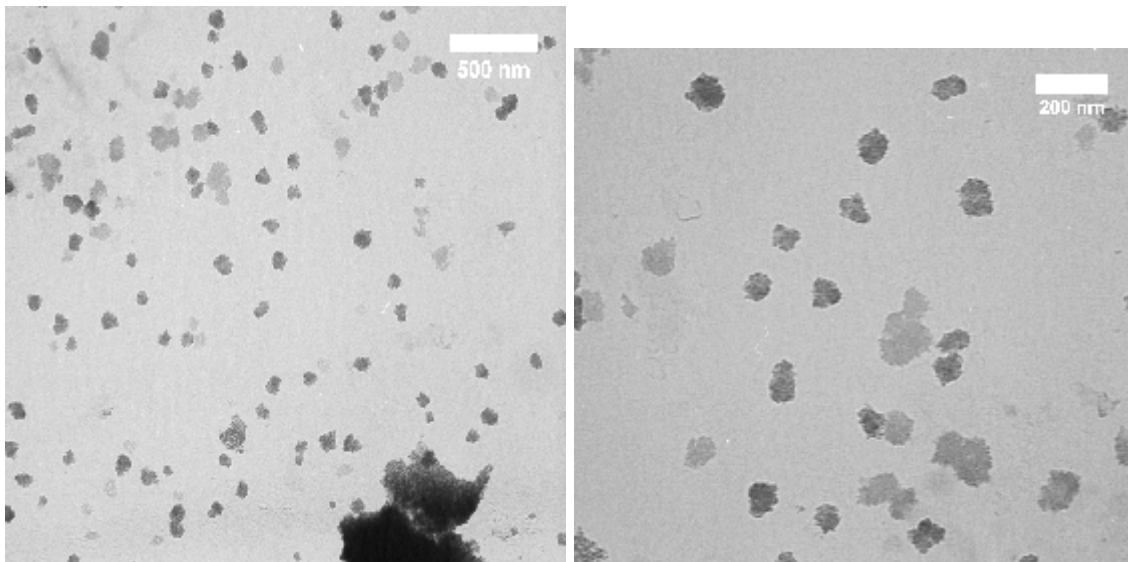


Abbildung 68: TEM-Aufnahmen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat und Ethanol bei 180 °C und einer Reaktionszeit von 24 h.

Die hier dargestellten Partikel wurden durch die *Solvothermal-Synthese* bei 180 °C synthetisiert. Im rechten Bild kann man gut kleinere Agglomerate bestehend aus wenigen Nanometer großen Partikeln erkennen. Die mittlere Partikelgröße berechnet aus den Röntgendaten ist 3.51 nm, die Größe der hier gebildeten Agglomerate beläuft sich im Mittel auf 76.8 nm. Geht man von wenigen Defekten im Kristallgitter der Partikel aus, so besteht ein Agglomerat aus 20-30 Nanopartikeln. Die Größenverteilung der Agglomerate von

Zinn(IV)oxid als Reaktionsprodukt der *Solvothermal-Synthesen* von Zinn(IV)acetat und Ethanol bei 150 bzw. 180 °C und 24 h Reaktionszeit ist in Abbildung 69 dargestellt.

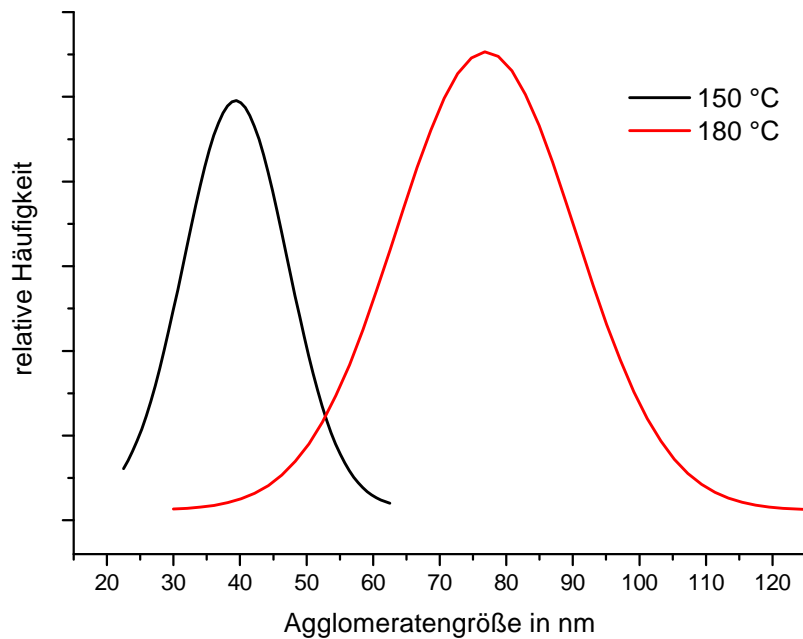


Abbildung 69: Auftragung der Agglomeratengrößenverteilungen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (24 h) bei Temperaturen von 150 bzw. 180 °C.

Während die Reaktionsprodukte der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat und Ethanol sphärische Partikel sind, erhält man durch die Verwendung von Zinn(II)acetat als Edukt eine veränderte Morphologie des erhaltenen Materials. Abbildung 70 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des synthetisierten Produktes.

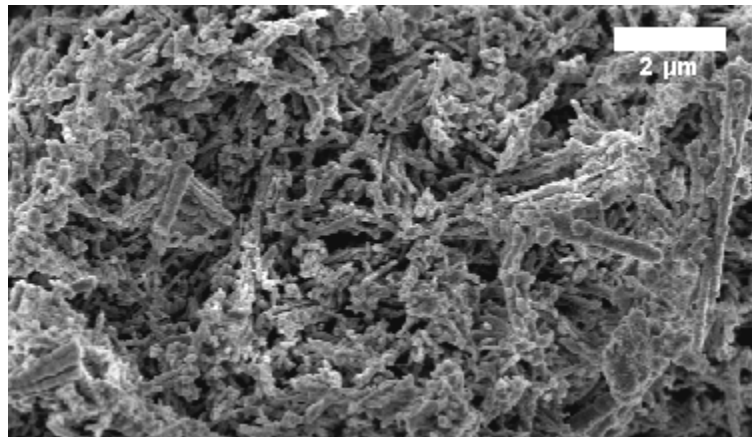


Abbildung 70: REM-Aufnahme von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(II)acetat und Ethanol bei 120 °C und einer Reaktionszeit von 24 h.

Zinn(IV)oxid kristallisiert bei Verwendung von Zinn(II)acetat als Edukt in mikrometergroßen Stäbchen. Der Grund für die veränderte Morphologie liegt im Kristallisationsmechanismus. *Xu et al.* postulierten, dass bei der Bildung von Nanostäbchen die Kristallisation nach dem so genannten *Vapor-Solid-Mechanismus* abläuft.^[97] Die Darstellung der Zinn(IV)oxid Nanostäbchen erfolgte in ihrer Synthese durch die thermische Zersetzung von Zinn(II)oxalat bei Temperaturen um 800 °C. Der Kristallisationsprozess basiert auf der Reaktion von gasförmigen Zinn(II)oxid - bildet den Kristallisationskeim - und elementarem Sauerstoff aus der Atmosphäre im Ofen. Es kommt somit zu einer Oxidation zu Zinn(IV)oxid und zum Kristallwachstum, welches jedoch die Bildung von Nanostäbchen der von Partikeln bevorzugt. Ebenfalls den *Vapor-Solid-Mechanismus* schlagen *Zheng et al.* und *Sun et al.* bei der Bildung von Zinn(IV)oxid Nanostäbchen aus Zinn(II)vorläufern vor.^[98,99] Das Wachstum von Nanostäbchen hängt vom vorherrschenden Partialdruck im Ofen ab. Bei geringer Sättigung ist das Wachstum der Seitenflächen behindert, da es sich hierbei um Flächen mit geringer Energie handelt. Somit wird ein zweidimensionales Wachstum verhindert und das schnellere Wachstum entlang der Achse eines Nanostäbchens spielt die tragende Rolle während des Kristallwachstums über Schraubenversetzungen (Kapitel 1.3.2).

Die oben zitierten Veröffentlichungen weisen auch dem während der Synthese verwendeten Natriumchlorid eine entscheidende Bedeutung bei der Bildung von Nanostäbchen zu.^[97,98,99] *Sun et al.* schlagen vor, dass sich während des Kristallwachstumsprozesses eine durch das zugeführte Salz entstehende Hülle um die Kristalle bildet, welche ein Wachstum verhindert. Führten sie ihre Synthese ohne den Zusatz von Kochsalz durch, erhielten sie sphärische Nanopartikel und keine Nanostäbchen als Reaktionsprodukt.^[99] Diesem Ergebnis entsprechend sind auch weiterführende Untersuchungen von *Xu et al.* Sie änderten die Reaktionsbedingungen insoweit, dass sie die Reaktionstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Natriumchlorid ansetzten. Auch hier wurden keine Nanostäbchen von Zinn(IV)oxid mehr gebildet.^[97] Im Vergleich zu diesen Berichten ist jedoch bei der in diesem Abschnitt beschriebenen *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)oxid Nanostäbchen aus Zinn(II)acetat und Ethanol kein Salz in der Reaktionsmischung enthalten. Daher ist anzunehmen, dass der geringe Partialdruck von Sauerstoff der entscheidende Faktor bei der Bildung von Nanostäbchen ist. Diese ist im Gegensatz zur Synthese mit Zinn(IV)acetat vermindert, da der Atmosphäre Sauerstoff zur Oxidation von Zinn(II) zu Zinn(IV) entzogen wird.

3.3 Darstellungsmethode als Rückflussexperiment

In Kapitel 3.2 wurde die *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat mit Ethanol beschrieben. Die ablaufende Reaktion beinhaltet die Veresterung des Acetats mit dem Alkohol und neben der Bildung von Wasser auch die von Zinn(IV)oxid als Reaktionsprodukt. Veresterungsreaktionen können jedoch ebenfalls unter milderen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Alkohole werden durch die Reaktion mit Carbonsäuren acyliert. Diese Reaktion läuft unter Säurekatalyse ab und ist reversibel. Um den Ester als Reaktionsprodukt zu erhalten und das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Esters zu verschieben, wird der Alkohol im Überschuss eingesetzt. Weiterhin kann auch das während der Reaktion entstehende Wasser entfernt werden und dadurch das Gleichgewicht zugunsten des Esters verschoben werden.^[100]

Die in diesem Kapitel zu behandelnde Synthesemethode basiert auf einer Arbeit von *Dr. Mustafa Demir* aus dem eigenen Arbeitskreis.^[101] Mit einer vergleichbaren Reaktion konnte er Zinkoxid Nanopartikel darstellen. Das verwendete Edukt war in diesem Fall Zinkacetatdihydrat. In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Zinn(IV)oxid als Reaktionsprodukt einer säurekatalysierten Veresterungsreaktion von Zinnacetat mit 1-Pentanol beschrieben (Abbildung 71). 1-Pentanol wird im zwanzigfachen Überschuss eingesetzt, um das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des Esters zu verschieben. Der eingesetzte Säurekatalysator ist *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, ein häufig verwendeter Katalysator für Veresterungen. Des Weiteren benutzt man 2-Methoxyethylether als zusätzliches Solvens, da 1-Pentanol selbst als Reaktand agiert und durch 2-Methoxyethylether der Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöht wird. Durch eine höhere Reaktionstemperatur verspricht man sich eine schneller ablaufende Reaktion verbunden mit einem schneller beginnenden Kristallisationsprozess von Zinn(IV)oxid. Die Reaktionstemperatur beträgt 140 °C und die Reaktionszeit liegt bei 3-6 h. Während der Reaktion fällt ein Feststoff aus, der anschließend abzentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet

wird. Die Reaktionsausbeute im Falle der Verwendung von Zinn(IV)acetat liegt bei ca. 103% und somit müssen während der Synthese einige Nebenprodukte entstehen. Wenn Zinn(II)acetat als Edukt verwendet wird, liegt die Ausbeute hingegen nur bei ca. 40%.

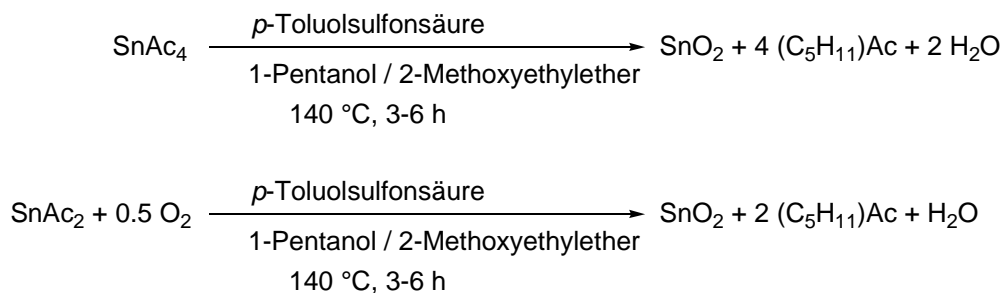


Abbildung 71: Reaktionsgleichungen der Darstellung von Zinn(IV)oxid als Produkt der Reaktion von Zinnacetat und 1-Pentanol mit *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Katalysator der Veresterungsreaktion.

Die in Abbildung 71 beschriebenen Reaktionsgleichungen geben nur die erwarteten Reaktionsprodukte wieder. Da die Reaktionsausbeute bei der Verwendung von Zinn(IV)acetat als Edukt über 100% liegt, müssen weitere Nebenreaktionen während der Synthese ablaufen, die zu zusätzlichen Reaktionsprodukten führen. *Davis et al.* schlägt die Bildung von Alkoxiden bei der Reaktion von Zinnacetaten mit einem Alkohol vor.^[102,103] Durch die Bildung von Wasser während der Veresterungsreaktion können die gebildeten Alkoxide und die von Beginn an vorliegenden Acetate hydrolysieren. Die Produkte dieser Hydrolysereaktionen sind Zinnhydroxyalkoxide bzw. Zinnhydroxyacetate, die durch Kondensationsreaktionen Zinn-Sauerstoff-Netzwerkverbindungen ausbilden. Um das während der Veresterungsreaktion gebildete Wasser nicht an der Gesamtreaktion teilnehmen zu lassen, wurde ebenfalls der Versuch unternommen mit einem Wasserabscheider die Reaktionsmischung vom gebildeten Wasser zu trennen. Jedoch hat diese Variation der eigentlichen Darstellungsmethode keinen Einfluss auf die Produktmenge genommen. Ein zweiter Faktor, der für Hydrolysereaktionen bzw. Kondensationsreaktionen während der Synthese verantwortlich sein kann, ist der Katalysator. Aufgrund

dessen wurde der Säurekatalysator gegen einen Basenkatalysator ausgetauscht, da Veresterungsreaktionen ebenfalls basenkatalysiert ablaufen können.^[100] Anstelle von *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurde Natriummethylat als Reaktionskatalysator verwendet. Durch eine Analyse des während der Reaktion gebildeten Feststoffes konnte jedoch bei dieser Variante nicht mehr Zinn(IV)oxid als kristallines Reaktionsprodukt festgestellt werden. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den gebildeten Produkten um eine Mischung aus kristallinen Phasen mit amorphen Anteilen von verschiedenen Zinnverbindungen handelt (Kapitel 3.3.1.1).^[103]

Bei der Verwendung von Zinn(II)acetat als Zinnedukt während der säurekatalysierten Darstellungsmethode lag die Ausbeute bei nur 40%. Als kristallines Material konnte ausschließlich Zinn(IV)oxid bestimmt werden, welches wie im Falle der analogen *Solvothermal-Synthese* in Form von Stäbchen vorliegt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass man über die in diesem Kapitel beschriebene Darstellungsmethode in Lösung Zinn(IV)oxid nur als eines von mehreren Reaktionsprodukten erhalten kann. Die während der Reaktion auftretenden Nebenreaktionen lassen sich nur ungenügend durch Veränderungen der Reaktionsparameter beeinflussen. In wie weit jedoch diese Darstellungsmethode weiter modifiziert werden kann, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten, wird in Kapitel 4 gezeigt.

3.3.1 Charakterisierung der erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse

Die durch die säurekatalysierte Reaktion von Zinnacetat und 1-Pentanol dargestellten Produkte wurden durch verschiedene Techniken charakterisiert. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die Bildung des kristallinen Produkts Zinn(IV)oxid bewiesen werden. Weiterhin wurde durch die Verwendung der *Scherrer-Formel* (Kapitel 1.5.3) die mittlere Partikelgröße

anhand der Halbwertsbreite eines Reflexes eines Diffraktogramms berechnet. Jedoch entstanden bei der Synthese mit Zinn(IV)acetat andere Nebenprodukte auf die im Rahmen der Diskussion eingegangen wird. Um die Partikelmorphologie und die Zusammensetzung einer Probe näher zu veranschaulichen, wurden transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht.

3.3.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Auswertung der in Abbildung 72 gezeigten Diffraktogramme beweist, dass die tetragonale Phase von Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) als eines der Reaktionsprodukte der in Kapitel 3.3 beschriebenen säurekatalysierten Synthesen vorliegt. Weitere kristalline Produkte können nicht gefunden werden.

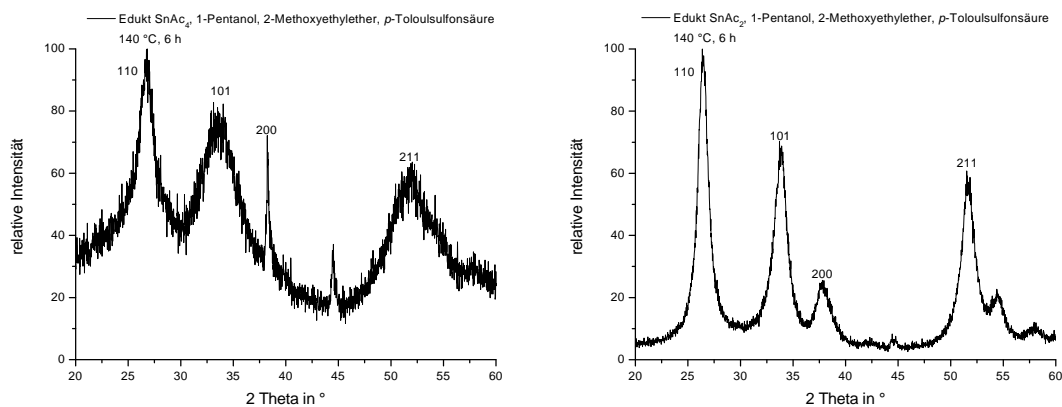


Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramme des ausgefallenen Feststoffes dargestellt durch die säurekatalysierte Reaktion von Zinnacetat und 1-Propanol (140 °C, 6 h). Links wurde Zinn(IV)- und rechts Zinn(II)acetat als Edukt verwendet.

Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [110]-Reflexes) der durch Zinn(IV)acetat dargestellten Zinn(IV)oxid Nanopartikel beträgt 2.32 nm, die der durch Zinn(II)acetat dargestellten Partikel 6.62 nm. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der

Solvothermal-Synthese, so ist auch hier die Tendenz, dass dargestellte Partikel aus Zinn(II)acetat bei gleichen Reaktionsbedingungen größer sind, gegeben.

In Kapitel 3.3 wurde beschrieben, dass sich aufgrund der zu hohen Reaktionsausbeute (>100%) neben dem kristallinen Reaktionsprodukt Zinn(IV)oxid noch weitere Verbindungen bei der Veresterungsreaktion von Zinn(IV)acetat und 1-Pentanol gebildet haben. Daher wurde die Reaktion anstelle von Säurekatalyse (*p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat) mit Basenkatalyse (Natriummethylat) durchgeführt. Das erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm des bei dieser modifizierten Reaktion ausgefallenen Feststoffes ist in Abbildung 73 zu sehen.^[103]

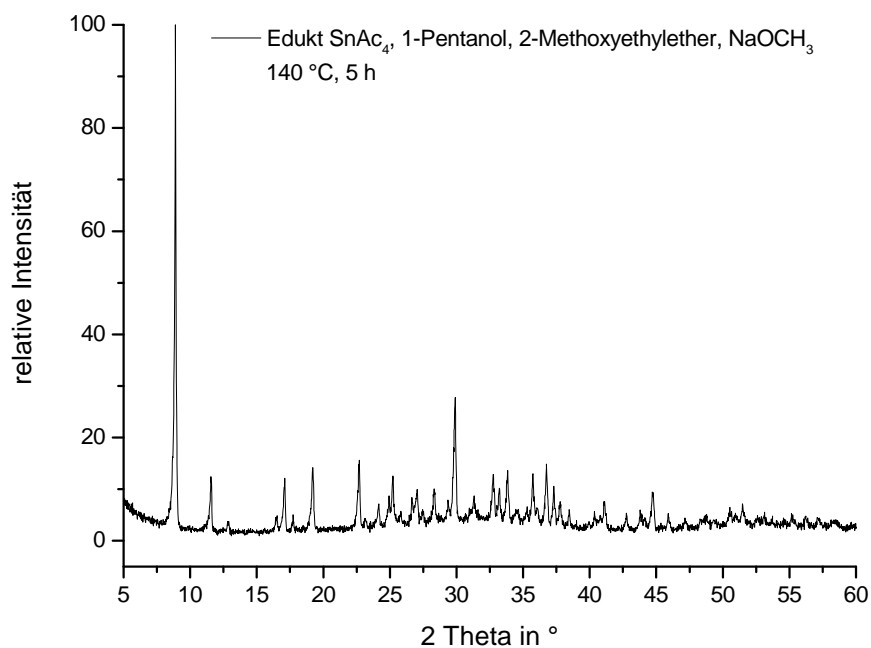


Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramm des ausgefallenen Feststoffes dargestellt durch die basenkatalysierte Reaktion von Zinn(IV)acetat und 1-Propanol (140 °C, 5 h).^[103]

Anhand des erhaltenen Diffraktogramms kann man eindeutig erkennen, dass sich verschiedene kristalline Produkte gebildet haben. Weiterhin deuten die Reflexe im Bereich der 2 Theta-Werte von 5-20° auf die Bildung einer

Schichtstruktur hin. Vergleichbare Ergebnisse wurden von *Mustafa Demir* aus dem eigenen Arbeitskreis bei der Synthese von anderen Metalloxiden über die Veresterungsreaktion von Metallacetaten und einem Alkohol erhalten.

3.3.1.2 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM)

Durch die Analyse der Röntgendaten konnte Zinn(IV)oxid als kristallines Reaktionsprodukt der säurekatalysierten Synthese von Zinnacetat und 1-Pentanol bewiesen werden. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zinn(IV)oxid Nanopartikel dienen der Veranschaulichung der Morphologie und Zusammensetzung des Materials.

Abbildung 74 zeigt vier REM-Aufnahmen des gebildeten Feststoffes aus der säurekatalysierten Synthese von Zinn(IV)acetat und 1-Pentanol bei 140 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten.

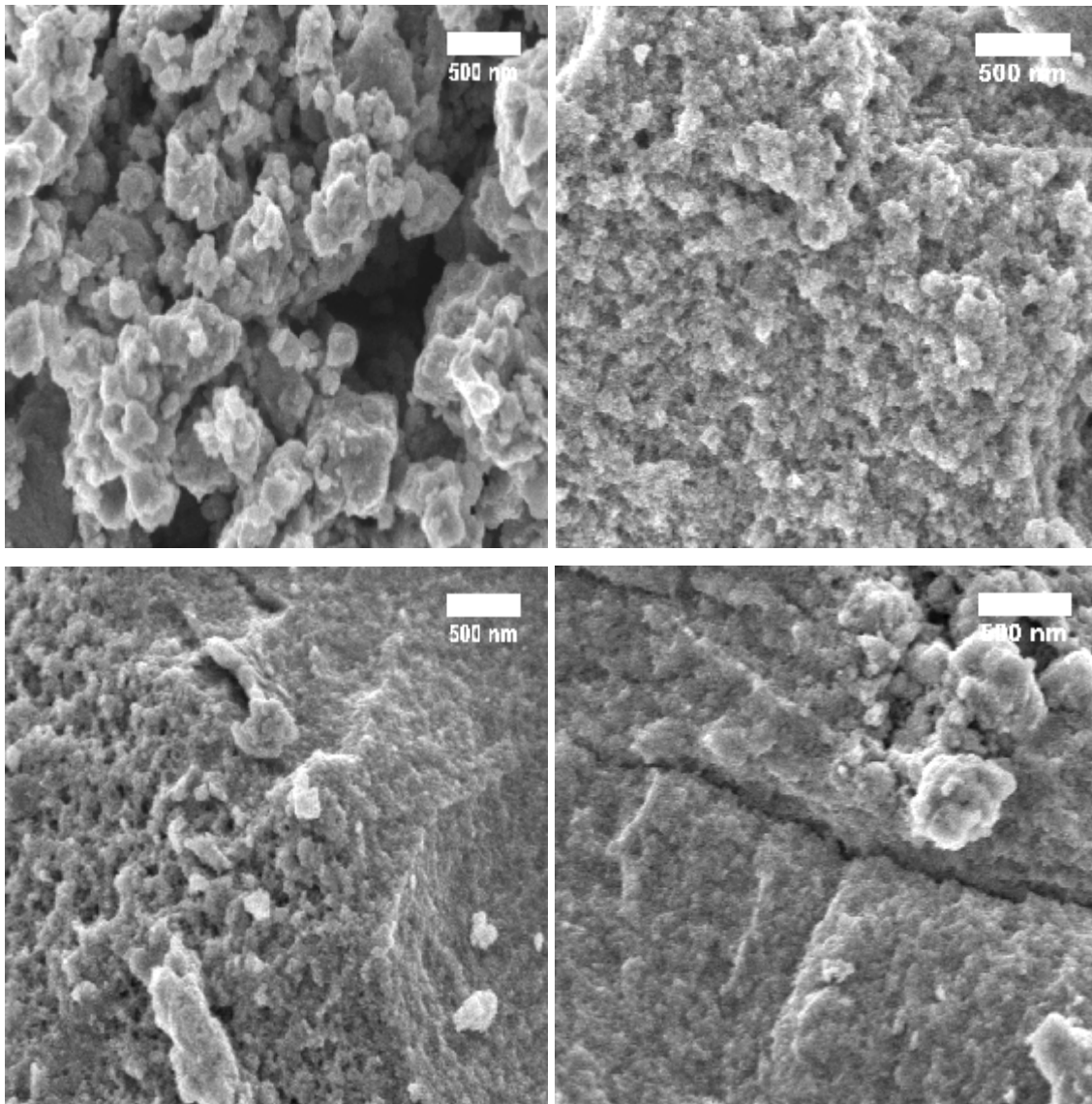


Abbildung 74: REM-Aufnahmen des festen Reaktionsproduktes (kristallin nur Zinn(IV)oxid) der säurekatalysierten Synthese von Zinn(IV)acetat und 1-Pentanol bei 140 °C und wechselnden Reaktionszeiten (oben links 4 h, oben rechts 3 h, unten links 2 h, unten rechts 1 h).

Es ist in Abbildung 74 deutlich zu erkennen, dass mit steigender Reaktionszeit die Morphologie der entstehenden Partikel besser erkennbar wird. Gleichzeitig könnte man auch sagen, dass mit steigender Reaktionszeit nur die Partikelgröße zunimmt und daher einzelne Partikel besser sichtbar werden. Anhand dieser Bilder kann jedoch keine Aussage über die reale Partikelgröße gemacht werden. Weiterhin ist festzustellen, dass die Proben

nicht aus reinem kristallinem Material bestehen. Man muss hier eher von einer zusammenhängenden „Masse“ sprechen, die aufgrund der Ergebnisse aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen zwar zum Teil aus kristallinen Partikeln bestehen muss, jedoch zusätzlich aus verschiedenen Zinn-Sauerstoff-Nebenprodukten. Diese möglichen Verbindungen sind in Kapitel 3.3 benannt und ihre Bildung wird dort diskutiert.

Durch den Wechsel von Zinn(IV)acetat nach Zinn(II)acetat als Edukt erhielt man genau wie bei der vergleichbaren *Solvothermal-Synthese* (Kapitel 3.2) Zinn(IV)oxid Stäbchen als Reaktionsprodukt (Abbildung 75). Die Stäbchen haben eine Länge von mehreren Mikrometern und einen Durchmesser von ca. 30 nm. Neben den angesprochenen Stäbchen kann man jedoch ebenso Partikel in den Aufnahmen erkennen. Diese befinden sich auf der Oberfläche der Stäbchen und haben eine mittlere Größe von ca. 30 nm.

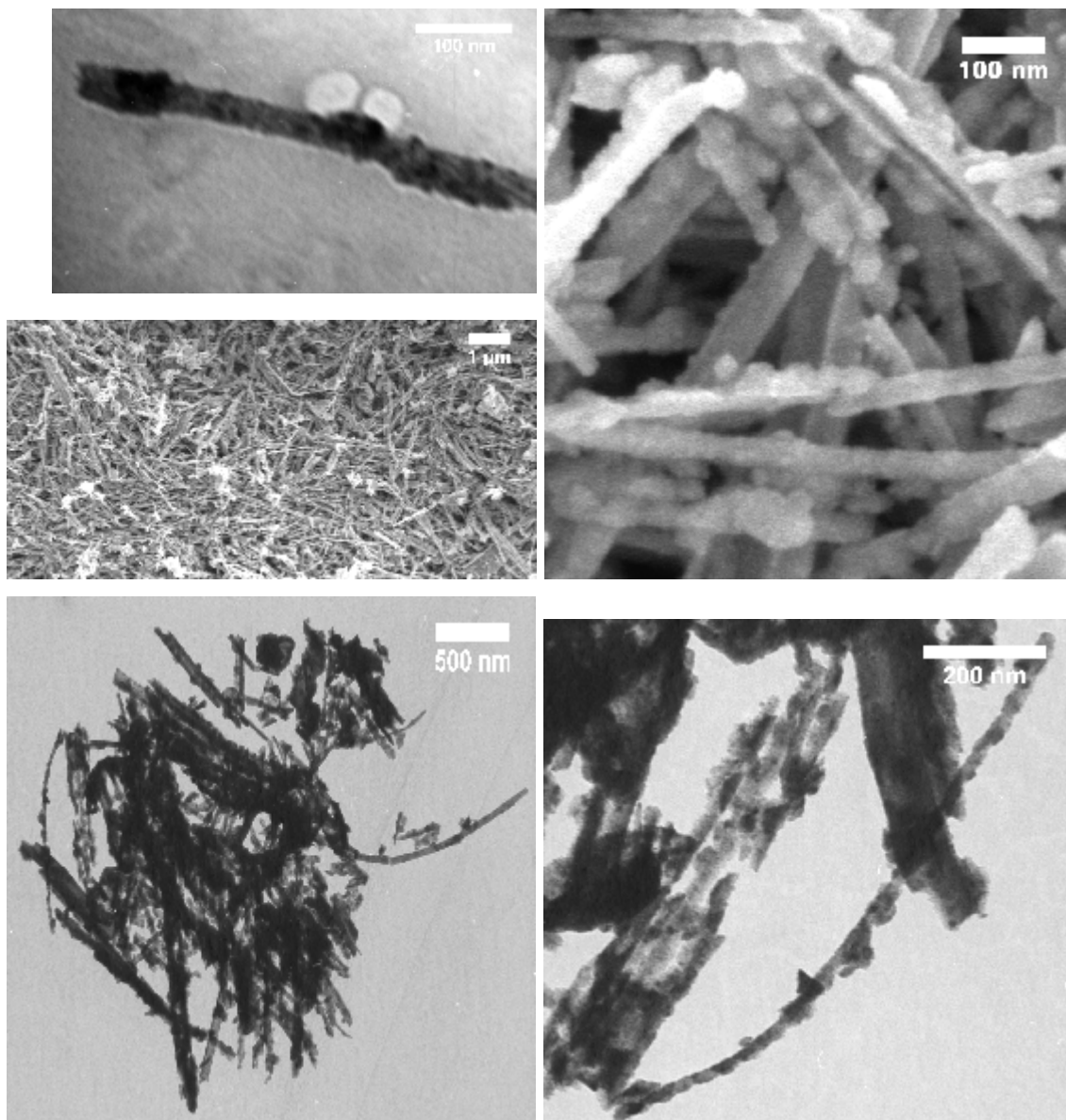


Abbildung 75: TEM- bzw. REM-Aufnahmen des festen Reaktionsproduktes (kristallin nur Zinn(IV)oxid) der säurekatalysierten Synthese von Zinn(II)acetat und 1-Pentanol bei 140 °C und 6 h Reaktionszeit.

Die gleichzeitige Darstellung von Nanostäbchen und Nanopartikeln ist literaturbekannt. *Zhang et al.* stellten über eine hydrothermale Synthesemethode Zinkoxid Nanostäbchen neben Zinkoxid Nanopartikeln dar (Abbildung 76).^[104]

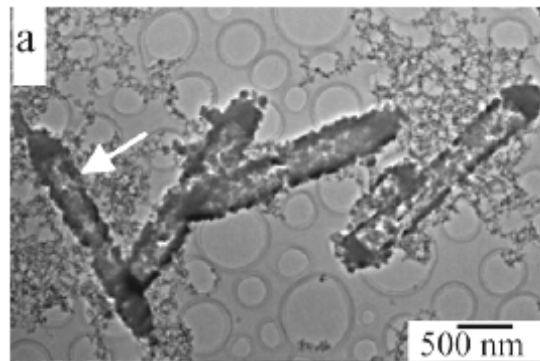


Abbildung 76: TEM-Aufnahme von Zinkoxid Nanostäbchen und Nanopartikeln dargestellt durch eine hydrothermale Synthesemethode von *Zhang et al.*^[104]

Die Bildung der Nanostäbchen ist in diesem Fall abhängig von der Reaktionstemperatur. Unterhalb von 180 °C kristallisieren nur Nanopartikel und keine Stäbchen. Auch die Wahl des Lösungsmittels spielt eine entscheidende Rolle, da sowohl in Methanol und Propanol nur Partikel als Reaktionsprodukt gebildet werden. Bei Temperaturen oberhalb von 180 °C und Ethanol als Solvens bilden sich neben den Partikeln Nanostäbchen, wie sie in Abbildung 76 zu sehen sind. Ein anderes Beispiel für die gleichzeitige Darstellung der verschiedenen Morphologien von Zinkoxid liefert *Maensiri et al.*^[105] *Zhang et al.* diskutierte in einer weiteren Veröffentlichung die Ursachen für die Bildung von Nanostäbchen neben Nanopartikeln am Beispiel einer Zinn(IV)oxid *Solvothermal-Synthese*.^[106] Die Reaktionsmischung bestand in diesem Fall aus einer basischen Zinn(IV)chlorid-Lösung, Natriumdodecylsulfat, Heptan und Hexanol, die im Autoklaven bei 180-240 °C für 5-20 h erhitzt wurde. Das feste Reaktionsprodukt konnte als die tetragonale Phase von Zinn(IV)oxid bestimmt werden. Durch die Analyse von TEM-Aufnahmen wurde die Bildung von Nanostäbchen und Nanopartikeln nachgewiesen. Der Kristallwachstumsprozess beginnt mit der Bildung Hydroxozinnkomplexen aufgrund des hohen pH der Reaktionslösung. Bei diesen Bedingungen gehen Zinnsalze leicht in diese Komplexe über. Durch anschließende Dehydrierung der Hydroxoverbindungen, ausgelöst durch die solvothermalen Reaktionsbedingungen, werden Zinn(IV)oxid Nanopartikel gebildet. Die

Darstellung der Nanostäbchen aus den Partikeln erfolgt durch ein anisotropes Wachstum entlang der [001]-Fläche der Nanopartikel. Diese Fläche ist begünstigt, da sie die Ebene mit der größten Oberflächenenergie ist. Diese Tatsache wird in der Literatur als der „geringste Energie-Fall“ bezeichnet, da der Kristall den energetisch günstigsten Zustand erreichen will, welches am Einfachsten durch den Abbau von Energie an der Fläche mit der höchsten Oberflächenenergie möglich ist.^[107] Ab Temperaturen von 220-240 °C wird das Kristallwachstum kinetisch kontrolliert. Hierdurch wird das Wachstum an den energiereichen [001]-Flächen der Partikel begünstigt und Nanostäbchen werden vermehrt gebildet. Durch die Veränderung der Reaktionsparameter kann man den Kristallationsprozess steuern. Bei geringeren Temperaturen kommt es zu einer erniedrigten Wachstumsrate und daher zu Mischungen aus Nanostäbchen und -partikeln. Das Verhältnis kann durch eine Veränderung der Reaktionszeit gesteuert werden, da längere Reaktionszeiten bei gleicher Wachstumsrate folglich zu einer vermehrten Bildung von Nanostäbchen führen.^[106]

Da in der in diesem Kapitel beschriebenen Synthesemethode in Lösung die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des Solvens festgelegt ist, konnte dieser Reaktionsparameter nicht modifiziert werden. Die Veränderung der Reaktionszeit machte keinen nennenswerten Unterschied im Verhältnis Partikel zu Stäbchen. Daher ist anzunehmen, dass man sich mit der durch das Lösungsmittel festgelegten Temperatur von 140 °C in einem Bereich befindet, der zwar das anisotrope Wachstum der Nanopartikel zu Nanostäbchen ermöglicht, sich jedoch an der unteren Grenze der Möglichkeit dieses Prozesses befindet.

3.4 Experimentelles

Zinn(IV)oxid Nanopartikel bzw. Stäbchen (Autoklav)

$5.70 \cdot 10^{-3}$ mol (2.02 g) Zinn(IV)acetat bzw. $5.70 \cdot 10^{-3}$ mol (1.35 g) Zinn(II)acetat werden in 20 mL Ethanol aufgenommen. Im Fall von Zinn(IV)acetat entsteht eine Lösung, bei der Verwendung von Zinn(II)acetat löst sich der Feststoff nicht vollständig bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird in einen Autoklaven gegeben und für 24-48 h bei 120-240 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol und Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute [Zinn(IV)acetat als Edukt]: 567-850 mg (66-99%)

Ausbeute [Zinn(II)acetat als Edukt]: 369 mg (43%)

Zinn(IV)oxid Nanopartikel bzw. Stäbchen (säurekatalysiertes Rückflussexperiment)

Es wird zunächst eine Mischung aus 10 mL 2-Methoxyethylether und 10 mL 1-Pentanol erstellt in der 8 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bezogen auf das Zinnedukt (42.8 mg bzw. 64.2 mg) gelöst werden. Dazu gibt man bei Raumtemperatur $2.82 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(IV)acetat bzw. $4.22 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(II)acetat. Im Fall von Zinn(IV)acetat entsteht eine Lösung, bei der Verwendung von Zinn(II)acetat löst sich der Feststoff nicht vollständig bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt 6 h. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute [Zinn(IV)acetat als Edukt]: 438 mg (103%)

Ausbeute [Zinn(II)acetat als Edukt]: 254 mg (40%)

Basenkatalysiertes Rückflussexperiment

Es wird zunächst eine Mischung aus 10 mL 2-Methoxyethylether und 10 mL 1-Pentanol erstellt in der 30 mol% Natriummethylat bezogen auf das Zinnedukt (670 mg) gelöst werden. Dazu gibt man bei Raumtemperatur $2.82 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(IV)acetat. Die Reaktionsmischung wird bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt 5 h. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.41 g

3.5 Literatur

- ⁹² M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, G. Neri, *Prog. Solid State Chem.* **2005**, 33, 59-70.
- ⁹³ M. Rajamathi, R. Seshadri, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 337-345.
- ⁹⁴ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi
- ⁹⁵ Z.-S. Hong, Y. Cao, J.-F. Deng, *Mater. Lett.* **2002**, 52, 34-38.
- ⁹⁶ H. Du, F. Yuan, S. Huang, J. Li, Y. Zhu, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 770-771.
- ⁹⁷ C. Xu, X. Zhao, S. Liu, G. Wang, *Solid State Commun.* **2003**, 125, 301-304.
- ⁹⁸ C. Zheng, Y. Chu, Y. Dong, Y. Zhan, G. Wang, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 2018-2020.
- ⁹⁹ J. Q. Sun, J. S. Wang, X. C. Wu, G. S. Zhang, J. Y. Wei, S. Q. Zhang, H. Li, D. R. Chen, *Cryst. Growth & Design* **2006**, 6, 1584-1587.
- ¹⁰⁰ F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, 1995.
- ¹⁰¹ M. M. Demir, R. Muñoz-Espi, I. Lieberwirth, G. Wegner, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2940-2947.
- ¹⁰² A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, 1977.
- ¹⁰³ B. Terlan, *Masterarbeit*, Koc Universität Istanbul, 2007.
- ¹⁰⁴ J. Zhang, L. Sun, C. Liao, C. Yan, *Chem. Commun.* **2002**, 262-263.
- ¹⁰⁵ S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *J. Crystal Growth* **2006**, 289, 102-106.
- ¹⁰⁶ D.-F. Zhang, L.-D. Sun, G. Xu, C.-H. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4874-4880.
- ¹⁰⁷ J. Q. Hu, Q. Li, N. B. Wong, C. S. Lee, *Chem Mater.* **2002**, 14, 1216.

4 Synthese und Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln

4.1 Modifikation von Nanopartikeln durch die Anlagerung chemischer Zusatzstoffe an die Moleküloberfläche

Die hohe Oberflächenaktivität von Metalloxid Nanopartikeln ist ein Nachteil für die weitere Verwendung des Materials. Metalloxid Nanopartikel sind meist mit Hydroxylgruppen besetzt, welche zum einen Folgereaktionen mit in der Reaktionsmischung vorliegenden Verbindungen eingehen können und zum anderen zu starken Agglomeraten aufgrund ihrer Wechselwirkung untereinander führen. Die gebildeten Agglomerate können mechanisch nur im µm-Maßstab durch Mörsern aufgebrochen werden. Sobald Partikelverbände geringerer Größe vorliegen, ist diese Methode nicht mehr wirksam. Daher muss während der eigentlichen Bildung des gewünschten Metalloxids eine „Schutzschicht“ um die Partikel gebaut werden, die die attraktive Wechselwirkung der Nanopartikel untereinander in eine abstoßende umwandelt. Dieses wird durch die Anlagerung von oberflächenaktiven Substanzen (Surfactants) an die Nanopartikel erreicht. Die Bindung der Surfactants an die Oberfläche der Partikel erfolgt durch funktionelle Einheiten dieser Verbindungen an die Hydroxylgruppen der Metalloxide. Die Wahl des Surfactants ist hierbei entscheidend, da je nach Größe und weiteren funktionellen Gruppen am oberflächenaktiven Stoff, die chemische Reaktivität und die chemischen Eigenschaften der modifizierten Nanopartikel verändert werden.^[108]

Eine weitere entscheidende Rolle - neben dem Entgegenwirken einer Agglomeration - ist die Beeinflussung des Kristallisationsprozess der Nanopartikel durch die Surfactants. Die Anlagerung von

oberflächenmodifizierenden Substanzen an Partikel verringert deren Oberflächenenergie und beeinflusst so das Partikelwachstum. Tendenziell können somit geringere Partikelgrößen und engere Partikelgrößenverteilungen erreicht werden und durch die Menge an Surfactant, die der Reaktion zugeführt wird, kann die Partikelgröße gesteuert werden. Ein weiterer Punkt, der in der Literatur angesprochen wird, ist die höhere Kristallinität der Partikel, d. h. das Surfactant nimmt insofern Einfluss auf den Kristallisationsprozess, dass es zur Bildung „perfekterer“ Kristalle kommt, die weniger Defekte in ihrem Aufbau besitzen.^[108,109,110,111,112]

4.2 Synthese und Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt als Fällungsprodukt der Veresterungsreaktion von Zinn(IV)acetat und einem Alkohol unter dem Zusatz oberflächenaktiver Verbindungen

4.2.1 Darstellung von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid

In diesem Kapitel werden verschiedene Methoden zur Darstellung von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln beschrieben. Die hier verwendeten Synthesemethoden bauen auf der in Kapitel 3 beschriebenen *Solvothermal-Synthese* und der säurekatalysierten Fällungsreaktion in Lösung auf.

4.2.1.1 *Solvothermal-Synthese* von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid

Die erste in dieser Arbeit beschriebene Darstellungsweise oberflächenmodifizierter Zinn(IV)oxid Nanopartikel basiert auf der in Kapitel 3.2 beschriebenen *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol. Die Synthese von oberflächenmodifizierten Metalloxid Nanopartikeln unter solvothermalen Bedingungen ist aus verschiedenen Veröffentlichungen bekannt.^[113,114,115,116,117,118,119] Die Oberflächenmodifizierung, der als jeweiliges Produkt erhaltenen Nanopartikel, ist somit durch die Zugabe eines Surfactants in das Reaktionsgemisch bei der *Solvothermal-Synthese* möglich. In allen hier zitierten Veröffentlichungen werden zwei Eigenschaften der Surfactants hervorgehoben: a) sie beeinflussen das Kristallwachstum und b) sie verhindern eine Agglomeration der Partikel. Z. B. synthetisierten Ye *et al.* Kobalt(II)oxid Nanopartikel durch eine *Solvothermal-Synthese* mit Polyethylenglycol (PEG) als oberflächenaktiven Zusatz.^[119] Die dargestellten Partikel weisen eine Größe von

170 nm auf. Wenn eine vergleichbare Synthese ohne den Zusatz von PEG durchgeführt wird, sind die Kobalt(II)oxid Nanopartikel 400 nm groß und agglomeriert.

Bei der hier durchgeführten Synthese wurde eine Reaktionsmischung aus Zinn(IV)acetat bzw. Zinn(II)acetat in Ethanol und TIRON[®] in basischer Lösung erstellt. Bei der Verbindung TIRON[®] handelt es sich um ein 4,6-disulfoniertes Brenzcatechin (Abbildung 77).

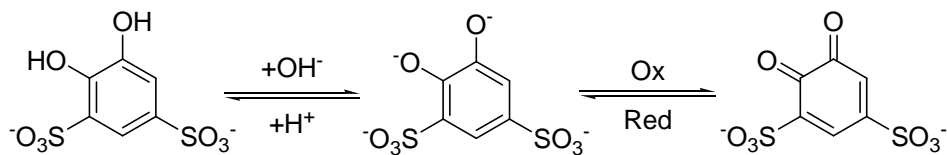


Abbildung 77: Die oberflächenmodifizierende Verbindung TIRON[®] und ihre verschiedenen Strukturen.^[120]

Eingesetzt wurden 10wt% TIRON[®] bezogen auf eine hundertprozentige Ausbeute an Zinn(IV)oxid, da dieser Wert laut Literatur eine vollständige Besetzung der Nanopartikeloberfläche bewirkt.^[120] Der pH-Wert der basischen TIRON[®]-Lösung wurde mit ammoniakalischer Lösung auf pH = 9 eingestellt. Bei diesem pH-Wert liegt die TIRON[®] in der deprotonierten Enol- (unter reduktiven Bedingungen) bzw. der *ortho*-Chinonform (unter oxidativen Bedingungen) vor. Die deprotonierte Enolform bindet durch die Ausbildung von Sauerstoffbrücken an die Oberfläche der Nanopartikel (Abbildung 78).

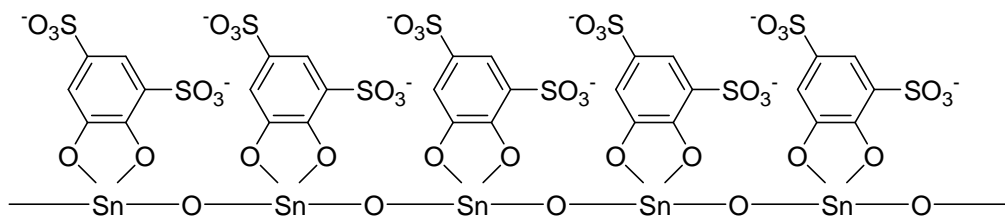


Abbildung 78: Schematische Darstellung der Anlagerung der deprotonierten Enolform von TIRON[®] an die Oberfläche von Zinn(IV)oxid.^[120]

Die Reaktionstemperatur der *Solvothermal-Synthese* lag bei 150 °C und die Reaktionsdauer bei 24 h. Mit der Ausnahme, dass der Feststoff ebenfalls mit Wasser gewaschen wurde, führte man die Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes analog der zusatzfreien Synthese (Kapitel 3.2) durch. Die Ausbeute an oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid beim Einsatz von Zinn(IV)acetat lag bei 42% und unter Verwendung von Zinn(II)acetat bei 39%.

TIRON[®] ist aus der Literatur für die Oberflächenmodifikation von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln bekannt.^[120,121,122,123] In der zitierten Literatur wird die Einflussnahme des Surfactants auf die Partikelgröße und damit den Kristallisationsprozess deutlich gemacht. TIRON[®] bindet zum einen an die Oberfläche der Zinn(IV)oxid Nanopartikel und zum anderen bewirken die nach außen stehenden Sulfonsäuregruppen eine elektrostatische Abstoßung, die eine Agglomeration der Partikel verhindert. Aufgrund der polaren Sulfonsäuregruppen von TIRON[®] ist die Dispersion von oberflächenmodifizierten Partikeln in polaren Medien möglich. Auf einen Vergleich der selber oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel mit den in der Literatur beschriebenen wird im nächsten Kapitel 4.2.2 eingegangen.

In einer weiteren *Solvothermal-Synthese* von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid wurde Zinn(IV)acetat als Edukt und *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant benutzt. Die Reaktionsdurchführung ist analog der oben beschriebenen mit TIRON[®] als oberflächenmodifizierende Substanz. Die Reaktionsausbeute lag bei 63%. Die Anlagerung der *tert*-Butylphosphonsäure Moleküle erfolgt ebenfalls wie die des TIRON[®] über Sauerstoffbrücken an die Oberfläche der Nanopartikel (Abbildung 79).

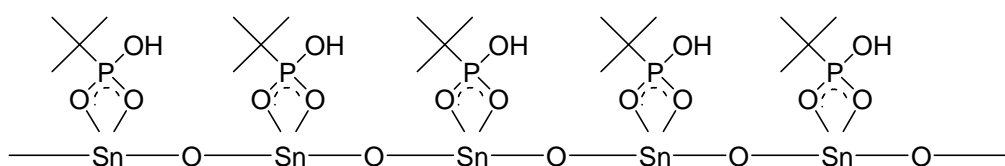


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Anlagerung von *tert*-Butylphosphonsäure an die Oberfläche von Zinn(IV)oxid.

tert-Butylphosphonsäure wurde im eigenen Arbeitskreis zur Modifikation von Zinkoxid Nanopartikeln von *Dr. Mustafa Demir* mit Erfolg verwendet.^[124] Die Wahl dieses Surfactants erfolgte aufgrund der Hydrophobisierung der Nanopartikel durch die Oberflächenbesetzung mit *tert*-Butylphosphonsäure Molekülen. Im Gegensatz zur Verwendung von TIRON[®], bei der polare Gruppen nach außen gerichtet vorliegen, stehen im Fall von *tert*-Butylphosphonsäure Alkylgruppen nach außen. Diese stoßen sich gegenseitig ab und verhindern dadurch die Agglomeration der Nanopartikel und weiterhin besitzen sie einen hydrophoben Charakter, der eine Dispersion der modifizierten Partikel in unpolaren Medien ermöglichen sollte.

4.2.1.2 Darstellung von oberflächenmodifiziertem Zinn(IV)oxid durch eine Fällungsreaktion in Lösung

Eine weitere im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Darstellung von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln basiert auf der säurekatalysierten Fällungsreaktion in Lösung, die in Kapitel 3.3 beschrieben wird. Die verwendeten Surfactants waren TIRON[®], *tert*-Butylphosphonsäure und 1-Octylphosphonsäure.

Bei der Benutzung von TIRON[®] als Surfactant wurde zunächst eine Reaktionsmischung aus Zinn(IV)acetat bzw. Zinn(II)acetat in 1-Pentanol/2-Methoxyethylether und 10wt% (bezogen auf eine hundertprozentige Ausbeute von Zinn(IV)oxid) TIRON[®] in basischer Lösung erstellt. Als Säurekatalysator wurde wie bei der surfactantfreien Darstellung *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat verwendet. Die Reaktionstemperatur der Synthese lag bei 140 °C und die Reaktionsdauer bei 6 h. Mit der Ausnahme, dass der Feststoff ebenfalls mit Wasser gewaschen wurde, führte man die Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes analog der zusatzfreien Synthese durch. Die Ausbeute an ausgefallenem Feststoff beim Einsatz von Zinn(IV)acetat lag bei 87% und von Zinn(II)acetat bei 41%. Auf die

Eigenschaften von TIRON[®] als oberflächenaktives Reagenz wird in Kapitel 4.2.1.1 näher eingegangen.

Aufgrund der guten Ergebnisse der Oberflächenmodifikation von Zinkoxid Nanopartikeln mit Phosphonsäurederivaten über eine säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinkacetat in 1-Pentanol - dargestellt im Rahmen der Arbeit von *Dr. Mustafa Demir* aus dem eigenen Arbeitskreis - wurden ebenfalls *tert*-Butylphosphonsäure und 1-Octylphosphonsäure als weitere Surfactants bei der Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln verwendet.^[124] Es wurde zunächst eine Reaktionsmischung aus Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol/2-Methoxyethylether erstellt. Als Säurekatalysator verwendete man, wie bei der surfactantfreien Darstellung, *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat. Die Reaktionslösung wurde auf 140 °C erhitzt. Die Zugabe von 10wt% (bezogen auf eine hundertprozentige Ausbeute von Zinn(IV)oxid) *tert*-Butylphosphonsäure bzw. 1-Octylphosphonsäure, ebenfalls gelöst in einem Gemisch aus 1-Pentanol und 2-Methoxyethylether, erfolgte nach verschiedenen Zeiten, da man den optimalen Zugabepunkt des Surfactants ermitteln wollte. An diesem Zeitpunkt sollten schon Kristalle gebildet worden sein und durch die Zugabe des Surfactants in die Reaktionslösung wollte man zum einen das Kristallwachstum gezielt beeinflussen und zum anderen die gebildeten Partikel an ihrer Oberfläche modifizieren, um einer Agglomeration vorzubeugen. Die Aufarbeitung des festen Reaktionsproduktes führte man analog der zusatzfreien Synthese durch. Die Ausbeute an ausgefallenem Feststoff lag zwischen 105 und 160%.^[125] Dies bedeutet, dass neben Zinn(IV)oxid weitere Reaktionsprodukte gebildet wurden (Kapitel 3.3). Auf die Eigenschaften von Phosphonsäurederivaten als oberflächenaktives Reagenz wird in Kapitel 4.2.1.1 näher eingegangen.

Beispiele aus der Literatur - neben der oben erwähnten Arbeit von *Demir et al.* - über die Darstellung von Metalloxid Nanopartikeln in surfactanthaltigen Reaktionslösungen sind Arbeiten von *Hyeon et al.* und *Cozzoli et al.*^[124,126,127] In beiden zitierten Arbeiten erhielt man monodisperse Metalloxid Nanopartikel

(Eisen(III)oxid bzw. Zinkoxid) mit der Verwendung von Laurinsäure bzw. einem Surfactantgemisch aus Hexadecylamin und Ölsäure als oberflächenmodifizierende Substanzen. Jedoch wurde das Surfactant schon zu Anfang der Reaktion vorgelegt und nicht wie in dieser Arbeit erst nach dem Beginn des Kristallisationsprozesses des Metalloxids.

Die dritte im Rahmen dieser Arbeit benutzte Methode zur Oberflächenmodifikation von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln ist die nachträgliche Anlagerung von Phosphonsäurederivaten als Surfactant an zuvor erstellte Partikel. Hierbei wurde der erhaltene Feststoff durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion (Kapitel 3.3) als Precursor benutzt, der bei 800 °C pyrolysiert wurde. Die Oberflächenmodifikation erfolgte im Anschluss an die Pyrolyse in ethanolischer Lösung durch einfaches Mischen des Surfactants und des durch die Pyrolyse erhaltene Zinn(IV)oxids.^[125]

4.2.2 Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel und Diskussion der Ergebnisse

Die durch verschiedene Synthesemethoden dargestellten oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel wurden durch eine Reihe von Analysetechniken charakterisiert. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte festgestellt werden, welche kristallinen Produkte gebildet wurden. Weiterhin kann unter Verwendung der *Scherrer-Formel* (Kapitel 1.5.3) die mittlere Partikelgröße anhand der Halbwertsbreite eines Reflexes eines Diffraktogramms in einer idealen Annäherung berechnet werden. Eine weitere Methode die Partikelgröße und vor allem die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen ist die dynamische Lichtstreuung. Um die Partikelmorphologie und die Zusammensetzung einer Probe näher zu veranschaulichen, wurden transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die speziellen Anwendungen EDX (Electron Dispersive X-Ray Analysis) und STEM

(Scanning Transmission Electron Microscopy) geben einen Aufschluss über die Anlagerung der oberflächenaktiven Substanzen. Mit einer thermogravimetrisch-massenspektroskopischen Analyse (TGA-MS) und Infrarot- bzw. Ultraviolett-spektroskopie (IR bzw. UV) wurde ebenfalls die Oberflächenmodifikation der Nanopartikel bewiesen. Im Falle der TGA-MS können Zerfallsprodukte der Surfactants detektiert werden und die generelle Massenabnahme als Folge der Thermolyse der oberflächenmodifizierten Partikel gilt als Hinweis auf die Anlagerung von organischen Molekülen auf der Oberfläche des Metalloxids. Die IR- bzw. UV-Spektroskopie zeigt markante Absorptionsbanden der Surfactants und dient deshalb als Hinweis für die Oberflächenmodifikation der Nanopartikel.

4.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie sind in Kapitel 1.5.3 beschrieben. Abbildung 80 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der festen Reaktionsprodukte aus zum einen der *Solvothermal-Synthese* (links) und zum anderen der säurekatalysierten Fällungsreaktion in Lösung (rechts) von Zinn(IV)acetat in alkoholischer Lösung unter dem Zusatz von TIRON[®] als Surfactant.

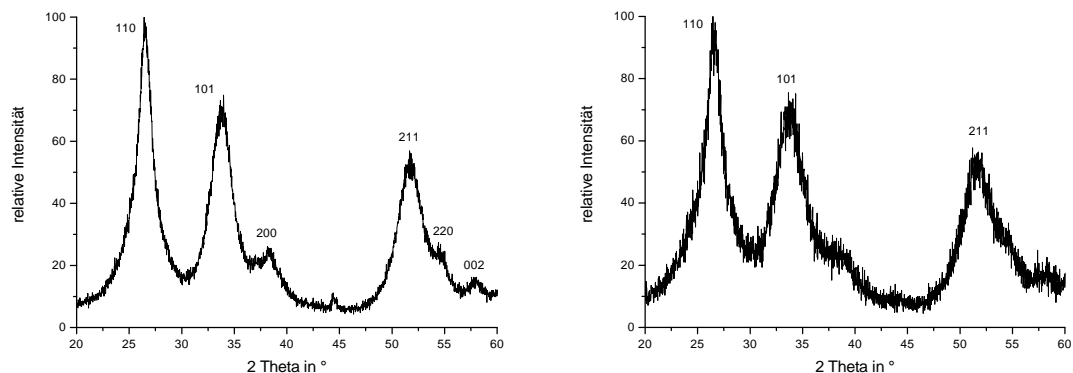


Abbildung 80: Links: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* (150 °C, 24 h) von Zinn(IV)acetat in Ethanol und dem Zusatz von TIRON® als Surfactant. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes dargestellt durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion (140 °C, 6 h) von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol und dem Zusatz von TIRON® als Surfactant. Als einziges kristallines Produkt kann in beiden Fällen Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) festgestellt werden.

Die Indizierung der Reflexe weist eindeutig auf Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) als einziges kristallines Reaktionsprodukt hin. Die mittlere Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite des [110]-Reflexes) beträgt 4.44 nm bei der *Solvothermal-Synthese* und 3.92 nm bei der säurekatalysierten Fällungsreaktion. Im Vergleich zu den surfactantfreien Synthesen (Kapitel 3) sind diese Werte größer (1.36 nm bzw. 2.32 nm). Dies kann zwei Gründe haben: a) die Partikelgröße des kristallinen Reaktionsproduktes ist durch den Einfluss des Surfactants während der Synthese gestiegen oder b) das Surfactant beeinflusst den Kristallisationsprozess insoweit, dass es zu Kristallen mit einer geringeren Defektbehaftung kommt. In Kapitel 4.1 wurde dargestellt, dass oberflächenmodifizierende Substanzen Einfluss auf den Kristallisationsprozess von Nanopartikel haben. Durch die Anlagerung an der Oberfläche der Partikel bauen sie deren Oberflächenenergie ab und verlangsamen oder unterbinden das Kristallwachstum. Des Weiteren beeinflusst das Surfactant den Kristallisationsprozess insoweit, dass die synthetisierten Partikel weniger Defekte im Kristallaufbau besitzen. Die Abnahme des Wertes für die mittlere

Partikelgröße berechnet mit der *Scherrer-Formel* bei der Verwendung von TIRON[®] als Surfactant ist verbunden mit der geringeren Halbwertsbreite des für die Berechnung verwendeten [110]-Reflexes. In Kapitel 1.5.3 wird veranschaulicht, dass dies durch weniger Defekte im kristallinen Aufbau der Nanopartikel erfolgen kann, welches somit bei der Benutzung von TIRON[®] als Surfactant anzunehmen ist.

Bei der Verwendung von Zinn(II)acetat als Edukt, der hier beschriebenen *Solvothermal-Synthese* und säurekatalysierten Fällungsreaktion, wird der Einfluss von TIRON[®] auf den Kristallisationsprozess von Zinn(IV)oxid noch deutlicher. Als kristalline Reaktionsprodukte können bei beiden Darstellungsmethoden sowohl Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) als auch Zinn(II)oxid (JCPDS 6-395) anhand der Reflexe im Diffraktogramm identifiziert werden (Abbildung 81).

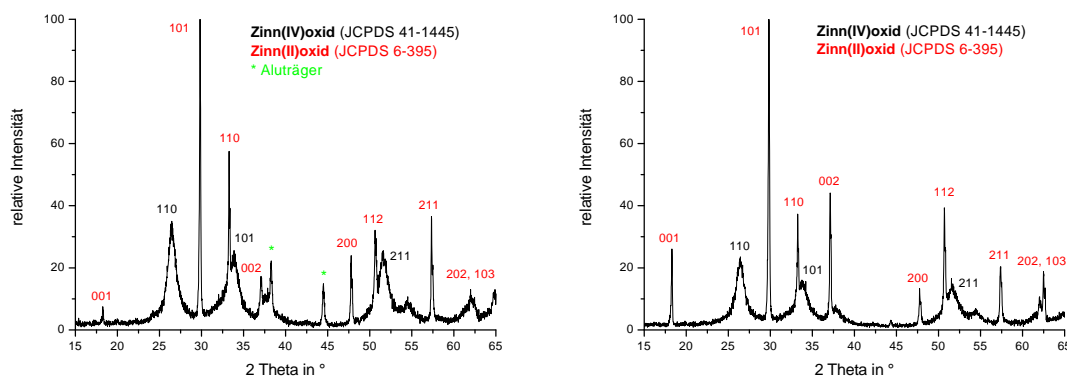


Abbildung 81: Links: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* (150 °C, 24 h) von Zinn(II)acetat in Ethanol und dem Zusatz von TIRON[®] als Surfactant. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes dargestellt durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion (140 °C, 6 h) von Zinn(II)acetat in 1-Pentanol und dem Zusatz von TIRON[®] als Surfactant. Als kristalline Produkte können in beiden Fällen Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) und Zinn(II)oxid (JCPDS 6-395) festgestellt werden.

Bei der analogen *Solvothermal-Synthese* ohne Surfactant (Kapitel 3.2) konnten keine deutlichen Reflexe von Zinn(II)oxid im Diffraktogramm festgestellt werden, im Diffraktogramm des Reaktionsproduktes der

säurekatalysierten Fällungsreaktion (Kapitel 3.3) erscheinen ausschließlich Reflexe von Zinn(IV)oxid. Dies beweist die Einflussnahme des Surfactants auf den Kristallisationsprozess von Zinn(IV)oxid. Durch die Anlagerung von TIRON[®] an der Oberfläche der gebildeten Keime wird der Kristallisationsprozess verlangsamt. Die Oxidation von Zinn(II)oxid zu Zinn(IV)oxid tritt in der zusatzhaltigen Synthese später ein als in der zusatzfreien.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie der Synthesen mit den Phosphonsäurederivaten *tert*-Butylphosphonsäure und 1-Octylphosphonsäure dargestellt und diskutiert.^[125] Abbildung 82 (links) zeigt das Diffraktogramm des festen Reaktionsproduktes der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol und *tert*-Butylphosphonsäure als Zusatzstoff. Die Reaktionszeit beträgt 24 h und die Reaktionstemperatur 150 °C. Die Indizierung der Reflexe weist eindeutig auf Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) als einziges kristallines Material hin. In Abbildung 82 (rechts) wird das Diffraktogramm der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol und *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz. Die Reaktionszeit beträgt 2 h und die Reaktionstemperatur 140 °C. Die Indizierung der Reflexe weist auch hier auf Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) als einziges kristallines Material hin.

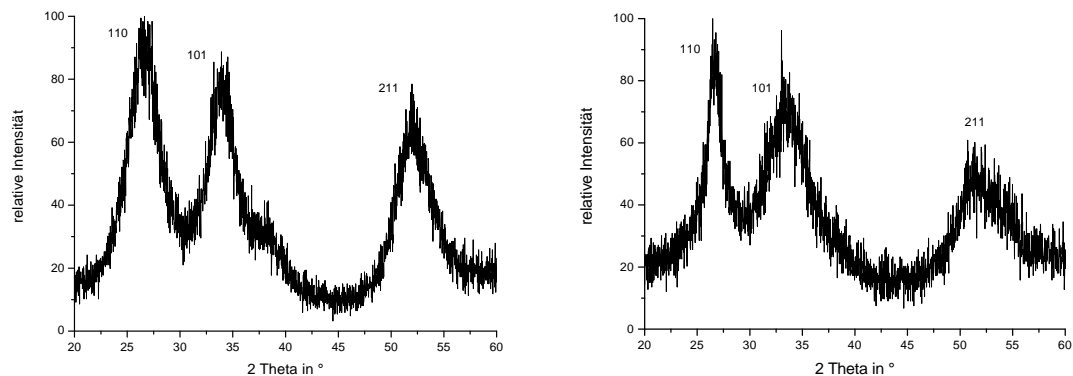


Abbildung 82: Links: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* (150 °C, 24 h) von Zinn(IV)acetat in Ethanol und dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes dargestellt durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion (140 °C, 2 h) von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol und dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant. Als einziges kristallines Produkt kann in beiden Fällen Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) festgestellt werden.

Die Berechnung der mittleren Partikelgröße mit der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite der [110]-Reflexe) beträgt 2.12 nm bei der *Solvothermal-Synthese* und 4.70 nm bei der säurekatalysierten Fällungsreaktion. Im Vergleich zu den Synthesemethoden ohne oberflächenaktive Substanz liegen diese Werte wieder höher und geben einen Hinweis auf die Einflussnahme des Surfactants auf den Kristallisationsprozess von Zinn(IV)oxid. Wie im Fall des TIRON® ist auch bei Phosphonsäurederivaten als Surfactant eher von einem weniger defektbehafteten Aufbau des Kristallgitters von Zinn(IV)oxid auszugehen als Grund für die geringere Halbwertsbreite des [110]-Reflexes.

Die dritte in Kapitel 4 beschriebene Synthesemethode zur Oberflächenmodifizierung der synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel ist die Anlagerung von 1-Octylphosphonsäure durch einfaches Mischen einer partikelhaltigen und einer surfactanthaltigen ethanolischen Lösung.^[125]

Abbildung 83 zeigt das Pulverdiffraktogramm der Nanopartikel erhalten durch die Pyrolyse (800 °C, 15 h, Stickstoffstrom) des erhaltenen Feststoffes nach der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol.

Die Reflexe in Abbildung 83 weisen eindeutig auf Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) als einziges kristallines Produkt hin.

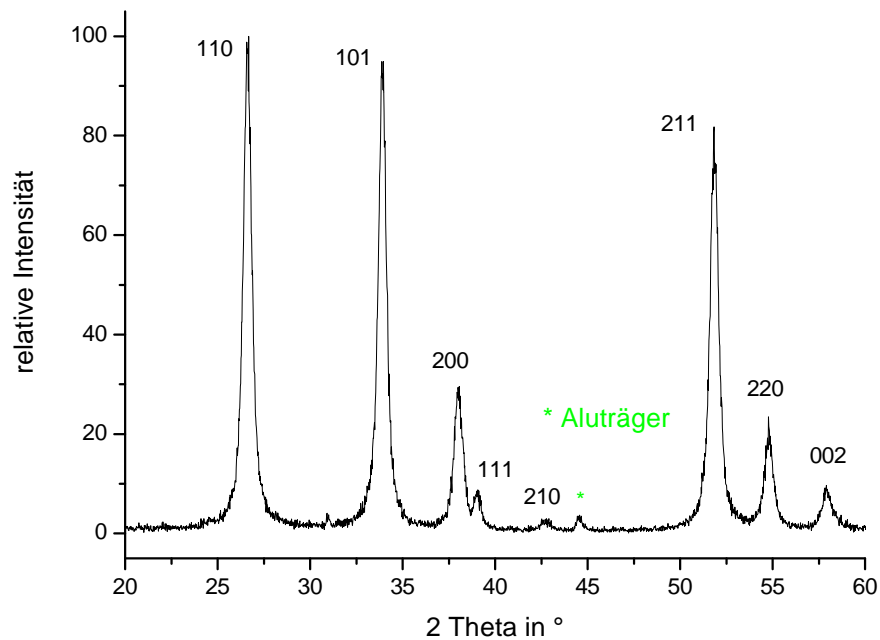


Abbildung 83: Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes nach der Pyrolyse (800 °C, 15 h, Stickstoffstrom) der Reaktionsprodukte der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol. Als einziges kristallines Produkt kann Zinn(IV)oxid (JCPDS 41-1445) festgestellt werden.

Die Berechnung der mittleren Partikelgröße mit der *Scherrer-Formel* (Halbwertsbreite der [110]-Reflexe) beträgt 13.7 nm. Die berechnete mittlere Partikelgröße nach der säurekatalysierten Fällungsreaktion betrug 2.32 nm. Durch die Pyrolyse steigt die Partikelgröße aufgrund der *Ostwald Reifung* (Kapitel 1.3.3).

4.2.2.2 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie (TGA-MS)

Durch die Anlagerung von oberflächenmodifizierenden Substanzen an Metalloxid Nanopartikel kommt es infolge der Thermolyse zu einem Massenverlust, da Surfactants bei niedrigen Temperaturen thermisch zerfallen und nur das Metalloxid zurückbleibt. Mit Hilfe des analytisch bestimmten Massenverlustes und der über andere Analysemethoden bestimmten mittleren Partikelgröße kann der Besetzungsgrad der Nanopartikel berechnet werden.

Abbildung 84 zeigt die Ergebnisse der TGA-MS der festen Reaktionsprodukte der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) und der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 6 h) jeweils unter dem Zusatz von TIRON® als Surfactant.

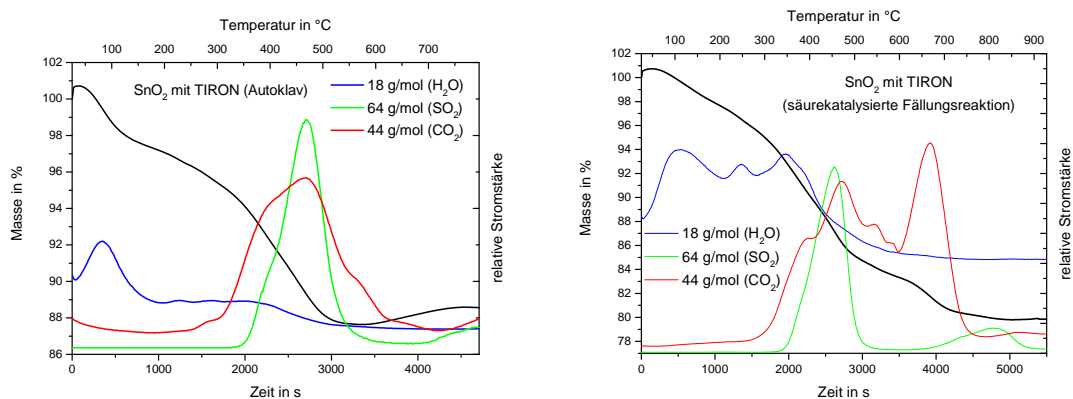


Abbildung 84: Links: TGA-MS des festen Reaktionsproduktes der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) mit dem Zusatz von TIRON® als Surfactant. Rechts: TGA-MS des festen Reaktionsproduktes der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 6 h) mit dem Zusatz von TIRON® als Surfactant. In beiden Fällen wurden die Massen 18 (H₂O), 44 (CO₂) und 64 (SO₂) g/mol detektiert.

Der thermische Zerfall des festen Reaktionsproduktes der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) unter dem Zusatz von TIRON® beginnt bei 50 °C mit dem Verlust von Wasser. Bis zu einer

Temperatur von 230 °C können keine weiteren Zerfallsprodukte detektiert werden und der Massenverlust des Analyten beträgt 3%. Ab einer Temperatur von 230 °C beginnt der thermische Zerfall von TIRON[®]. Charakteristische Zerfallsprodukte sind CO₂ und vor allem SO₂, das aufgrund der SO₃⁻-Substituenten bei der thermischen Zersetzung entsteht. Ab einer Temperatur von 650 °C wird eine konstante Masse erhalten, die auf die Zersetzung des vollständigen Anteils an Surfactant hinweist. Der gesamte Massenverlust beträgt 12%. Eingesetzt wurden 10wt% TIRON[®] bezogen auf die Masse an Zinn(IV)oxid. Wenn man das angelagerte Wasser von den 12% des gesamten Massenverlustes abzieht, kommt man zu einem tatsächlichen Massenverlust von 9%, der auf die thermische Zersetzung von TIRON[®] zurückzuführen ist. Der Besetzungsgrad der Partikel kann aufgrund der Kenntnis des Massenverlustes und der bekannten Partikelgröße berechnet werden. Die mittlere Partikelgröße wurde mittels dynamische Lichtstreuung (Kapitel 4.2.2.5, DLS) bestimmt. Die Berechnung des Besetzungsgrades der Zinn(IV)oxid Nanopartikel ergibt $2.75 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Das Ergebnis der TGA-MS des festen Reaktionsproduktes der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol unter dem Zusatz von TIRON[®] als oberflächenmodifizierendes Reagenz ist wesentlich schwieriger zu interpretieren, da neben dem kristallinen Zinn(IV)oxid weitere Reaktionsprodukte entstanden sind. Der thermische Zerfall beginnt bei 50 °C mit dem Verlust von Wasser. Bei 260 °C beginnt der thermische Zerfall der angelagerten TIRON[®]-Moleküle, der durch das charakteristische Zerfallsprodukt SO₂ festgestellt werden kann. Dass sich mehr Reaktionsprodukte als oberflächenmodifiziertes Zinn(IV)oxid gebildet haben, zeigen weitere Zerfallsprozesse des Analyten bei denen zum einen Wasser und zum anderen CO₂ freigesetzt wird. Der gesamte Massenverlust aufgrund der Thermolyse des Analyten beträgt 21%. Betrachtet man den Bereich in dem SO₂ als Zerfallsprodukt von TIRON[®] zu erkennen ist, so beträgt der Massenverlust

hier 10%, das exakt der eingesetzten Menge an TIRON[®] im Bezug auf die zu erwartende Ausbeute an Zinn(IV)oxid entspricht. Der Besetzungsgrad der Zinn(IV)oxid Nanopartikel, berechnet aus der mittleren Partikelgröße (anhand Ergebnissen der Röntgendaten und Auswertung der TEM-Bilder) und der thermogravimetrischen Analyse der modifizierten Partikel, ergibt einen Wert von $1.56 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Abbildung 85 zeigt die Ergebnisse der TGA-MS der festen Reaktionsprodukte der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) und der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 6 h) jeweils unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant.

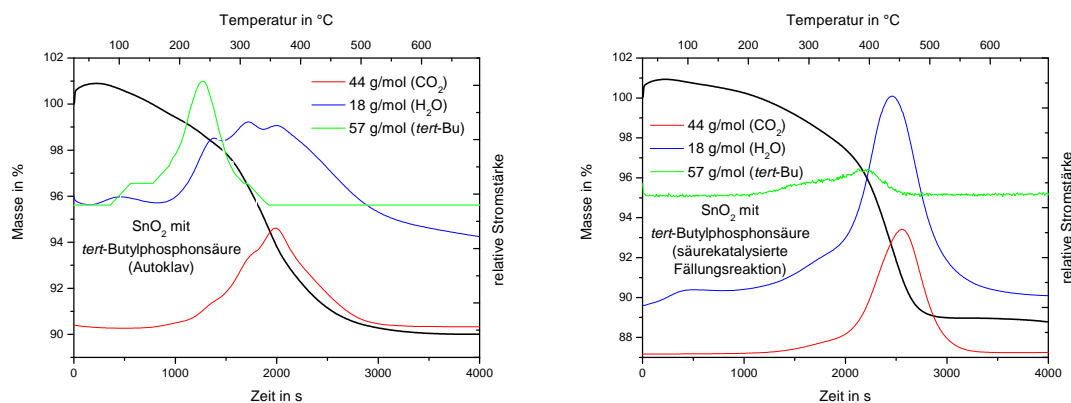


Abbildung 85: Links: TGA-MS des festen Reaktionsproduktes der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) mit dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant. Rechts: TGA-MS des festen Reaktionsproduktes der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 6 h) mit dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant. In beiden Fällen wurden die Massen 18 (H_2O), 44 (CO_2) und 57 g/mol (*tert*-Bu) detektiert.

Der thermische Zerfall des festen Reaktionsproduktes der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure beginnt bei 80 °C mit dem Verlust von Wasser. Ab einer Temperatur von 150 °C beginnt der thermische Zerfall von

tert-Butylphosphonsäure. Ein charakteristisches Zerfallsprodukt ist die *tert*-Butylgruppe der Phosphonsäure. Ab einer Temperatur von 610 °C wird eine konstante Masse erhalten, die auf die vollständige Zersetzung des Surfactants hinweist. Der gesamte Massenverlust beträgt 10%, jedoch können nur 4.5% anhand der ausgewerteten Daten *tert*-Butylphosphonsäure zugeordnet werden. Man muss somit davon ausgehen, dass auch bei der *Solvothermal-Synthese* mit *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz neben dem kristallinen Zinn(IV)oxid Nebenprodukte entstehen. Der Besetzungsgrad der Zinn(IV)oxid Nanopartikel, berechnet aus der mittleren Partikelgröße (anhand Ergebnissen der Röntgendaten und Auswertung der TEM-Bilder) und der thermogravimetrischen Analyse der modifizierten Partikel, ergibt einen Wert von $9.24 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Der thermische Zerfall des festen Reaktionsproduktes der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 4 h) unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure beginnt bei 200 °C. Ab einer Temperatur von 520 °C wird eine konstante Masse erhalten, die auf die vollständige Zersetzung des Surfactants hinweist. Der gesamte Massenverlust beträgt 11%, jedoch kann hier nur 1% anhand der ausgewerteten Daten *tert*-Butylphosphonsäure zugeordnet werden. Der restliche Massenverlust kommt durch die thermische Zersetzung der Nebenprodukte der Reaktion zustande. Der Besetzungsgrad der Zinn(IV)oxid Nanopartikel, berechnet aus der mittleren Partikelgröße (anhand Ergebnissen der Röntgendaten und Auswertung der TEM-Bilder) und der thermogravimetrischen Analyse der modifizierten Partikel, ergibt einen Wert von $2.63 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

4.2.2.3 Infrarot- und Ultraviolett-spektroskopie (IR, UV)

Durch eine infrarot- bzw. ultraviolett-spektroskopische Analyse (IR, UV) können typische Valenz- bzw. Absorptionsbanden von oberflächenaktiven

Substanzen ermittelt und deren Anlagerung bewiesen werden. Die theoretischen Grundlagen zu den spektroskopischen Methoden sind in Kapitel 1.5.2 zusammengefasst.

Als Beispiel für die Anlagerung von TIRON® an Zinn(IV)oxid Nanopartikel wurde eine IR- und UV-spektroskopische Analyse der Partikel synthetisiert durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol unter dem Zusatz von TIRON® durchgeführt (Abbildung 86).

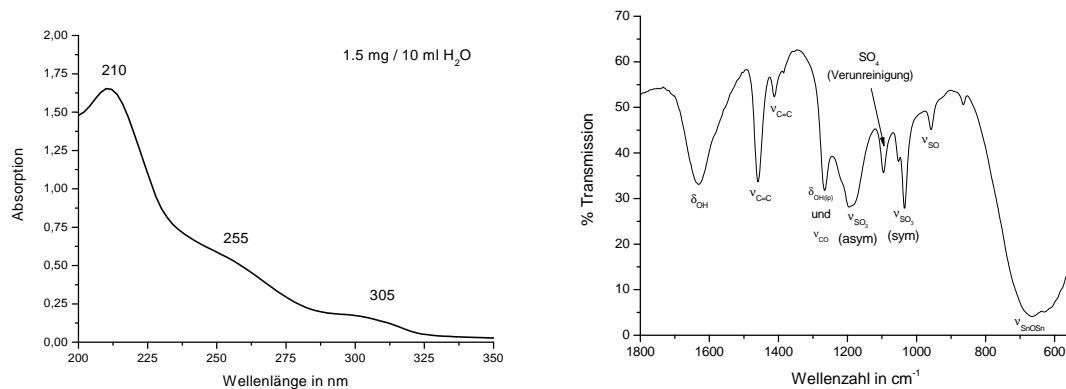


Abbildung 86: UV- (links) und IR-Spektrum (rechts) von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) unter dem Zusatz von TIRON®.

Das UV-Spektrum in Abbildung 86 (links) zeigt Absorptionsbanden bei 210, 255 und 305 nm auf. Dies steht im Einklang mit Literaturwerten für TIRON®, die bei 220, 260 und 308 nm im neutralen pH-Bereich (pH = 7-8) liegen.^[128]

Das IR-Spektrum in Abbildung 86 (rechts) zeigt alle für TIRON® typischen Valenzbanden neben der charakteristischen Streckschwingung (ν_{SnOSn}) für Zinn(IV)oxid bei 665 cm⁻¹ auf. In Tabelle 17 werden diese zusammengefasst.

Tabelle 17: Vergleich der Wellenzahlen der charakteristischen Banden für TIRON® der oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel mit Literaturwerten.

Molekülschwingung	Wellenzahl in cm^{-1}	Wellenzahl in cm^{-1} (Literaturwert) ^[122]
δ_{OH}	1631	1639
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1460, 1412	1459, 1426
$\delta_{\text{OH(ip)}}, \nu_{\text{CO}}$	1267	1264
$\nu_{\text{SO}_3^-}$ (asym)	1196	1185
$\nu_{\text{SO}_3^-}$ (sym)	1036	1034
ν_{SO}	958	940
ν_{SnOSn}	665	663

Typisch für mit TIRON® oberflächenmodifizierte Zinn(IV)oxid Nanopartikel ist der Zusammenfall der Banden der Deformationsschwingung $\delta_{\text{OH(ip)}}$ und der Valenzschwingung ν_{CO} zu einer Bande. Dies weist auf einen Fixierungsprozess der Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen von TIRON® hin, ausgelöst durch die Bindung an der Oberfläche der Zinn(IV)oxid Nanopartikel.^[122]

Mittels IR-Spektroskopie kann auch die Anlagerung von Phosphonsäurederivaten an die synthetisierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel bewiesen werden. Als Beispiel hierfür wird in Abbildung 87 das IR-Spektrum des festen Reaktionsproduktes der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) mit dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz gezeigt.

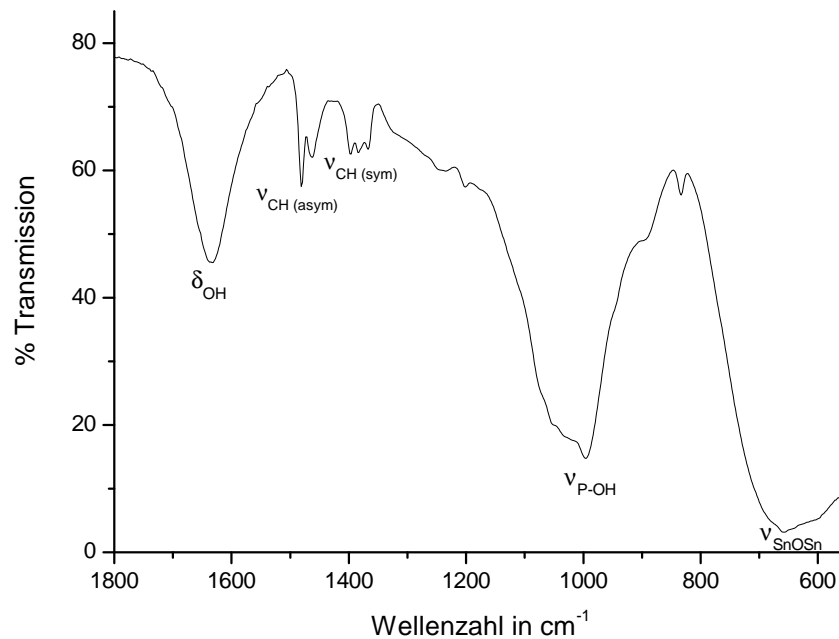


Abbildung 87: IR-Spektrum von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure.^[125]

Charakteristische Banden von *tert*-Butylphosphonsäure sind die der asymmetrischen ($v_{\text{CH}(\text{asym})}$) und symmetrischen Streckschwingung ($v_{\text{CH}(\text{sym})}$) der *tert*-Butylgruppe. Im IR-Spektrum der hier dargestellten Partikel können diese Valenzbanden bei 1481, 1462 ($v_{\text{CH}(\text{asym})}$), 1396, 1384 und 1367 cm^{-1} ($v_{\text{CH}(\text{sym})}$) gefunden werden. *Cozzoli et al.* stellte mit *tert*-Butylphosphonsäure modifizierte Zinkoxid Nanopartikel dar.^[129] Die dort erhaltenen Werte stimmen mit den selber hier beschriebenen überein. Ein weiterer typischer Aspekt der Anlagerung von *tert*-Butylphosphonsäure an Metalloxid Nanopartikel ist die Nichtpräsenz der Bande der ($\text{P}=\text{O}$)-Streckschwingung. Wie in Abbildung 79 dargestellt, ist durch die Bindung der Phosphonsäuregruppe an die Oberfläche der Nanopartikel keine Valenzschwingung dieser Art zu erwarten. Hingegen tritt bei 925 cm^{-1} die Valenzbande der Streckschwingung der ($\text{P}-\text{OH}$)-Bindung auf. Diese kann in Abbildung 87 als sehr breite Bande bei 997 cm^{-1} gefunden werden.

4.2.2.4 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie (TEM, SEM, EDX, STEM)

Durch die Analyse der Röntgendaten konnte Zinn(IV)oxid als einziges kristallines Reaktionsprodukt der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol und der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol, jeweils unter dem Zusatz von oberflächenmodifizierenden Substanzen, bewiesen werden. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zinn(IV)oxid Nanopartikel dienen zum einen der Veranschaulichung der Morphologie des Materials und zum anderen kann man Rückschlüsse auf Kristallinität und Größe der Partikel ziehen. Des Weiteren kann durch die Anwendung von EDX (Electron Dispersive X-Ray Analysis) verbunden mit STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) die Anlagerung von TIRON[®] - als Beispiel eines Surfactants - an die Oberfläche der Nanopartikel veranschaulicht und bewiesen werden.

Abbildung 88 zeigt TEM-Aufnahmen der erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel nach der *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) unter dem Zusatz von TIRON[®] als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

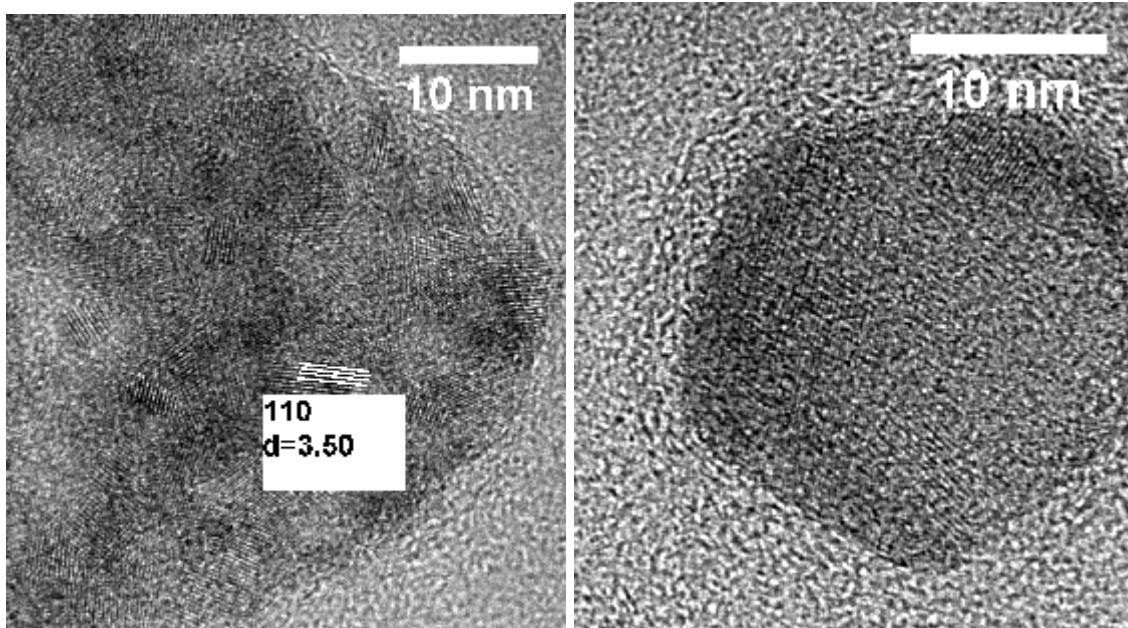


Abbildung 88: TEM-Aufnahmen von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln synthetisiert durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol bei 150 °C und einer Reaktionszeit von 24 h unter dem Zusatz von TIRON® als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

Abbildung 88 zeigt, dass die Partikelgröße der Zinn(IV)oxid Nanopartikel sich zwischen 5 und 30 nm bewegt. Ein interessantes Detail bei der Darstellung des Nanopartikels im rechten TEM-Bild aus Abbildung 88 ist eine Aura, die man am Rand des Partikels erkennen kann. Da TIRON® als Surfactant verwendet wurde, ist anzunehmen, dass es sich hierbei um eine Schicht der angelagerten oberflächenmodifizierenden Moleküle handelt. Um diese Behauptung zu beweisen, wurde die spezielle Analysemethode STEM an dieser Probe verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 89 dargestellt.

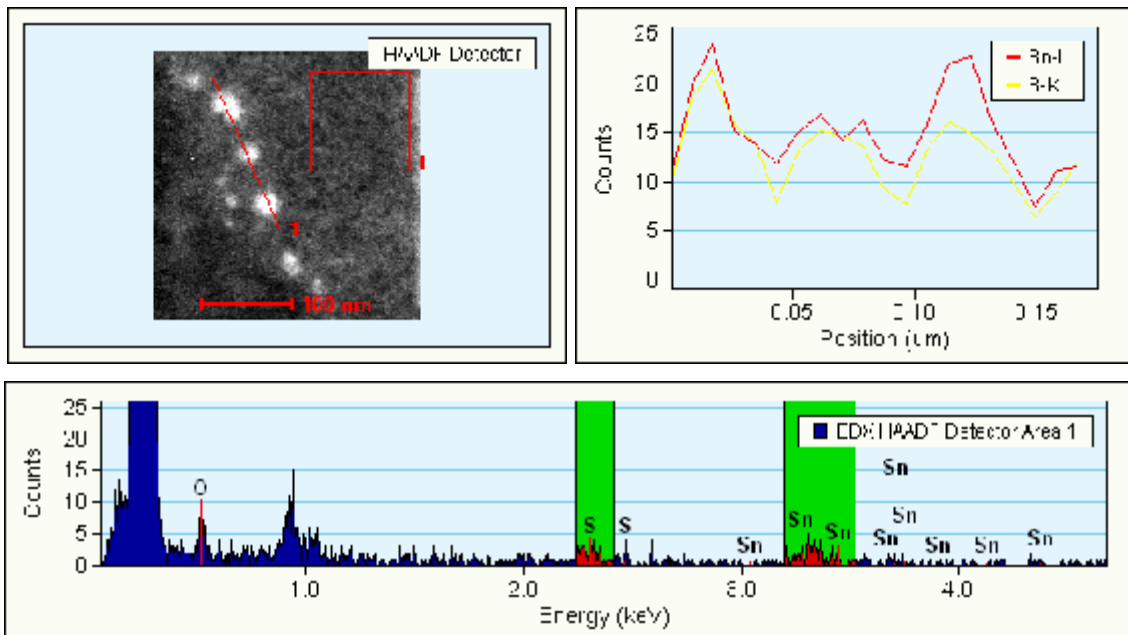


Abbildung 89: STEM der Nanopartikel dargestellt durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) mit dem Zusatz von TIRON® als Surfactant. Oben links: Die eingezeichnete rote Linie zeigt an, welcher Bereich der Probe durch einen Line-Scan abgefahren wurde. Oben rechts: Ergebnisse des Line-Scans (rote Linie Zinn, gelbe Linie Schwefel). Unten: EDX-Spektrum des untersuchten Bereiches der Probe.

Der abgerasterte Bereich der Probe wird in Abbildung 89 oben links gezeigt. Der Line-Scan (rote Linie) durchfährt hierbei drei Partikel der Probe. Durch die Aufnahme eines EDX-Spektrums (Abbildung 89 unten) werden charakteristische Energien von Röntgenstrahlung detektiert, die durch unterschiedliche Emissionen - ausgelöst durch den Elektronenstrahl - verschiedener in der Probe vorliegender Atome bestimmt werden. Jedem Element kann eine spezifische Emission zugeordnet werden, so dass man die Zusammensetzung der Probe ermitteln kann. Im Verlauf des Line-Scans werden die im EDX-Spektrum grün unterlegten Energiebereiche detektiert und ihre Häufigkeit bestimmt. Die Darstellung der Häufigkeit der detektierten Energien zur abgerasterten Wegstrecke wird in Abbildung 89 oben rechts gezeigt. Dadurch kann die Anlagerung des Surfactants an die Nanopartikel bewiesen werden, da zum einen Zinn (rote Linie, Zinn(IV)oxid) und zum anderen Schwefel (gelbe Linie, TIRON®) jeweils in den Bereichen des Line-Scans gefunden wird, der die Nanopartikel abrastert.

Abbildung 90 zeigt eine TEM-Aufnahme des erhaltenen Feststoffes nach der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Propanol (140 °C, 6 h) ebenfalls unter dem Zusatz von TIRON® als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

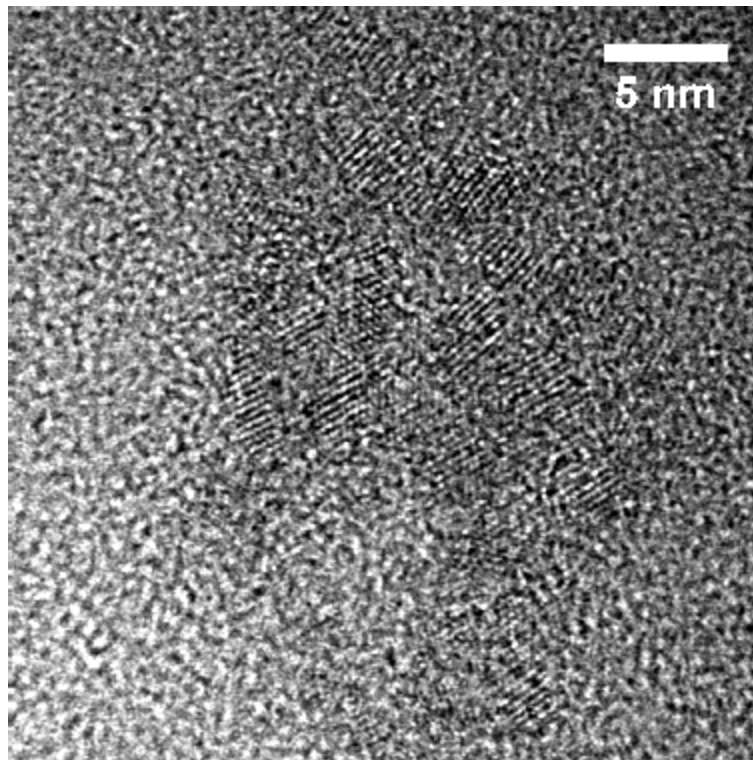


Abbildung 90: TEM-Aufnahme des ausgefallenen Feststoffes erhalten durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Propanol bei 140 °C und einer Reaktionszeit von 6 h unter dem Zusatz von TIRON® als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

Das kristalline Material, das in Abbildung 90 anhand der deutlich sichtbaren Kristallebenen erkennbar ist, wurde durch die Indizierung des Pulverdiffraktogramms eindeutig als Zinn(IV)oxid festgestellt. Die Partikelgröße ist kleiner 5 nm und jeder Partikel ist umgeben von organischem Material. Dies ist in Abbildung 91 oben links noch besser zu erkennen.

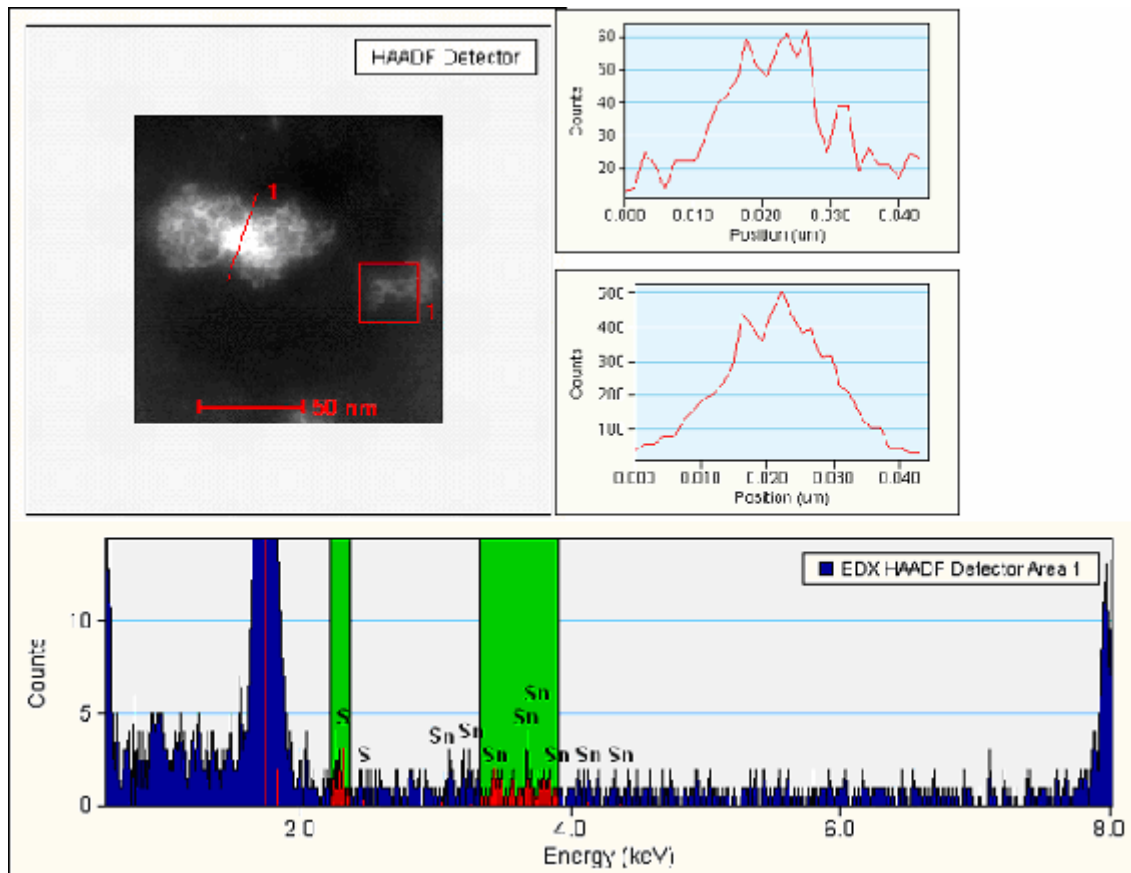


Abbildung 91: STEM einer Probe des erhaltenem Feststoff durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Propanol (140 °C, 6 h) mit dem Zusatz von TIRON® als Surfactant. Oben links: Die eingezeichnete rote Linie zeigt an, welcher Bereich der Probe durch einen Line-Scan abgefahren wurde. Oben rechts: Ergebnisse des Line-Scans für die charakteristische Energie von Schwefel. Mitte rechts: Ergebnisse des Line-Scans für die charakteristische Energie von Zinn. Unten: EDX-Spektrum des untersuchten Bereiches der Probe.

Der abgerasterte Bereich der Probe wird in Abbildung 91 oben links gezeigt. Der Line-Scan (rote Linie) durchfährt hierbei einen Partikel der Probe. Man kann gut das organische Material, das den Partikel umgibt, vom eigentlichen kristallinen Nanopartikel (heller) unterscheiden. Die Darstellung der Häufigkeit der detektierten Energien zur abgerasterten Wegstrecke wird in Abbildung 91 oben rechts (Schwefel) und Mitte rechts (Zinn) gezeigt. Dadurch kann die Anlagerung von TIRON® an die Nanopartikel bewiesen werden, da zum einen Zinn (Zinn(IV)oxid) und zum anderen Schwefel (TIRON®) jeweils in den Bereichen des Line-Scans gefunden wird, der die Nanopartikel abrastert.

Abbildung 92 zeigt die durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) und dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel.

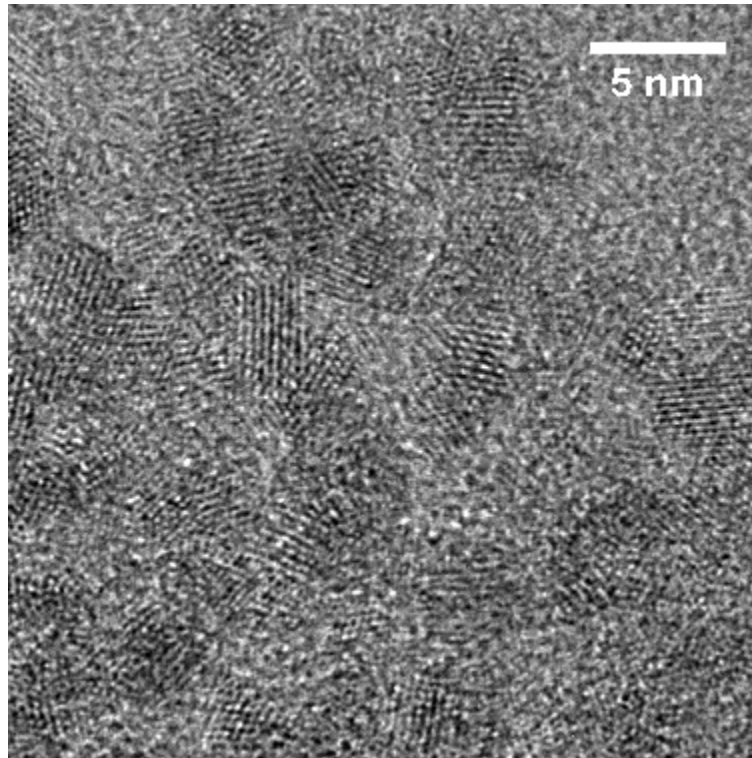


Abbildung 92: TEM-Aufnahme des ausgefallenen Feststoffes erhalten durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol bei 150 °C und einer Reaktionszeit von 24 h unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz. ^[125]

Durch die Röntgendaten konnte Zinn(IV)oxid als einziges kristallines Reaktionsprodukt bestimmt werden. Die Nanopartikel haben einen mittleren Partikeldurchmesser von ca. 3 nm. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Wert berechnet anhand der *Scherrer-Formel* überein (Kapitel 4.2.2.1, 2.12 nm). Die Partikel liegen im gezeigten TEM-Bild monodispers vor und weisen keine Agglomeration auf.

Abbildung 93 zeigt TEM-Aufnahmen des erhaltenen Feststoffes nach der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Propanol (140 °C, 6 h) ebenfalls unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

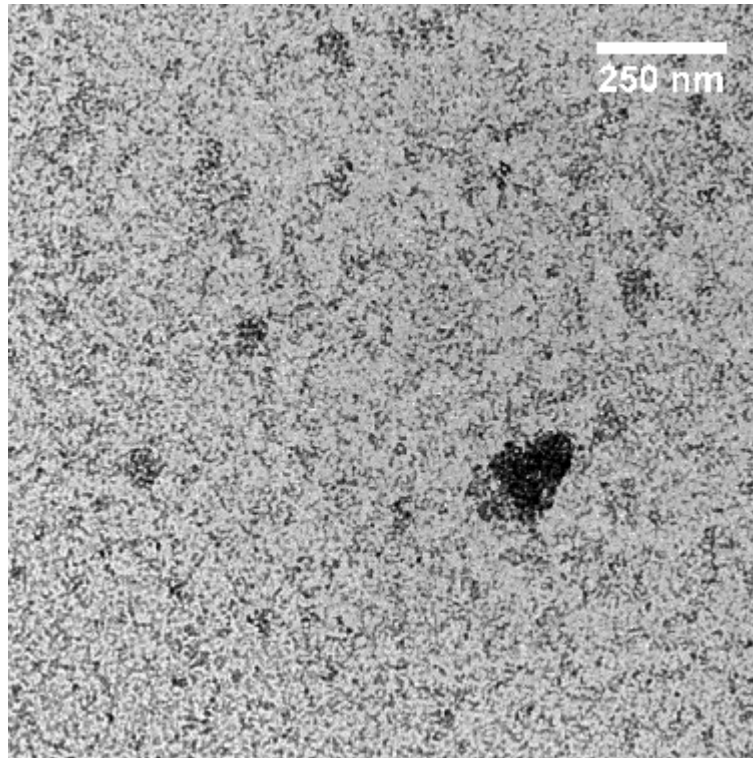


Abbildung 93: TEM-Aufnahme des ausgefallenen Feststoffes erhalten durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Propanol bei 140 °C und einer Reaktionszeit von 6 h unter dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

Das TEM-Bild aus Abbildung 93 zeigt die monodisperse Verteilung der erhaltenen Partikel. Die durchschnittliche Partikelgröße, ausgewertet anhand verschiedener TEM-Aufnahmen der Probe, beträgt 4.29 nm und stimmt mit dem berechneten Wert aus den Röntgendaten unter Benutzung der *Scherer-Formel* überein (Kapitel 4.2.2.1, 4.70 nm).

Neben der Verwendung von Zinn(IV)acetat bei der Synthese von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln wurde ebenfalls Zinn(II)acetat als Edukt eingesetzt.

Abbildung 94 zeigt eine TEM-Aufnahme des erhaltenen festen Reaktionsproduktes durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(II)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) unter dem Zusatz von TIRON® als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

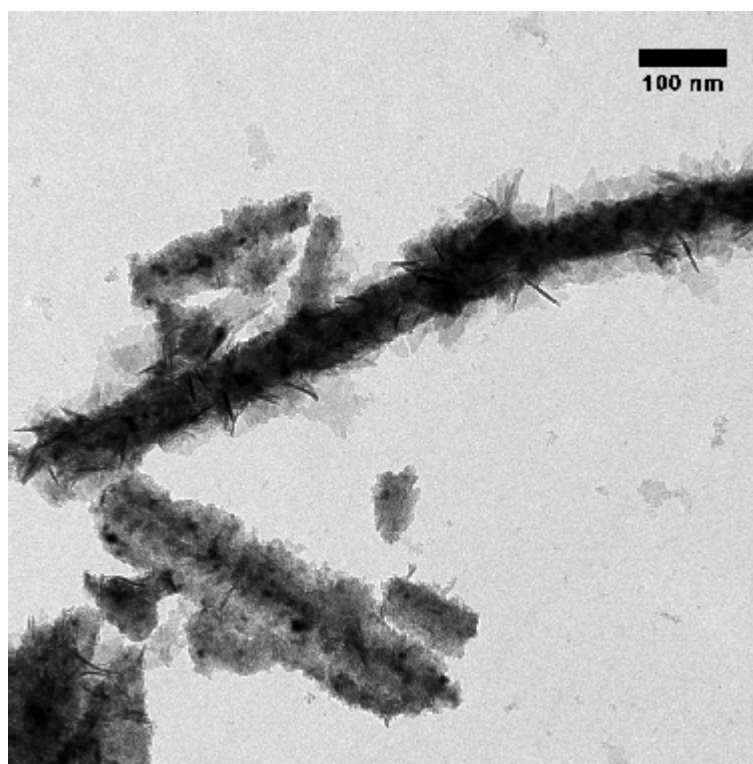


Abbildung 94: TEM-Aufnahme des ausgefallenen Feststoffes erhalten durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(II)acetat in Ethanol bei 150 °C und einer Reaktionszeit von 24 h unter dem Zusatz von TIRON® als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

Ebenso wie bei der *Solvothermal-Synthese* ohne oberflächenmodifizierende Reagenzien ist die Morphologie des erhaltenen Materials stäbchenförmig. Durch die Analyse der Pulverdiffraktometriedaten (Kapitel 4.2.2.1) konnten sowohl Zinn(IV)oxid als auch Zinn(II)oxid als kristalline Bestandteile des Reaktionsproduktes festgestellt werden. Die Stäbchen haben eine Länge von mehreren hundert Nanometer und eine Breite von ca. 50 nm.

Auf den Stäbchen wachsen kleine Nadeln einer Größe von 50 nm und weniger. Des Weiteren sind die Nanostäbchen von organischem Material umgeben, das in Abbildung 94 gut zu erkennen ist. Dies kann als Hinweis auf die Anlagerung des Surfactants gedeutet werden.

Führt man die säurekatalysierte Fällungsreaktion unter dem Zusatz von TIRON[®] als Surfactant mit Zinn(II)acetat als Ausgangsstoff durch, so erhält man mehrere verschiedene Morphologien des festen Reaktionsproduktes. Diese sind in Abbildung 95 dargestellt.

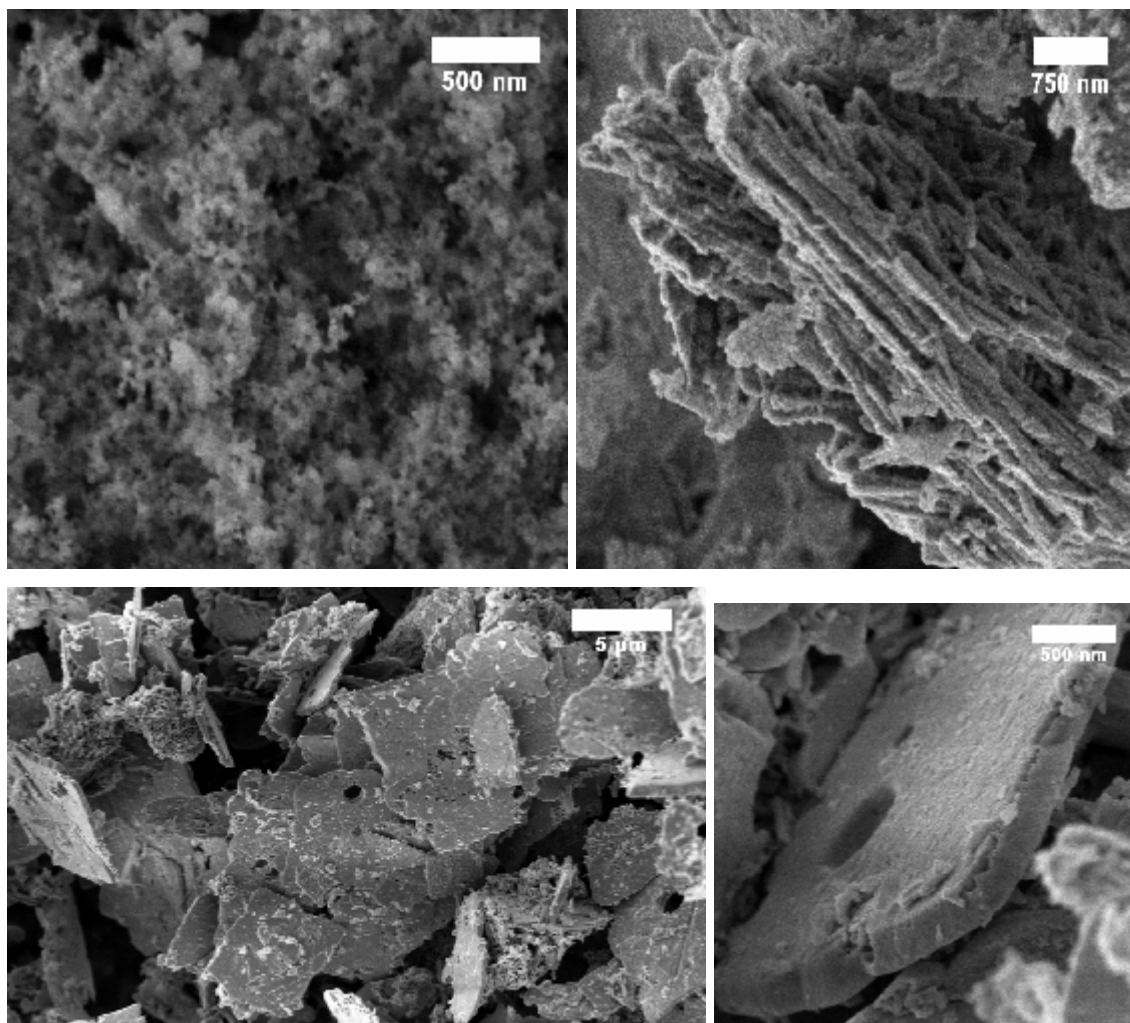


Abbildung 95: REM-Aufnahmen des ausgefallenen Feststoffes erhalten durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(II)acetat in 1-Propanol bei 140 °C und einer Reaktionszeit von 6 h unter dem Zusatz von TIRON[®] als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

Neben den schon in dieser Arbeit erwähnten partikel- und stäbchenförmigen Morphologien (Abbildung 95 oben) bilden sich mehrere mikrometergroße Zinn(II)oxid Disks aus. Dabei handelt es sich um eine für Zinn(II)oxid literaturbekannte Morphologie. *Gole et al.* erhielten durch die Thermolyse eines Gemisches aus elementarem Zinn und Zinn(II)oxid ebenfalls Partikel mit dieser Morphologie.^[130]

4.2.2.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) können die mittlere Partikelgröße (bzw. Agglomeratengröße) und die Partikelgrößenverteilung einer Probe sehr genau bestimmt werden. Die theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 1.5.6 beschrieben.

Abbildung 96 zeigt das Ergebnis der DLS in Wasser des erhaltenen Feststoffes nach der *Solvothormal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) mit dem Zusatz von TIRON® als oberflächenmodifizierendes Reagenz.

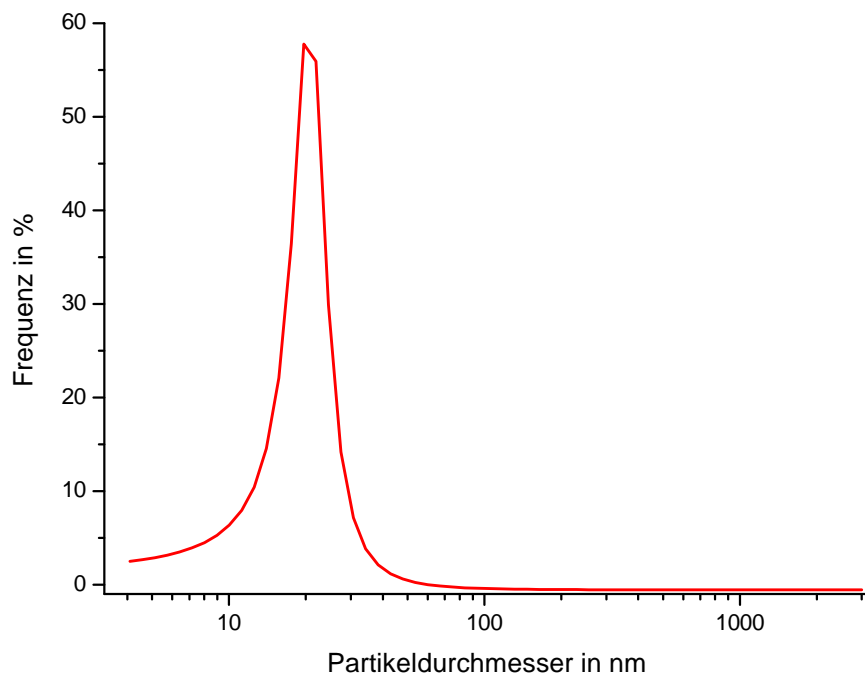


Abbildung 96: Ergebnis der DLS des erhaltenen Feststoffes durch die *Solvothermal-Synthese* von Zinn(IV)acetat in Ethanol (150 °C, 24 h) mit dem Zusatz von TIRON® als Surfactant.

Die mittlere Partikelgröße der Zinn(IV)oxid Nanopartikel beträgt 19.6 nm. Mit der vergleichbaren *Solvothermal-Synthese* ohne den Zusatz einer oberflächenaktiven Substanz wurden Partikel mit einer mittleren Größe von 39.4 nm erhalten. Durch den Einsatz von TIRON® als Surfactant während des Kristallisationsprozesses wird somit die mittlere Partikelgröße verringert und gleichzeitig eine engere Verteilung erreicht. Dadurch wird bewiesen, dass die Anwesenheit des Surfactants während des Kristallisationsprozesses Einfluss auf diesen nimmt und das Kristallwachstum verlangsamt.

Faktoren, die die mittlere Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung beeinflussen, sind der Zeitpunkt der Zugabe des Surfactants und die Reaktionsdauer. Die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C) wurde deshalb mit unterschiedlicher Reaktionsdauer und

unterschiedlichen Zeitpunkten der Zugabe von *tert*-Butylphosphonsäure bzw. 1-Octylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz durchgeführt.^[125]

Abbildung 97 zeigt die Ergebnisse der DLS von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln dargestellt durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 5 h). Als Surfactant wurde *tert*-Butylphosphonsäure benutzt, dass nach 2 bzw. 4 h Reaktionszeit zugegeben wurde.

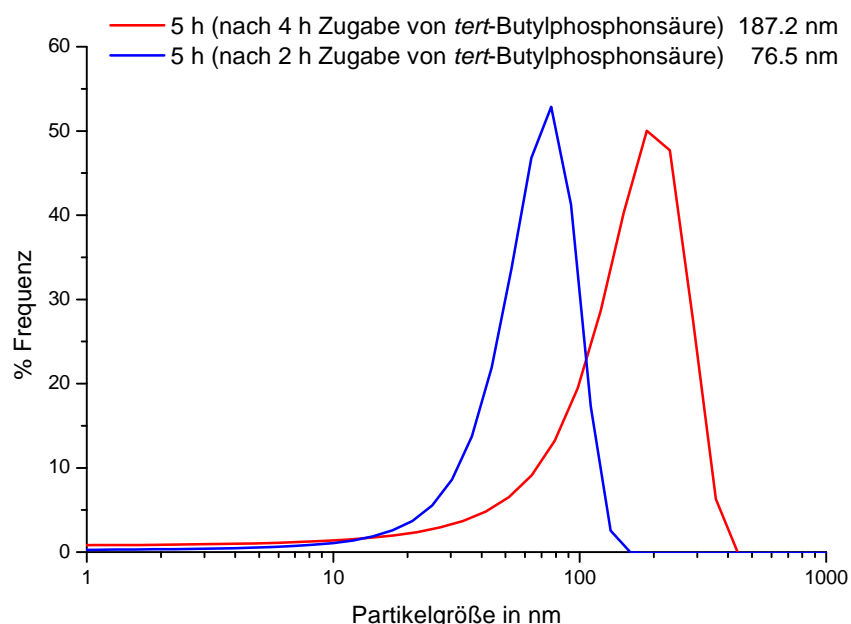


Abbildung 97: Vergleich der Ergebnisse der DLS der erhaltenen Feststoffe durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 5 h) mit dem Zusatz von *tert*-Butylphosphonsäure als Surfactant zu unterschiedlichen Zeiten.^[125]

Es ist eindeutig zu erkennen, dass bei der Zugabe des Surfactants nach 2 h, die Partikelgröße erheblich geringer ist als bei einer Zugabe erst nach 4 h. Dies bedeutet, dass der Kristallisationsprozess der Zinn(IV)oxid Nanopartikel von der Zugabe des oberflächenmodifizierenden Reagenzes abhängig ist. Die Zugabe nach 2 h hemmt das Kristallwachstum über einen größeren Zeitraum

und daher erreicht man die geringere mittlere Partikelgröße von 76.5 nm. Wird das Surfactant erst nach 4 h zugegeben, können die gebildeten Partikel über einen längeren Zeitraum ungehemmt wachsen und man erhält eine mittlere Partikelgröße von 187.2 nm. Um somit möglichst kleine Partikel zu erhalten, ist es ratsam, das Surfactant möglichst früh der Reaktionsmischung zuzugeben. Der optimale Zeitpunkt ist nach der Bildung der Kristallisationskeime, da diese zunächst ungehindert gebildet werden sollten.

Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in Abbildung 98 wider. Dort wird der Vergleich der DLS-Ergebnisse des erhaltenen Feststoffes durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 2-4 h) mit dem Zusatz von 1-Octylphosphonsäure als oberflächenmodifizierendes Reagenz gezeigt.

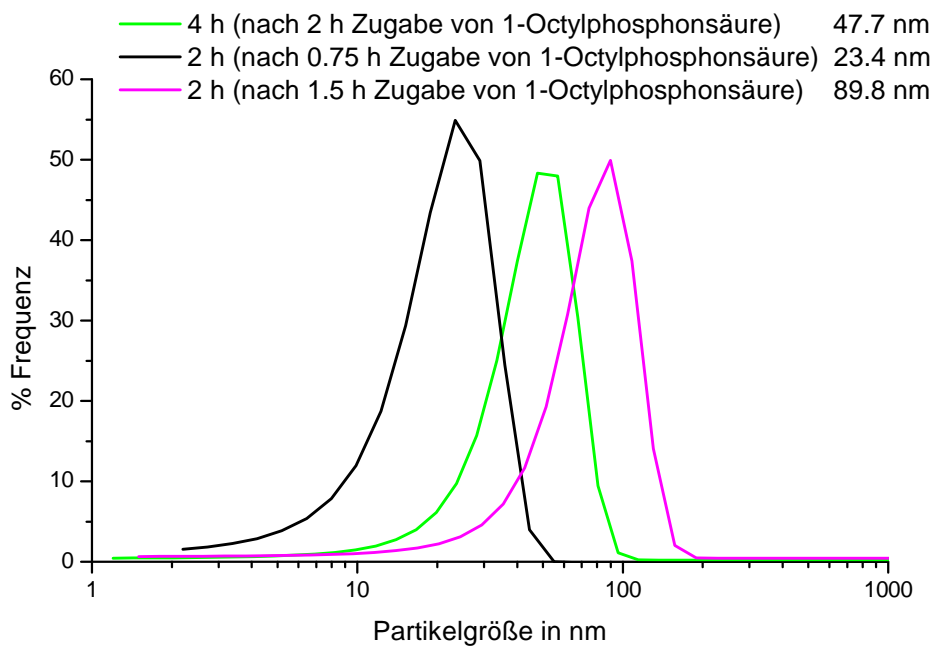


Abbildung 98: Vergleich der Ergebnisse der DLS der erhaltenen Feststoffe durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 2-4 h) mit dem Zusatz von 1-Octylphosphonsäure als Surfactant zu unterschiedlichen Zeiten.^[125]

Die schwarze und magentafarbene Kurve zeigen die Ergebnisse wiederum bei gleicher Gesamtreaktionszeit und verschiedener Wahl des Zeitpunktes der Surfactantzugabe. Die mittlere Partikelgröße durch die Zugabe von 1-Octylphosphonsäure nach 0.75 h beträgt nur 23.4 nm und ist um ein vierfaches geringer als bei der Zugabe des Surfactants nach 1.5 h. Ein weiterer Faktor, der die mittlere Partikelgröße beeinflusst, ist der Zeitraum in dem sich das Surfactant in der Reaktionsmischung befindet. Die mittlere Partikelgröße bei einer Gesamtreaktionszeit von 4 h mit der Zugabe des Surfactants nach 2 h ist geringer als bei der Reaktion mit einer Gesamtreaktionszeit von 2 h und der Zugabe von 1-Octylphosphonsäure nach 1.5 h. Dies ist ungewöhnlich, wenn man davon ausgeht, dass eine frühere Surfactantzugabe das Partikelwachstum hemmt und normalerweise die mittlere Partikelgröße bei längerer Reaktionszeit aufgrund der *Ostwaldschen Reifung* ansteigt. Jedoch kann man davon ausgehen, dass das Surfactant eine gewisse Zeit braucht, um sich an der Oberfläche der Nanopartikel anzulagern. Dadurch kann die mittlere Partikelgröße im Fall der Reaktion mit einer Gesamtreaktionszeit von 2 h und der Zugabe des oberflächenmodifizierenden Reagenzes nach 1.5 h verhältnismäßig groß sein, da das Surfactant nur für 0.5 h in der Reaktionsmischung vorliegt. Dies bedeutet es können sich aufgrund der unzureichenden Oberflächenmodifikation der Nanopartikel Agglomerate bilden und man muss eher von einer mittleren Agglomeratengröße sprechen als von mittlerer Partikelgröße.

Zusammenfassend kann man zu den Ergebnissen aus Abbildung 97 und Abbildung 98 feststellen, dass die Zugabe eines oberflächenmodifizierenden Reagenzes zu einem früheren Zeitpunkt zu kleineren Partikeln führt. Des Weiteren ist die Dauer, die das Surfactant an der Reaktion teilnimmt, entscheidend für die Anlagerung an der Partikeloberfläche. Ist der Zeitraum zu kurz, so agglomerieren Partikel und es kommt zu größeren Partikelverbänden. Vergleicht man die Surfactants *tert*-Butylphosphonsäure und 1-Octylphosphonsäure, so ist die Verwendung von 1-Octylphosphonsäure eher geeignet, um geringe Partikelgrößen zu erhalten.

Der große Einfluss von Surfactants auf die Agglomeraten- bzw. Partikelgröße wird in Abbildung 99 deutlich. Es werden hier zum einen das DLS-Ergebnis des erhaltenen Feststoffes durch die surfactantfreie säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol gezeigt und zum anderen das DLS-Ergebnis der erhaltenen Zinn(IV)oxid Nanopartikel nach der Pyrolyse und anschließenden Oberflächenmodifikation des gleichen Materials.

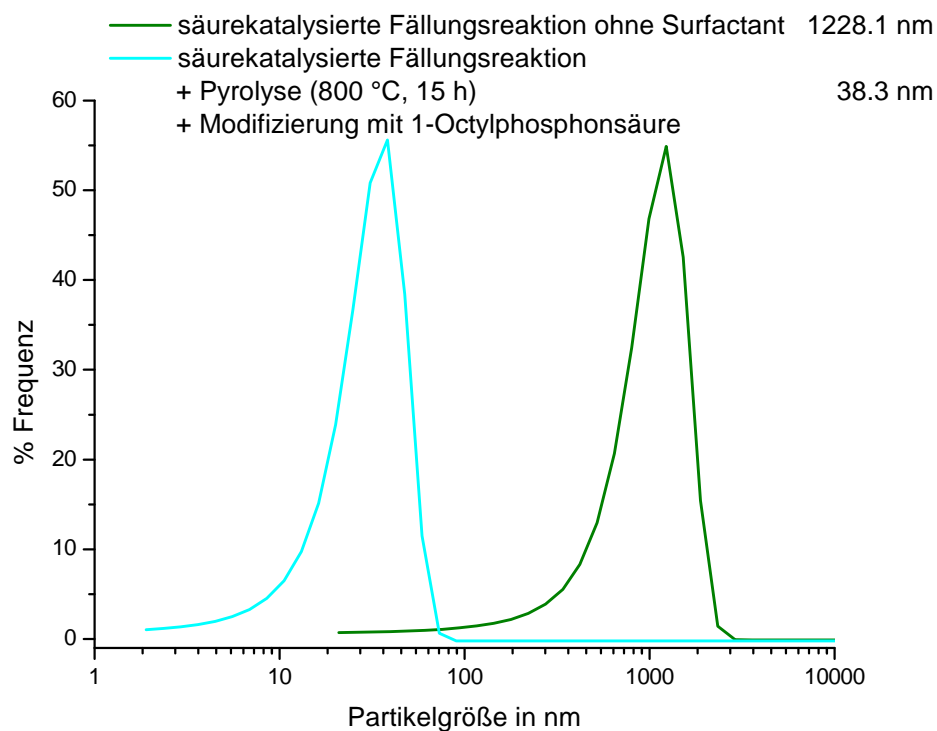


Abbildung 99: Vergleich Ergebnisse der DLS der erhaltenen Feststoffe durch die säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat in 1-Pentanol (140 °C, 5 h) und der späteren Modifizierung mit 1-Octylphosphonsäure nach der Pyrolyse (800 °C, 15 h).^[125]

Aus dem DLS-Ergebnis des erhaltenen Feststoffes durch die surfactantfreie säurekatalysierte Fällungsreaktion wird deutlich, dass sich aufgrund der Bildung von Nebenprodukten und der unmodifizierten Oberfläche der Zinn(IV)oxid Partikel Agglomerate bilden, die eine durchschnittliche Größe von mehr als einem Mikrometer haben. Werden diese Agglomerate

anschließend bei 800 °C für 15 h pyrolysiert, so erreicht man eine Massenabnahme des Materials um 27%. Diese verlorene Masse steht für die während der säurekatalysierten Fällungsreaktion gebildeten Nebenprodukte und das Pyrolyseprodukt ist kristallines Zinn(IV)oxid, das durch die Röntgendaten (Abbildung 83) bewiesen wurde. Die durchschnittliche Partikelgröße, die mit Hilfe der *Scherrer-Formel* unter der Verwendung der Halbwertsbreite des [110]-Reflexes berechnet wurde, liegt bei 14.4 nm. Nach der nun anschließenden Oberflächenmodifikation mit 1-Octylphosphonsäure in ethanolischer Lösung erhält man eine mittlere Partikelgröße von 38.3 nm nach Auswertung des DLS-Ergebnisses.

4.3 Experimentelles

Mit TIRON® oberflächenmodifiziertes Zinn(IV)oxid/Zinn(II)oxid (Autoklav)

$5.70 \cdot 10^{-3}$ mol (2.02 g) Zinn(IV)acetat bzw. $5.70 \cdot 10^{-3}$ mol (1.35 g) Zinn(II)acetat werden in 20 mL Ethanol aufgenommen. Im Fall von Zinn(IV)acetat entsteht eine Lösung, bei der Verwendung von Zinn(II)acetat löst sich der Feststoff nicht vollständig bei Raumtemperatur. Dazu gibt man 10 ml einer wässrigen Ammoniaklösung (pH = 9), die 10wt% TIRON® (bezogen auf Zinn(IV)oxid) enthält. Die Reaktionsmischung wird in einen Autoklaven gegeben und für 24 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol und Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute [Zinn(IV)acetat als Edukt]: 363 mg (42%)

Ausbeute [Zinn(II)acetat als Edukt]: 335 mg (39%)

Mit *tert*-Butylphosphonsäure oberflächenmodifiziertes Zinn(IV)oxid (Autoklav)

$5.70 \cdot 10^{-3}$ mol (2.02 g) Zinn(IV)acetat werden in 20 mL Ethanol aufgenommen. Dazu gibt man 10 ml ethanolische Lösung, die 10wt% *tert*-Butylphosphonsäure (bezogen auf Zinn(IV)oxid) enthält. Die Reaktionsmischung wird in einen Autoklaven gegeben und für 24 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 542 mg (63%)

Mit TIRON[®] oberflächenmodifiziertes Zinn(IV)oxid/Zinn(II)oxid

(säurekatalysiertes Rückflussexperiment)

Es wird zunächst eine Mischung aus 10 mL 2-Methoxyethylether und 10 mL 1-Pentanol erstellt in der 8 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bezogen auf das Zinnedukt (42.8 mg bzw. 64.2 mg) gelöst werden. Dazu gibt man bei Raumtemperatur $2.82 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(IV)acetat bzw. $4.22 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(II)acetat und 5 ml einer wässrigen Ammoniaklösung (pH=9), die 10wt% TIRON[®] (bezogen auf Zinn(IV)oxid) enthält. Im Fall von Zinn(IV)acetat entsteht eine Lösung, bei der Verwendung von Zinn(II)acetat löst sich der Feststoff nicht vollständig bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt 6 h. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol und Wasser gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute [Zinn(IV)acetat als Edukt]: 370 mg (87%)

Ausbeute [Zinn(II)acetat als Edukt]: 261 mg (41%)

Mit *tert*-Butylphosphonsäure bzw. 1-Octylphosphonsäure

oberflächenmodifiziertes Zinn(IV)oxid (säurekatalysiertes Rückflussexperiment)

Es wird zunächst eine Mischung aus 10 mL 2-Methoxyethylether und 10 mL 1-Pentanol erstellt in der 8 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bezogen auf das Zinnedukt (42.8 mg) gelöst werden. Dazu gibt man bei Raumtemperatur $2.82 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(IV)acetat. Die Reaktionsmischung wird bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Zugabe von 10wt% (bezogen auf Zinn(IV)oxid) des jeweiligen Surfactants erfolgt zu unterschiedlichen Zeiten (15-240 min), ebenso variiert die Gesamtreaktionsdauer zwischen 2 und 8 h. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 447-680 mg (105-160%)

Oberflächenmodifizierte Zinn(IV)oxid Nanopartikel (säurekatalysiertes
Rückflussexperiment, Thermolyse, Surfactantanlagerung)

Es wird zunächst eine Mischung aus 10 mL 2-Methoxyethylether und 10 mL 1-Pentanol erstellt in der 8 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bezogen auf das Zinnedukt (42.8 mg) gelöst werden. Dazu gibt man bei Raumtemperatur $2.82 \cdot 10^{-3}$ mol (1.00 g) Zinn(IV)acetat. Die Reaktionsmischung wird bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt 6 h. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird bei 800 °C im Stickstoffstrom für 15 h pyrolisiert. Das Pyrolyseprodukt wird anschließend in Ethanol aufgenommen und die Reaktionslösung für 1 h gerührt. Dann gibt man eine Lösung von 10wt% (bezogen auf die Masse des Pyrolyseproduktes) 1-Octylphosphonsäure in Ethanol hinzu und rührt die Reaktionsmischung für weitere 15 h. Der erhaltene Feststoff wird abzentrifugiert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 365 mg (86%)

4.4 Literatur

- ¹⁰⁸ H. K. Schmidt, R. Nass, D. Burgard, R. Nonninger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 520, 21-31.
- ¹⁰⁹ S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar, S. K. Haram, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 133, 69-75.
- ¹¹⁰ H. Schmidt, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, 15, 331-345.
- ¹¹¹ Y.-D. Wang, C.-L. Ma, X.-D. Sun, H.-D. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 751-755.
- ¹¹² Y.-D. Wang, C.-L. Ma, X.-D. Sun, H.-D. Li, *Nanotechnology* **2002**, 13, 565-569.
- ¹¹³ C.-S. Kim, B. K. Moon, J.-H. Park, B.-C. Choi, H.-J. Seo, *J. Crystal Growth* **2003**, 257, 309-315.
- ¹¹⁴ Y. Zhang, G. Li, J. Zhang, L. Zhang, *Nanotechnology* **2004**, 15, 762-765.
- ¹¹⁵ C. Wang, E. Shen, E. Wang, L. Gao, Z. Kang, C. Tian, Y. Lan, C. Zhang, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 2867-2871.
- ¹¹⁶ C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1454-1463.
- ¹¹⁷ G. Zou, K. Xiong, C. Jiang, H. Li, T. Li, J. Du, Y. Qian, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18356-18360.
- ¹¹⁸ Y. Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, L. Zhou, X. Wei, Y. Zhang, Q. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3093-3097.
- ¹¹⁹ Y. Ye, F. Yuan, S. Li, *Mater. Lett.* **2006**, 60, 3175-3178.
- ¹²⁰ S. Belin, L. R. B. Santos, V. Briois, A. Lusvardi, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, T. Chartier, A. Larbot, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, 216, 195-206.
- ¹²¹ L. R. B. Santos, S. Belin, V. Briois, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. Larbot, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2003**, 26, 171-175.
- ¹²² L. R. B. Santos, T. Chartier, C. Pagnoux, J. F. Baumard, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. Larbot, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 3713-3721.
- ¹²³ A. P. Rizzato, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, P. Hammer, V. Briois, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 2045-2049.
- ¹²⁴ M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 763-770.
- ¹²⁵ B. Terlan, *Masterarbeit*, Koc Universität Istanbul, 2007.
- ¹²⁶ T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12798-12801.
- ¹²⁷ P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2638-2644.
- ¹²⁸ H. Hamaguchi, N. Onuma, R. Kuroda, R. Sugista, *Talanta* **1962**, 9, 563-571.
- ¹²⁹ P. D. Cozzoli, M. L. Curri, A. Agostiano, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4756-4762.
- ¹³⁰ J. L. Gole, A. V. Iretskii, M. G. White, A. Jacob, W. B. Carter, S. M. Prokes, A. S. Erickson, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5473-5481.

5 Einarbeitung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln in Polymethylmethacrylat (PMMA)

5.1 Verbundwerkstoffe aus Polymeren mit anorganischen Nanomaterialien

Die Darstellung von Verbundwerkstoffen aus Polymeren und anorganischen Materialien bezweckt die Verbesserung der mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften der Polymere. Polymere werden heutzutage in vielen Bereichen aufgrund ihrer einzigartigen Attribute eingesetzt. Sie sind meist einfach und billig darzustellen, haben ein geringes Gewicht und sind formbar. Jedoch weisen sie im Gegensatz dazu auch eine z. B. geringere Festigkeit als Metalle oder Keramiken auf. Schon der Einbau von sehr geringen Mengen an anorganischem Material kann die Eigenschaften des Polymers verändern. Entscheidend hierbei ist auch die Größe der verwendeten Additive. So weisen Verbundwerkstoffe mit Nanopartikeln deutliche Unterschiede gegenüber Verbundwerkstoffen mit mikrometergroßen Partikeln auf.^[131,132]

Angewandte Synthesemethoden zur Darstellung von Verbundwerkstoffen sind die *in situ-Polymerisation*, die Synthese in Schmelze (*Melt Mixing*) bzw. in Lösung und die *Sol-Gel-Methode*. Der entscheidende Faktor der Darstellung eines Verbundwerkstoffes mit verbesserten Eigenschaften ist die homogene Dispersion der anorganischen Nanopartikel im Polymer. Aufgrund dessen bietet sich die *in situ-Polymerisation* als Syntheseweg der Wahl an, da z. B. *Melt Mixing* die homogene Dispersion von Nanopartikeln nur schwer ermöglicht.^[132,133,134]

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Verbundwerkstoffe aus den unterschiedlichsten Polymeren und anorganischen Nanopartikeln dargestellt. Die Wahl der eingesetzten Verbindungen beruhte hierbei immer auf

den erhofften Eigenschaften des Verbundwerkstoffes. In dieser Arbeit wird der Einbau von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln in Polymethylmethacrylat (PMMA) beschrieben. Die Eigenschaften von Zinn(IV)oxid sind in Kapitel 1.2.1 dargestellt. PMMA ist ein transparentes, geruchloses, geschmacksneutrales und ungiftiges Polymer, das viele Anwendungen in der Industrie findet und unter dem Namen „Plexiglas“ bekannt wurde. Aufgrund der hohen Transparenz wird PMMA hauptsächlich als Ersatzstoff für Glas in z. B. Schutzbrillen oder Linsen verwendet. Weitere Anwendungen sind unter anderem in der Zahnmedizin für Prothesen, in der Lackindustrie bei der Darstellung von Fotolacken, in der Kfz-Industrie als Ersatz für Glasbausteine der Scheinwerfer und in der Elektronik-Industrie als Displays zu finden. Jedoch weist PMMA auch Nachteile, wie z. B. eine schlechtere Kratzfestigkeit, gegenüber Glas auf. Daher gibt es auf dem Gebiet der Verbesserungen der Eigenschaften von PMMA durch die Darstellungen von PMMA-Verbundwerkstoffen einige veröffentlichte Arbeiten. Ein Teil dieser Literatur wird im folgenden Abschnitt beschrieben.^[133,134]

Avella et al. stellte mittels *in situ*-Polymerisation einen PMMA-Calciumcarbonat(CaCO_3)-Verbundwerkstoff dar.^[133] Die CaCO_3 -Nanopartikel hatten eine mittlere Partikelgröße von 40 nm und waren mit Stearinsäure oberflächenmodifiziert, um durch den hydrophoben Charakter eine bessere Dispersion in der Methylmethacrylat-Lösung (MMA, Monomer-Lösung) zu erreichen. Die verwendeten Anteile an Nanopartikeln waren 2-6 wt%. Als Radikalstarter wurde Dicumylperoxid eingesetzt. Der Verbundwerkstoff zeigte eine gute Dispersion der Nanopartikel unabhängig der Menge an CaCO_3 und Agglomerate konnten nur in wenigen Bereichen gefunden werden. Ziel der Darstellung des PMMA- CaCO_3 -Verbundwerkstoffes war die Verbesserung der Kratzfestigkeit gegenüber nicht modifizierten PMMA. Durch einen Abnutzungstest, der sowohl bei PMMA und den dargestellten Verbundwerkstoffen durchgeführt wurde, mit anschließender Massenverlustbestimmung konnte belegt werden, dass durch den Einbau von CaCO_3 -Nanopartikeln die Abreibung an Material, ausgelöst durch mechanische

Kraft, verringert wird. Der Massenverlust durch Materialabreibung bei PMMA betrug 5%. Durch die Verwendung von 2-6 wt% Nanopartikel im Verbundwerkstoff konnte der Massenverlust auf Werte zwischen 3.0-2.4% gesenkt werden.

Kashiwagi et al. stellten einen Verbundwerkstoff aus PMMA und Silica Nanopartikeln (SiO_2 , Siliziumdioxid) dar.^[135] Der Reaktionsmechanismus der Polymerisation war auch in diesem Beispiel radikalisch. Als Starter wurde Benzoylperoxid verwendet. Für eine optimale Dispersion der Partikel in MMA benutzte man ein Ultraschallbad. Der erhaltene Verbundwerkstoff enthielt 13 wt% 10-30 nm große Silica Nanopartikel, die - durch TEM-Aufnahmen belegt - nicht agglomerierten, jedoch ebenso nicht homogen im Polymer verteilt vorlagen. Das Material behielt seine Transparenz wurde jedoch schwach gelblich, was die Autoren auf die Verwendung des Radikalstarters Benzoylperoxid zurückführten.

Die aktuellste Arbeit über einen PMMA-Verbundwerkstoff stammt von *Demir et al.* aus dem eigenen Arbeitskreis.^[134] Der durch *in situ*-Polymerisation synthetisierte Verbundwerkstoff enthielt als anorganisches Material Zinkoxid (ZnO) Nanopartikel. Die Darstellung beinhaltete zunächst die Synthese von oberflächenmodifizierten Zinkoxid Nanopartikeln. Als Surfactant wurde *tert*-Butylphosphonsäure benutzt, wie es auch in der vorliegenden Arbeit zur Modifikation von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln verwendet wurde. Die Anlagerung an die Oberfläche der Nanopartikel bewirkte eine Hydrophobisierung, die wichtig für eine gute Dispersion in MMA (Monomer-Lösung) war. Die Dispersion der Partikel (4.5-11.0 wt%) in MMA wurde im Ultraschallbad durchgeführt. Nach der Zugabe des Radikalstarters Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde die jeweilige Probe dreimal eingefroren bzw. aufgetaut (*Freeze-thaw Process*), um der Reaktionslösung Sauerstoff zu entziehen, der hinderlich bei der radikalischen Polymerisation wirkt. Danach startete man die Polymerisation im vorgeheizten Ölbad bei 60 °C. Die Polymerisation wurde unter Schutzgas (Argon) durchgeführt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Der erhaltene PMMA-ZnO-Verbundwerkstoff zeigte

eine verbesserte thermische Stabilität. Des Weiteren wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um den Effekt der Partikel auf die Polymerisation zu bestimmen. Auf diese Ergebnisse wird im Verlauf der Diskussion der eigenen Resultate eingegangen.

5.2 Synthese des Verbundwerkstoffes dargestellt aus PMMA und oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln

Die Synthese des PMMA-SnO₂-Verbundwerkstoffes basiert auf der schon beschriebenen Arbeit von *Demir et al.* aus dem eigenen Arbeitskreis.^[134]

Die eingesetzten oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel wurden nach den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden synthetisiert. Zur Dispersion in MMA eignen sich jedoch nur hydrophobe Partikel. Daher benutzte man ausschließlich Zinn(IV)oxid Nanopartikel, die mit *tert*-Butyl- bzw. 1-Octylphosphonsäure modifiziert wurden. Die Menge an Zinn(IV)oxid Nanopartikeln im Bezug auf die Masse des eingesetzten Monomers lag bei 6 wt%. Bei dem Einsatz dieser Menge, kann man zum einen von einer erhaltenen Transparenz des Verbundwerkstoffes ausgehen und zum anderen Eigenschaftsmodifikationen, ausgelöst durch das anorganische Material, erwarten. Die Dispersion der hydrophoben Zinn(IV)oxid Nanopartikel wurde direkt in der Monomer-Lösung durchgeführt. Nach dem Durchmischen für 15 min im Ultraschallbad ließ man die Dispersion für 12 h ruhen, um eine vollständige Benetzung der Partikel voraussetzen zu können. Im Anschluss an die Benetzungsphase wurde die Reaktionslösung ein weiteres Mal im Ultraschallbad dispergiert, um eine möglichst homogene Verteilung der Partikel im Reaktionsmedium zu erhalten. Der Dispersion gab man bei Raumtemperatur den Radikalstarter Azobisisobutyronitril (AIBN, 1.5 wt%) zu und frore die Reaktionslösung in flüssigen Stickstoff ein. Anschließend ließ man die Mischung wieder auftauen und wiederholte den so genannten „Freeze-thaw“-Prozess weitere zwei Mal, um Sauerstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen. Die Polymerisation wurde gestartet, indem man die Reaktionslösung in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gab. Die Reaktion lief unter Schutzgasatmosphäre (Argon) ab. Nach 3 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Das als Polymerisationsprodukt erhaltene Material war nicht vollständig transparent. Der Transparenzverlust ist auf eine augenscheinliche Sedimentation der

Partikel zurückzuführen. Die eingebauten Zinn(IV)oxid Nanopartikel lagen somit nicht wie erwünscht homogen verteilt im synthetisierten Verbundwerkstoff vor, welches eine Charakterisierung der optischen Eigenschaften des Materials nicht sinnvoll machte. Daher wird im Folgenden auf den Mechanismus der Polymerisation unter dem Einfluss der oberflächenmodifizierten Nanopartikel eingegangen.

In Abbildung 100 wird der zeitliche Ablauf der Polymerisation im Bezug auf den Reaktionsfortschritt (Polymergehalt) gezeigt.^[136]

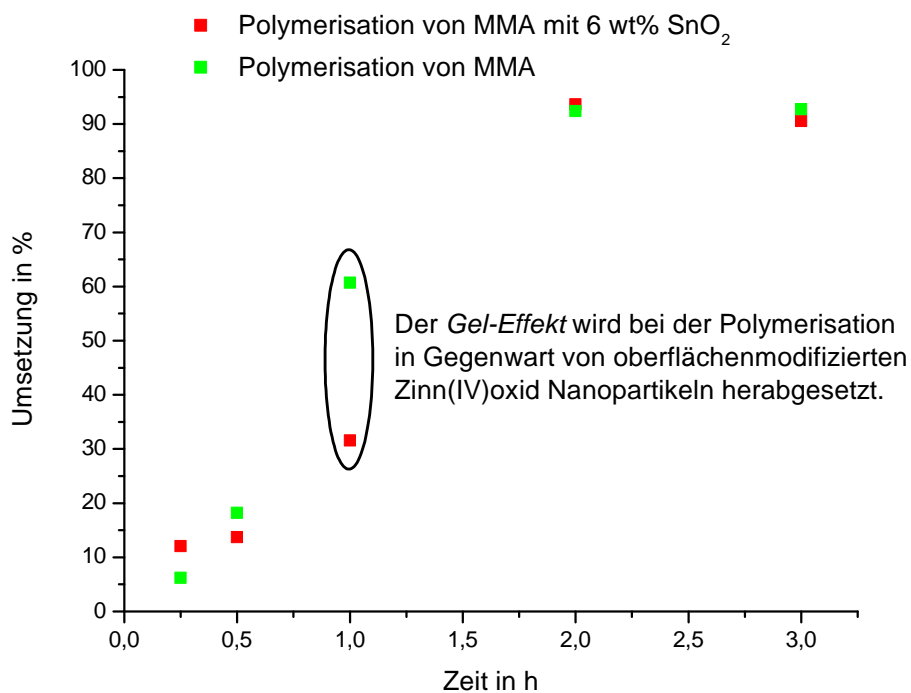


Abbildung 100: Auftragung der Umsetzung in % der Polymerisation von MMA mit und ohne dem Zusatz von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln gegen die Reaktionszeit in h. Die Umsetzung wurde mittels ¹H NMR-Analyse des Integrals des Vinylprotons (Monomer) bzw. der α -Methylprotonen (Polymer) bestimmt.^[134,136]

Die prozentuale Umsetzung der Polymerisationsreaktion wurde anhand von ¹H NMR-Daten bestimmt. Dazu verwendete man zum einen das Integral

des Vinylprotons des Monomers und zum anderen das Integral der α -Methylprotonen des Polymers und bildete das Verhältnis der Integralwerte bei verschiedenen Reaktionszeiten.^[136]

Der grundlegende Unterschied zwischen der Polymerisation von MMA und der Polymerisation von MMA in Gegenwart der modifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel ist in Abbildung 100 bei einer Reaktionszeit von 1 h zu erkennen. Die Polymerisation ohne Zusatz von Partikeln hat bei dieser Reaktionszeit einen Umsatz von ca. 60%. Der steile Anstieg der Kurve zwischen 0.5 h und 1 h Reaktionszeit ist auf die Beschleunigung der Polymerisation aufgrund des *Gel-Effekts* (*Trommsdorff-Effekt*) zurückzuführen. Der *Gel-Effekt* wird durch die Viskositätserhöhung der Reaktionslösung auch bei geringen Polymerkonzentrationen hervorgerufen.^[137] Da Abbruchreaktion der radikalischen Polymerisation diffusionskontrolliert ablaufen und die erhöhte Viskosität der Reaktionslösung die Diffusion herabsetzt, kommt es zu weniger Abbruchreaktionen im Polymerisationsprozess. Dies hat zur Folge, dass mehr freie Radikale vorhanden sind, die für die hohe Polymerisationsrate verantwortlich sind. Betrachtet man nun den Umsatz der Polymerisation in Gegenwart der oberflächenmodifizierten Nanopartikel, so kann man sehen, dass der *Gel-Effekt* herabgesetzt wurde. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den veröffentlichten Resultaten von *Demir et. al* aus dem eigenen Arbeitskreis.^[134] Bei der Synthese eines PMMA-ZnO-Verbundwerkstoffes konnte ebenso eine Minderung des *Gel-Effektes* durch die Anwesenheit der oberflächenmodifizierten Zinkoxid Nanopartikel festgestellt werden.

Eine weitere Analogie zu der hier beschriebenen Arbeit ist, dass jedoch trotz der Minderung des *Gel-Effektes* die Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 101) bimodal erscheint.

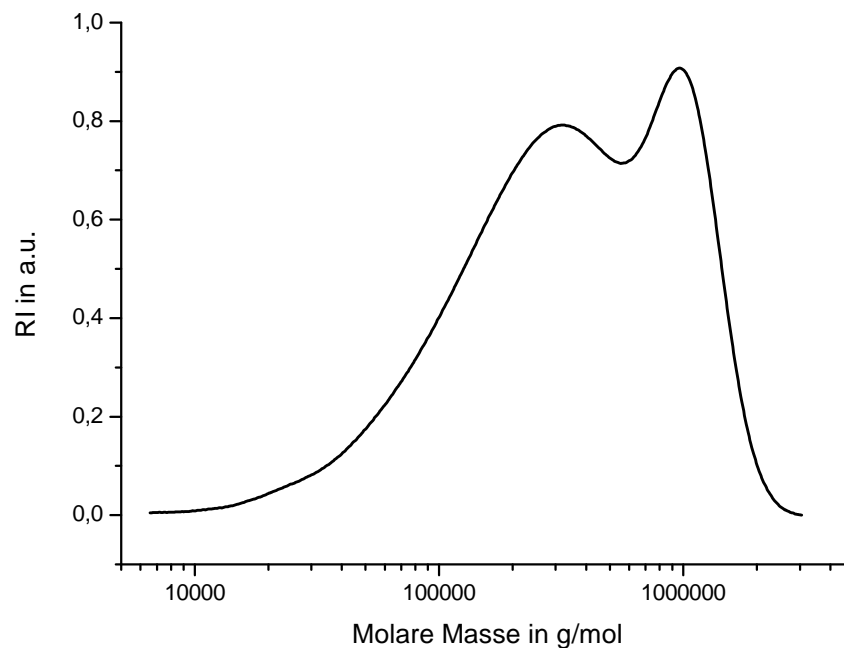


Abbildung 101: Molekulargewichtsverteilung (GPC-Analyse, THF) des Verbundwerkstoffes von PMMA mit 6 wt% Zinn(IV)oxid.^[136]

Eine Verbreiterung des Peaks auf der hochmolekularen Seite wird als Indikator für die Präsenz des *Gel-Effektes* angesehen.^[138] Vergleicht man jedoch die Molekulargewichtsverteilung des PMMA-SnO₂-Verbundwerkstoffes mit dem von reinem PMMA (radikalische Polymerisation)^[134], so ist kein deutlicher Unterschied zu erkennen.

Der thermische Zerfall von PMMA kann in drei Schritte eingeteilt werden. Die ersten beiden Zerfallsstufen bei 190 und 300 °C sind auf die Zersetzung von Kopf-Kopf-Verknüpfungen des Polymergerüsts und auf den Zerfall von ungesättigten Kettenenden zurückzuführen. Diese Bausteine, des durch radikalische Polymerisation erhaltenen Polymers, sind Strukturdefekte, die durch Kettenabbruchreaktionen während der Polymerisation entstanden sind. Bei 375 °C zerfällt der Rest des Polymers.^[134,139,140]

Abbildung 102 zeigt die thermogravimetrische Analyse des synthetisierten PMMA-SnO₂-Verbundwerkstoffes. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der

Partikel im Verbundwerkstoff wurden zwei Proben analysiert: eine in der augenscheinlich wenige Partikel und eine in der viele Partikel vorlagen.

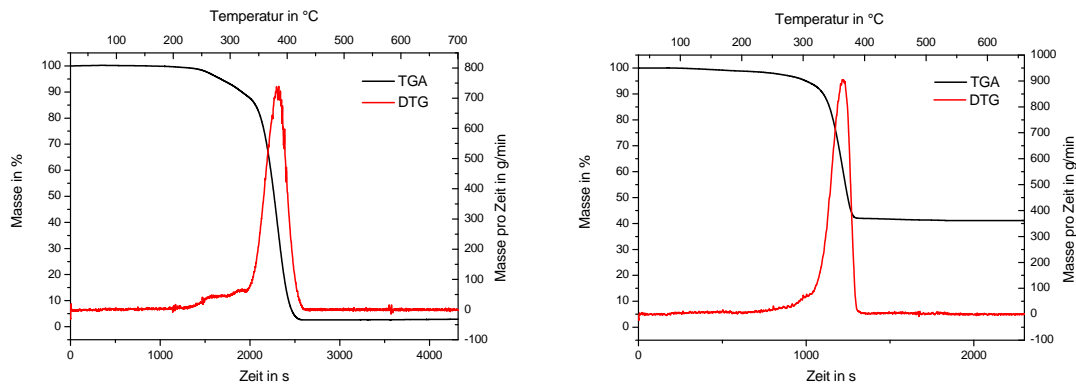


Abbildung 102: Thermogravimetrische Analyse des PMMA-SnO₂-Verbundwerkstoffes. Da die Partikel nicht homogen verteilt im Verbundwerkstoff vorlagen, wurden zwei verschiedene Proben analysiert. Links: Probe, die augenscheinlich wenige Partikel enthält. Rechts: Probe, die augenscheinlich viele Partikel enthält.^[136]

Die TGA des Verbundwerkstoffes zeigt, dass die Anwesenheit der oberflächenmodifizierten Partikel Einfluss auf den Kristallisationsprozess genommen hat. Der erste und zweite Zerfallsprozess, der in reinem PMMA auf den Zerfall der Produkte durch Kettenabbruchreaktionen zurückzuführen ist, sind nahezu nicht mehr festzustellen. Der Verbundwerkstoff zerfällt in einem Schritt bei ca. 375 °C. Dieses Ergebnis steht wiederum im Einklang mit den Resultaten von *Demir et al.* bei der Darstellung des PMMA-ZnO-Verbundwerkstoffes.^[134] Sie schlugen aufgrund dieser Ergebnisse einen Reaktionsmechanismus vor, der die Einflussnahme der oberflächenmodifizierten Partikel auf den Polymerisationsprozess erklärt. Auf diesen wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die den Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die radikalische Polymerisation erklären können. Zum einen könnten die Startradikale mit der Partikeloberfläche reagieren. Dadurch würde es jedoch zu einer geminderten Effektivität des Radikalstarters kommen und somit zu weniger freien Radikalen zu Beginn der Polymerisation.

Dies kann man jedoch in Abbildung 100 nicht erkennen. Im Gegenteil verhalten sich die Werte der prozentualen Umsetzung der Polymerisation zu Beginn der Reaktion gleich.^[134]

Eine zweite Möglichkeit der Einflussnahme der Partikeloberfläche auf freie Radikale in der Reaktionslösung kann durch das Auftreten von Disproportionierungs- bzw. Kombinationsreaktionen erklärt werden. Durch die Anlagerung von freien Radikalen an die Partikeloberfläche müsste es jedoch zur Bildung einer PMMA-Schicht (*grafting*) um die Partikel kommen. Des Weiteren führen Disproportionierungen zu Vinylidenenden durch die damit verbundene β -H-Abstraktion am Polymer. Die TGA in Abbildung 102 zeigt jedoch, dass die Zerfallsprozesse dieser durch Kettenabbruchsreaktionen entstandenen Gruppen, aufgrund der Anwesenheit der oberflächenmodifizierten Nanopartikel, nahezu nicht mehr vorhanden sind.^[134]

Da die ersten beiden Lösungsvorschläge des Reaktionsmechanismus zwischen Partikeloberflächen und Radikalen aus der Reaktionslösung durch die Charakterisierung des Verbundwerkstoffes widerlegt werden konnten, schlugen *Demir et al.* Reaktionen der freien Radikale mit den auf der Partikeloberfläche befindlichen Hydroxylgruppen vor. Metalloxid Nanopartikel sind grundsätzlich von Hydroxylgruppen besetzt. Da durch die Oberflächenmodifikation mit *tert*-Butylphosphonsäure auch keine vollständige Besetzung erreicht wurde, sind weiterhin Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche vorhanden. Es sollte somit zu einem degenerativen Transfer eines Wasserstoffatoms zu einem freien Radikal kommen. Die entstehenden Radikale an der Oberfläche der Partikel können nun verschiedene mögliche Reaktionen eingehen. Zum einen könnten sie sofort mit freien Radikalen weiterreagieren, was wiederum zum *grafting* führen würde, das jedoch nicht festgestellt werden kann. Des Weiteren kann es sich bei den Radikalen auf der Partikeloberfläche um extrem inaktive Radikale handeln. Diese würden jedoch die Polymerisationsrate herabsetzen, was ebenfalls nicht in Abbildung 100 zu erkennen ist. Aus diesen Erkenntnissen lassen sich zwei Schlussfolgerungen herleiten. Die meisten Kettenabbruchsreaktionen unter Beteiligung der Nanopartikel laufen über einen

degenerativen Transfer ab und die neu gebildeten Radikale auf den Partikeloberflächen müssen durch Reaktionen mit anderen Molekülen neue freie Radikale bilden. Dieses kann z. B. durch die Reaktion mit angelagerten Wassermolekülen zustande kommen. Dadurch würden Hydroxylradikale entstehen, die wiederum als Radikalstarter agieren können.^[134]

Zusammenfassend über den Reaktionsmechanismus der radikalischen *in situ*-Polymerisation von MMA in Gegenwart von modifizierten Metalloxid Nanopartikeln ist zu sagen, dass nach kurzer Reaktionszeit und somit geringer Umsetzung, die Nanopartikel nur geringen Einfluss auf den Polymerisationsprozess nehmen. Dies ist durch den ähnlichen Verlauf der Kurven aus Abbildung 100 ersichtlich. Durch die Viskositätserhöhung der Reaktionslösung aufgrund der fortschreitenden Polymerisation bei mittlerer Umsetzung kommt es zu weniger normalen Abbruchreaktionen der freien Radikale. Es wird nun der degenerative Transfer zur Partikeloberfläche bevorzugt.^[134]

Die angestrebte Modifikation der optischen Eigenschaften durch die Steigerung des Brechungsindex im Verbundwerkstoff konnte nicht erreicht werden, da die Nanopartikel inhomogen verteilt vorlagen. Die Sedimentation von Nanopartikeln bei der Darstellung von Polymerverbundwerkstoffen ist ein bekanntes Problem. Es spielen hierbei Faktoren wie Partikelkonzentration, Partikelform, Partikelgröße und die Art des Solvens eine entscheidende Rolle. Ebenso die Viskositätssteigerung des Solvens während der *in situ*-Polymerisation fördert die Sedimentation von Partikeln.^[141] In der vorliegenden Arbeit sollte die Partikelkonzentration kein Grund für die Sedimentation der Partikel gewesen sein. Es wurden 6 wt% Zinn(IV)oxid Nanopartikel eingesetzt, was ein sehr geringer Wert ist. Jedoch kann die Partikelform einen entscheidenden Anteil an dem auftretenden Prozess haben. Unter Partikelform ist im weitläufigen Sinn auch die Oberflächenmodifikation der Partikel zu sehen. In der Arbeit von *Demir et al.* wurde gezeigt, dass mit *tert*-Butylphosphonsäure modifizierte Zinkoxid Nanopartikel zur Dispersion in

MMA geeignet sind.^[134] Die Ergebnisse der TGA-MS der mit *tert*-Butylphosphonsäure modifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikel der vorliegenden Arbeit ergaben jedoch einen sehr geringen Besetzungsgrad. Eine zu geringe Oberflächenmodifikation hat eine unzureichende Dispersion zur Folge, die während der Polymerisation zu einer inhomogenen Verteilung der Partikel führt. Des Weiteren zeigten die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie sehr breite Reflexe. Diese wurden auf Defekte im kristallinen Aufbau zurückgeführt, da man durch die Auswertung von elektronenmikroskopische Aufnahmen, die berechnete mittlere Partikelgröße mittels der Halbwertsbreite der Reflexe eines Diffraktogramms (*Scherrer-Formel*) widerlegen konnte. Diese Defekte können ebenfalls ein Grund für die unzureichende Anlagerung des Surfactants gewesen sein und somit die Sedimentation gefördert haben.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist festzustellen, dass die Darstellung eines Polymer-Metalloxid-Verbundwerkstoffes in entscheidender Weise von den Charakteristika der Metalloxid Nanopartikel abhängig ist. Um eine homogene Verteilung der Partikel im Polymer zu gewährleisten, müssen diese die oben beschriebenen Eigenschaften, wie z. B. eine ausreichende Oberflächenmodifikation, besitzen. Ansonsten sedimentiert das Metalloxid und gewünschte modifizierte optische Eigenschaften im Verbundwerkstoff sind nicht erreichbar.

5.3 Experimentelles

Radikalische Polymerisation von Methylmethacrylsäure in Anwesenheit von oberflächenmodifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln zu einem PMMA-SnO₂-Verbundwerkstoff

Es werden 6.0 mg ($3.98 \cdot 10^{-5}$ mol) mit *tert*-Butylphosphonsäure modifizierte Zinn(IV)oxid Nanopartikel in 100 mg ($9.99 \cdot 10^{-4}$ mol) Methylmethacrylsäure im Ultraschallbad für 15 Minuten dispergiert. Die Dispersion ruht anschließend für 12 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird nochmals für 30 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend 1.5 mg ($9.13 \cdot 10^{-6}$ mol) Azobisisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Um der Polymerisationslösung unerwünschten Sauerstoff zu entziehen, friert man die Lösung in flüssigen Stickstoff ein und taut sie anschließend wieder auf. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Die Polymerisation läuft unter Schutzgasatmosphäre (Argon) ab und wird gestartet indem die Reaktionslösung in ein auf 60 °C vorgeheizten Wasserbad gegeben wird. Nach 3 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Die Ausbeute der Polymerisation liegt bei 91%.

5.4 Literatur

- ¹³¹ G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83-114.
- ¹³² J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharai, I. Jasiuk, *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *393*, 1-11.
- ¹³³ M. Avella, M. E. Errico, E. Martuscelli, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 213-217.
- ¹³⁴ M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 763-770.
- ¹³⁵ T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris Jr., W. H. Awad, J. R. Shields, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2072-2078.
- ¹³⁶ B. Terlan, *Masterarbeit*, Koc Universität Istanbul, 2007.
- ¹³⁷ a) E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Macromol. Chem.* **1948**, *1*, 169. b) R. G. V. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **1942**, *150*, 336. c) M. Buback, M. Egorov, R. G. Gilbert, V. Kaminsky, O. F. Olaj, G. T. Russell, P. Vana, G. Zifferer, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2570.
- ¹³⁸ G. A. Oneil, M. B. Wisnudel, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7477.
- ¹³⁹ T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2160.
- ¹⁴⁰ L. E. Manring, D. Y. Sogah, G. M. Cohen, *Macromolecules* **1989**, *22*, 4652.
- ¹⁴¹ A. Shojaei, R. Arefinia, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 7565-7578.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Methoden der Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln, deren Stabilisierung durch unterschiedliche Surfactants und der Einbau der Nanomaterialien in PMMA beschrieben und die erhaltenen Materialien charakterisiert. Durch die Darstellung eines Verbundwerkstoffes aus PMMA und Zinn(IV)oxid Nanopartikeln erhoffte man sich Eigenschaftsmodifikationen des reinen Polymers.

Die Darstellung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln wurde über drei verschiedene Reaktionswege durchgeführt: a) durch die oxidative Pyrolyse von Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen, b) durch eine *Solvothermal-Synthese* von Zinnacetat mit Ethanol und c) durch eine säurekatalysierte Fällungsreaktion von Zinnacetat mit Pentanol.

Die Synthese von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln durch die oxidative Pyrolyse von Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen stellt eine Abwandlung der häufig benutzten *Pechini-Methode* zur Darstellung von Metalloxiden dar. Die Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen wurden im organischen Solvens durch Fällungsreaktionen isoliert und anschließend charakterisiert. Dabei konnte deutlich gemacht werden, dass das verwendete Polymer nicht nur als Binder agiert, sondern definierte Netzwerkstrukturen aus Polymer und Zinnverbindungen dargestellt wurden. Durch die oxidative Pyrolyse dieser Precursor konnten Zinn(IV)oxid Nanopartikel synthetisiert werden. Die Modifikation der Pyrolyseparameter Temperatur und Gasatmosphäre ermöglichte eine einfache Einstellungsmöglichkeit der Partikeleigenschaften wie mittlere Partikelgröße, Defektbehaftung des Kristallgitters und kristalline Phase von Zinn(IV)oxid. Neben der thermodynamisch stabilen tetragonalen Phase des Zinn(IV)oxid erhielt man bei bestimmten Pyrolysebedingungen ebenfalls die metastabile orthorhombische Phase des Zinn(IV)oxid. Durch eine Analyse der erhaltenen Ergebnisse konnte der Kristallisationsprozess von Zinn(IV)oxid

untersucht und erklärt werden. Trotz der einfachen Darstellungsweise und der leicht zu beeinflussenden Partikeleigenschaften besitzt diese Methode einen entscheidenden Nachteil gegenüber Synthesen in Lösung. Durch die Pyrolyse und die Kristallisation der Zinn(IV)oxid Nanopartikeln bei hohen Temperaturen erhielt man immer Agglomerate des Metalloxids. Diese Agglomerate konnten anschließend nicht mehr aufgebrochen werden.

Die Darstellung von ITO Nanopartikeln durch die oxidative Pyrolyse von Indium-Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen mittels dieser Synthesemethode zeigte, dass der gewählte Syntheseweg eine sehr einfache Möglichkeit bietet, das gewünschte Indium-Zinn-Verhältnis im kristallinen Mischoxid einzustellen.

Die zweite und dritte Methode zur Darstellung von Zinn(IV)oxid Nanopartikeln basierte auf der Veresterungsreaktion von Zinnacetat mit einem Alkohol. Bei dieser Reaktion entstand neben dem Ester und Wasser Zinnoxid als Reaktionsprodukt. Bei der durchgeführten *Solvothermal-Synthese* benutzte man Zinnacetat und Ethanol als Ausgangsverbindungen. Das kristalline Reaktionsprodukt waren Nanopartikel der stabilen tetragonalen Phase des Zinn(IV)oxid. Im Fall der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinn(IV)acetat und Pentanol konnte man zwar eine erhebliche Verkürzung der Reaktionszeit erreichen, jedoch erhielt man neben dem kristallinen Zinn(IV)oxid weitere Nebenprodukte. Der entscheidende Vorteil dieser beiden Synthesen in Lösung gegenüber der Darstellung durch die oxidative Pyrolyse von Zinn-Polymer-Netzwerkverbindungen ist die Möglichkeit der Oberflächenmodifikation der Nanopartikel während der Synthese. So wurden Partikel mit den angelagerten Surfactants TIRON[®], *tert*-Butylphosphonsäure und 1-Octylphosphonsäure dargestellt. Die Anlagerung der oberflächenmodifizierenden Substanzen konnte über verschiedene Analysemethoden bewiesen und charakterisiert werden. Des Weiteren konnte der optimale Zeitpunkt für die Zugabe des Surfactants in die Reaktionslösung der säurekatalysierten Fällungsreaktion von Zinnacetat in Pentanol bestimmt werden. Eine Aufgabe der oberflächenmodifizierenden Substanz war die Beeinflussung des Kristallisationsprozesses insofern, dass das erhaltene kristalline Material eine möglichst geringe mittlere Partikelgröße

und eine enge Partikelgrößenverteilung hatte. Ein weiteres durch die Oberflächenmodifikation erreichtes Ziel war die Möglichkeit der Dispersion der Partikel in Lösung. Dieses Kriterium war entscheidend für die Einarbeitung der Nanopartikel in das Polymer PMMA.

Die Synthese des PMMA-Zinn(IV)oxid-Verbundwerkstoffes wurde mittels einer radikalischen *in situ*-Polymerisation mit *tert*-Butylphosphonsäure modifizierten Zinn(IV)oxid Nanopartikeln in Methylmethacrylat durchgeführt. Durch die Auswertung der Ergebnisse der Polymerisation konnte der Einfluss der modifizierten Nanopartikel auf den Polymerisationsmechanismus gezeigt werden. Neben einer erhöhten thermischen Stabilität des Materials wurde auch eine Herabsetzung des *Gel-Effektes* aufgrund der Wechselwirkung der in der Lösung vorliegenden Radikale mit der Partikeloberfläche festgestellt. Ein entscheidender Nachteil des erhaltenen Verbundwerkstoffes war die Sedimentation der Partikel im Polymer, die die Charakterisierung der optischen Eigenschaften des Materials nicht möglich machte. Es konnten jedoch die zur Sedimentation führenden Probleme erkannt werden und es wurden für weiterführende Arbeiten Lösungsvorschläge aufgestellt.

7 Anhang

Chemikalien

Name	Firma	Reinheit	Anmerkungen
Dibutylzinndiacetat	Fluka	>98%	
Dimethylzinndiacetat	Aldrich	97%	
Dioctylzinndiacetat	Pfaltz & Bauer		
Zinn(II)acetat	Acros		
Zinn(IV)acetat	Aldrich		
Indium(III)nitrat-Pentahydrat	Aldrich	99.9%	
<hr/>			
Azobisisobutyronitril (AIBN)	Acros	98%	
<i>tert</i> -Butylphosphonsäure	Aldrich	98%	
1-Octylphosphonsäure	Alfa Aesar	98%	
TIRON®	Acros		
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Acros	99%	
<hr/>			
Polyacrylsäure	Aldrich		M _w =2000 g/mol
Poly(methylmethacrylat-co-methacrylsäure)	Fluka		M _w =500000-1000000 g/mol
Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)	Acros		
Methylmethacrylat	Merck		
<hr/>			
Ammoniumhydroxid	Acros		25%
Natriumhydroxid	WTL Laborbedarf	99%	
Salzsäure	WTL Laborbedarf		37%
Ethanol	Aldrich	99.8%	
2-Methoxyethylether	Acros	99%	
1-Pentanol	Acros	99%	

Geräte und Verwendung

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die DLS-Messungen wurden an einem Gerät des Typs *Malvern Zetasizer 3000* durchgeführt. Die Analyseproben wurden durch Dispersion der Partikel in Wasser bzw. MMA im Ultraschallbad erstellt.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC wurde mit folgenden Geräten und Parametern durchgeführt: Säule *SD+* (Porosität: 10^6 , 10^4 , 500 \AA ; Partikelgröße 10 \mu m ; Dimensionen: $0.8 \times 30 \text{ cm}$), Pumpe *Waters 515*, Probensammler *Waters 717 plus*, Detektoren *ERC RI-101* und *UV S-3702 (SOMA)*, Lösungsmittel THF ($30 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 mL/min).

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem *Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer PW 1820* der Firma Philipps aufgenommen. Die feingemörserte Probe wurde flach auf einen Aluminiumträger aufgestrichen und die Reflexe wurden sequentiell mit einem Zählrohr erfasst. Dabei wurde der Probenträger kontinuierlich um den Winkel Θ verschoben und der Detektor mit dem doppelten Winkel 2Θ nachgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs *LEO 1530 Gemini* durchgeführt. Zur Präparation der Proben wurde das Pulver auf einen Kohlenstoff-Leittab aufgebracht und angepresst. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von $1\text{-}3 \text{ kV}$ in einem Arbeitsabstand von $2\text{-}5 \text{ mm}$ durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden mit den Geräten *Zeiss EM 902*, *Zeiss 912 Omega* und *Tecnai F20* durchgeführt. Zur Präparation der Proben wurde das Pulver in dest. Wasser dispergiert und anschließend je ein Tropfen auf kohlebefilmte Kupfernetzchen gegeben. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von $80\text{-}200 \text{ kV}$ und verschiedenen Vergrößerungen durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie (TGA-MS)

Die TGA-MS wurde mit dem Gerät *Mettler Toledo TGA/SDT A851* durchgeführt. Die Probenkammer wurde während der Messung mit einem Gasfluss von 30 mL/min gespült (N₂, O₂ oder Luftgemisch). Die Heizrate lag bei 10 °C/min.

IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopische Analyse wurde an den Geräten des Typs *Nicolet 730 FTIR-Spektrometer* und *Perkin Elmer Paragon FTIR-Spektrometer* durchgeführt. Die verwendeten KBr-Presslinge bestanden aus 5wt% zu analysierende Probe und 95wt% KBr. Die typische Masse der Presslinge lag zwischen 150 und 200 mg.

UV-Spektroskopie

Die UV-spektroskopische Analyse wurde an dem Gerät *Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS-Spektrometer* durchgeführt. Zur Messung wurden die Partikel in dest. Wasser (Konzentration 1.5 mg/10 mL H₂O) dispergiert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ¹H NMR-Spektren wurden an einem *Bruker 300-MHz-Spektrometer* aufgenommen. Als Lösungsmittel verwendete man CDCl₃.