

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).



DIPLOMARBEIT

Über den Einfluss der Aggregation auf die UV-induzierte
Ladungstrennung an TiO_2 - und ZrO_2 -Nanopartikeln

Ausgeführt am Institut für Materialchemie
Bereich Physikalische Chemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao. Univ. Prof. Oliver Diwald

durch

Nicolas Siedl

Vorderschroffenau 144, 5323 Ebenau

An dieser Stelle möchte ich Prof. Oliver Diwald, für die Möglichkeit meine Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe „Physikalische Chemie kleiner Teilchen“ durchzuführen und für die herzliche Betreuung während der Diplomarbeit danken.

Ebenfalls möchte ich mich bei DI Michael Elser und DI Alexander Riss für die Einführung in das Gebiet der Elektronen-Spin-Resonanzspektroskopie und für die vielen hilfreichen Diskussionen bedanken.

Dr. Johannes Bernardi danke ich für die Anfertigung der Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen.

Besonderer Dank gilt dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Nr. P19702) für die finanzielle Unterstützung dieser Diplomarbeit.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für die hingebungsvolle Unterstützung während meines Studiums sehr herzlich bedanken.

1	EINLEITUNG	5
2	AUFGABENSTELLUNG.....	8
3	GRUNDLAGEN	9
3.1	KRISTALLOGRAPHISCHE PHASEN UND DEREN THERMODYNAMISCHE STABILITÄT	9
3.1.1	<i>Zirkondioxid (ZrO₂).....</i>	9
3.1.2	<i>Titandioxid (TiO₂).....</i>	12
3.2	ELEKTRONISCHE STRUKTUR.....	13
4	EINFÜHRUNG IN DIE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	15
4.1	ELEKTRONEN-SPIN-RESONANZ-SPEKTROSKOPIE	15
4.1.1	<i>Prinzip.....</i>	15
4.1.2	<i>ESR-Spektroskopie an polykristallinen Proben.....</i>	19
4.1.3	<i>Physikalische Bedeutung der g-Werte von O⁻- und O₂⁻-Spezies</i>	20
4.1.4	<i>Methodik.....</i>	21
4.1.5	<i>Sauerstoff als Oberflächensonde in der ESR-Spektroskopie</i>	23
4.1.6	<i>Volumetrische Bestimmung von photoadsorbierten Sauerstoff.....</i>	24
5	EXPERIMENTELLES.....	26
5.1	HERSTELLUNG DER PROBEN.....	26
5.1.1	<i>Herstellung der hochdispersen Pulver.....</i>	26
5.1.2	<i>Herstellung der Mischpulver.....</i>	28
5.1.3	<i>Herstellung der wasserbehandelten Proben.....</i>	28
6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	29
6.1	CHARAKTERISIERUNG DER PARTIKELEIGENSCHAFTEN: GRÖÖE, STRUKTUR UND GESTALT	29
6.1.1	<i>Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....</i>	29
6.1.2	<i>Untersuchung mittels Röntgendiffraktion.....</i>	32
6.1.3	<i>N₂-Sorptionen.....</i>	35
6.1.4	<i>Zusammenfassende Betrachtungen</i>	38
6.2	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE MITTELS DIFFUSER REFLEXION	40
6.3	UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT DER ZRO ₂ -PARTIKEL	41
6.3.1	<i>Zusammenfassende Betrachtungen</i>	43

6.4	LICHT-INDUZIERTER LADUNGSTRENNUNG	44
6.4.1	<i>Bestrahlung der TiO₂ Proben</i>	47
6.4.2	<i>Bestrahlung der ZrO₂-Proben</i>	54
6.4.3	<i>Bestrahlung der Mischproben</i>	61
6.5	VERGLEICH DER LADUNGSTRENNUNGS-AUSBEUTEN	69
6.5.1	<i>Ausbeute an O₂⁻ (TiO₂)-Radikalen auf den isolierten und aggregierten Partikeln nach Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar) und T = 140 K</i>	69
6.5.2	<i>Ausbeute an O₂⁻ (ZrO₂)-Radikalen auf den isolierten und aggregierten Partikeln nach Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar) und T = 140 K</i>	70
7	ZUSAMMENFASSUNG	72
8	LITERATURVERZEICHNIS	74

1 Einleitung

Die Motivation, den Einfluss von Nanopartikel-Grenzflächen auf die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften von Metalloxid-Pulvern zu untersuchen, kann anhand folgender Anwendungen verdeutlicht werden.

Photokatalyse

Die intensive Forschung der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der Photokatalyse ist durch das enorme Interesse an der Entwicklung neuer Anwendungen, wie zum Beispiel photoelektrochemische Zellen zur Wasserspaltung¹⁻⁴ und selbstreinigende Oberflächen^{5,6} gegeben.

In diesem Zusammenhang ist TiO₂ das am meisten untersuchte Oxid. Es ist ungiftig, stabil gegenüber Photokorrosion, kommerziell erhältlich und preisgünstig.^{7,8}

Der grundlegende Prozess in der Photokatalyse ist die Licht-induzierte Erzeugung von Ladungsträgern⁹, welche sehr reaktive Radikale darstellen und in weiterer Folge an Reduktions- oder Oxidationsreaktionen teilnehmen.

Um höhere Leistungsfähigkeiten der Photokatalysatoren zu erreichen, müssen drei grundlegende Herausforderungen bewältigt werden:

- Eine höhere Selektivität und Reaktivität,
- Rotverschiebung der Absorptionskante der Photokatalysatoren für eine bessere Nutzung des Sonnenspektrums und
- die Verminderung der Rekombination der generierten Ladungsträger.

Neueste Forschungen ergaben, dass die Einführung von Grenzflächen, wie zum Beispiel zwischen einem Metall und einem Oxid oder zwischen zwei unterschiedlichen Oxiden, ein möglicher Ansatz zur Bewältigung der genannten Herausforderungen ist.¹⁰⁻¹⁴

Kommerzielles nanostrukturiertes TiO₂ des Typs P25 der Firma Degussa, besteht aus einer Partikelmischung der Anatas- und Rutilphase im Verhältnis von circa 70 zu 30. Gegenüber den beiden Reinphasen zeigt es eine hervorragende photokatalytische Aktivität. Es wird vermutet, dass es durch die Grenzflächen zwischen den Anatas- und Rutil-Partikeln zur Bildung von zusätzlichen katalytisch besonders aktiven Defektzentren (catalytic hot spots)

kommt. Des Weiteren können an Rutil-Partikeln photogenerierte Elektronen aus dem Leitungsband durch die Grenzfläche auf Defektzentren an Anatas-Partikel übertragen werden, während die Elektronen-Löcher am Rutil-Partikel verbleiben.^{15,16} Siehe Abbildung 1.1.

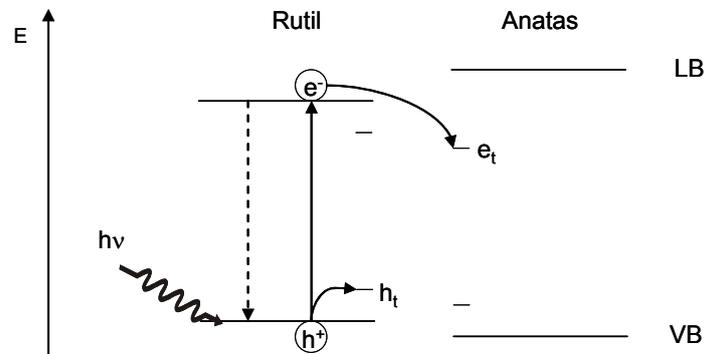


Abbildung 1.1: Modell für den Elektronentransfer von Rutil-Partikeln auf Anatas-Partikel über die Rutil/Anatas-Grenzfläche. (in Anlehnung an¹⁶)

Dies führt zu einer wirksamen Trennung der Ladungsträger in zwei unterschiedlichen, voneinander getrennten, kristallinen Phasen und setzt somit die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Ladungsträger am Rutil-Partikel herab. Ein weiterer positiver Effekt dieser Rutil/Anatas-Verbindung ist, dass Rutil im Gegensatz zu Anatas einen höheren Anteil des sichtbaren Lichts (< 415 nm) absorbiert und somit zusätzliche Photonen zur Ladungstrennung genutzt werden können.

Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen

Mesoporöse Netzwerke, bestehend aus Metalloxid-Nanopartikeln im Größenbereich von 5 nm bis 200 nm, erlangen immer größere Bedeutung im Bezug auf die Herstellung von Elektroden für Solarzellen¹⁷⁻²⁰ oder selbstreinigenden Oberflächen^{21,22}. In beiden Fällen ist der Elektronentransfer durch die Partikelgrenzflächen von fundamentaler Bedeutung. Das Verständnis, beziehungsweise die Optimierung dieses Elektronentransfers durch die Partikelgrenzflächen wird in Zukunft eine wesentliche Rolle in der Leistungssteigerung unterschiedlicher Anwendungen spielen.

Im Aufbau von Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen²³ kommen mesoporöse TiO_2 -Filme, die mit Farbstoffmolekülen beschichtet sind, zum Einsatz. Die von einfallenden Photonen in angeregte Zustände des Farbstoffmoleküls gehobenen Elektronen werden umgehend in das Leitungsband der TiO_2 -Partikel übertragen und durch den TiO_2 -Film zur Elektrode abgeleitet. Nun können Elektronen aber auch, anstatt in den äußeren Stromkreis abgeleitet zu werden, an

die Oberfläche der TiO₂-Partikel diffundieren und dort zu unerwünschten Nebenreaktionen beziehungsweise zu Rekombination führen. Um diese Grenzflächenrekombinationen der Elektronen zu vermindern, wurde versucht den TiO₂-Film mit einem isolierenden Metalloxid, als Barriere zwischen dem TiO₂-Film und den Farbstoffmolekülen, zu beschichten.^{24,25} Als isolierende Schichten wurden Al₂O₃, ZrO₂ und SiO₂ geprüft und es konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung des TiO₂-Films mit Al₂O₃ sowohl zu einer wesentlichen Herabsetzung der Grenzflächenrekombination²⁶ als auch zu einer Leistungssteigerung²⁴ der Solarzelle führt.

Charakterisierung von Partikeleigenschaften

Im Zuge der Herstellung von Nanopartikeln in Lösung und deren anschließender Trocknung muss davon ausgegangen werden, dass es bis zu einem gewissen Grad zur Ausbildung von Grenzflächen zwischen den einzelnen Partikeln kommt. Somit ist es an diesen Materialien nicht möglich, eindeutige Aussagen zu Partikeleigenschaften, die auf die Ausbildung von Grenzflächen rückzuführen sind, zu machen.

Jedoch ist es möglich, über die chemische Gasphasendeposition, also Lösungsmittel-frei, Metalloxid-Nanopartikel herzustellen.²⁷ Nach Charakterisierung der Eigenschaften dieser isolierten Partikel können über Wasserbehandlung gezielt Grenzflächen zwischen den Partikeln erzeugt werden.²⁸ Durch Charakterisierung des damit erhaltenen Materials kann nun der Einfluss der Grenzflächen auf die Partikeleigenschaften als solcher untersucht werden.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll die Auswirkung von Partikelgrenzflächen zwischen Nanopartikeln auf die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften entsprechender Pulverproben untersucht werden.

Die isolierten Nanopartikel werden über die Methode der Chemischen Gasphasendeposition (CVD) hergestellt²⁷ und deren Größe, Struktur, Gestalt und spektroskopische Eigenschaften im Anschluss charakterisiert.

In dem darauffolgenden Schritt werden die Partikel in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend durch Verdampfen des Wassers zur Aggregation gebracht.²⁸ Die strukturellen, morphologischen und spektroskopischen Eigenschaften der resultierenden Partikelnetzwerke werden mit denen der Ausgangsmaterialien verglichen, um auf den Einfluss der Korngrenzenbildung zu schließen.

Zur Untersuchung der Partikelgröße, Struktur und Morphologie der Proben wird die Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) eingesetzt. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und Porosität werden Stickstoffsorptionsmessungen herangezogen. Die in den Proben auftretenden kristallographischen Phasen werden mit Hilfe der Röntgendiffraktion (XRD) identifiziert.

Die UV/VIS-Spektroskopie in diffuser Reflexion wird zur Untersuchung der im Zuge der Partikelaggregation eingetretenen Veränderungen der optischen Eigenschaften herangezogen.

Weiters wird mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanzspektroskopie (ESR) der Einfluss der Korngrenzen auf die photoinduzierte Ladungstrennung an den Partikeln qualitativ und quantitativ untersucht.

3 Grundlagen

3.1 Kristallographische Phasen und deren thermodynamische Stabilität

3.1.1 Zirkondioxid (ZrO_2)

Je nach Art der Herstellung kann ZrO_2 in fünf unterschiedlichen Struktur-Modifikationen vorkommen. Die häufigsten sind monoklin, tetragonal und kubisch. Weiters existieren noch zwei orthorhombische Hochdruckmodifikationen.^{29,30} Unter Normalbedingungen liegt Zirkondioxid als monokline Modifikation mit dem mineralischen Namen Baddeleyit vor. Ab einer Temperatur von 1200 °C kommt es bei Partikelgrößen $d > 10$ nm zu einer Phasenumwandlung der monoklinen in die tetragonale Phase. Die kubische Phase ist erst oberhalb von 2300 °C stabil. Die verschiedenen Phasen weisen zum Teil erhebliche strukturelle Unterschiede auf. In der monoklinen Struktur sind die Zr^{4+} -Kationen siebenfach koordiniert und es existieren dreifach und vierfach koordinierte Sauerstoffanionensorten.³⁰ Im tetragonalen Gitter gibt es nur vierfach koordinierte Sauerstoffanionen und die Zr^{4+} -Kationen sind achtfach koordiniert.³¹

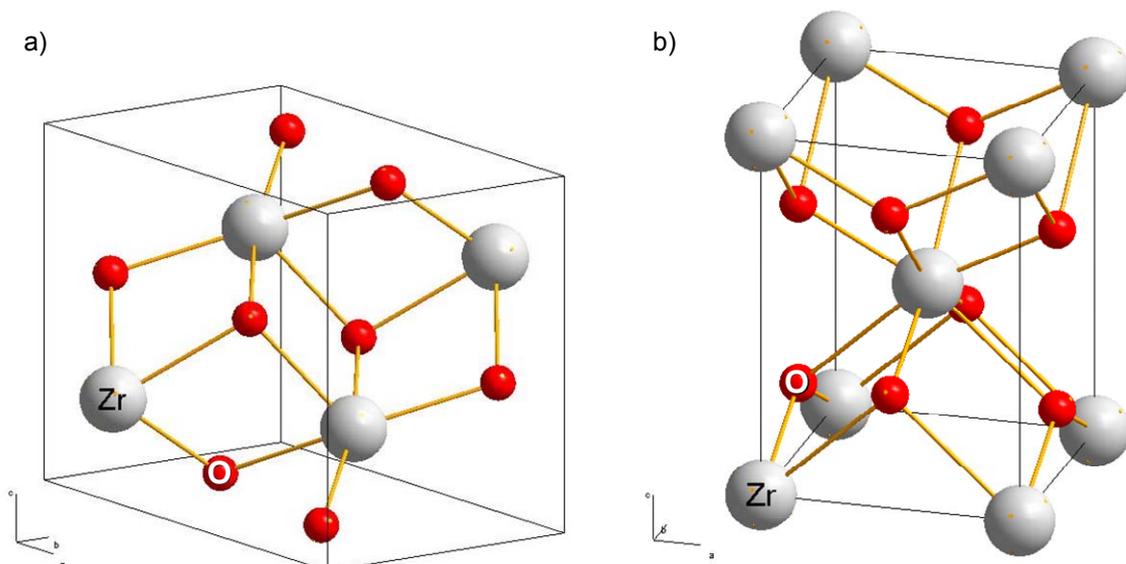


Abbildung 3.1.1: Elementarzelle der a) monoklinen und b) tetragonalen ZrO_2 -Phase.

Die Hochtemperaturphasen können einerseits durch Zusatz niederwertiger Oxide, zum Beispiel Y_2O_3 , stabilisiert werden. Andererseits übt die Partikelgröße im Bereich unter 10 nm

einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der jeweiligen Festkörperphase aus. Dies kann durch folgende Zusammenhänge genauer erläutert werden.

$$\Delta G^0 = \Delta_f G_{monoklin}^0 - \Delta_f G_{tetragonal}^0 + A_{monoklin} * \gamma_{monoklin} + A_{tetragonal} * \gamma_{tetragonal} \quad \text{Gl. 3.1.1}$$

ΔG^0 [J* mol^{-1}] freie Standard Enthalpie der Umwandlung von der monoklinen Phase zur tetragonalen Phase

$\Delta_f G^0$ [J* mol^{-1}] freie Standard Bildungsenthalpie für einen unendlich ausgedehnten Festkörper

A [m^2 * mol^{-1}] molare Oberfläche

γ [J* m^{-2}] freie Oberflächenenergie

Betrachtet man die Literaturwerte der einzelnen thermodynamischen Parameter kommt man zu folgendem Schluss:

$$\Delta_f G_{monoklin}^0 < \Delta_f G_{tetragonal}^0 \quad \text{Gl. 3.1.2}$$

$$\gamma_{monoklin} > \gamma_{tetragonal} \quad \text{Gl. 3.1.3}$$

Aus Gl. 3.1.2 folgt, dass bei ausschließlicher Betrachtung der freien Bildungsenthalpien der Festkörper die Ausbildung der monoklinen Phase begünstigt ist. Betrachtet man jedoch den in Gl. 3.1.3 dargestellten Zusammenhang, so ist die Ausbildung einer Oberfläche mit monokliner Struktur energetisch ungünstiger als die Ausbildung einer Oberfläche mit tetragonaler Struktur. Aufgrund dieser Argumente wird aus Gl. 3.1.1 deutlich, dass mit Verringerung der Partikelgröße beziehungsweise Erhöhung der Dispersion, die das Verhältnis der Anzahl an Oberflächenatome zur Anzahl der Gesamtatome eines Kristalliten beschreibt, die Bildung der tetragonalen Phase begünstigt wird, da der Einfluss der Oberflächenenergie bestimmend ist.

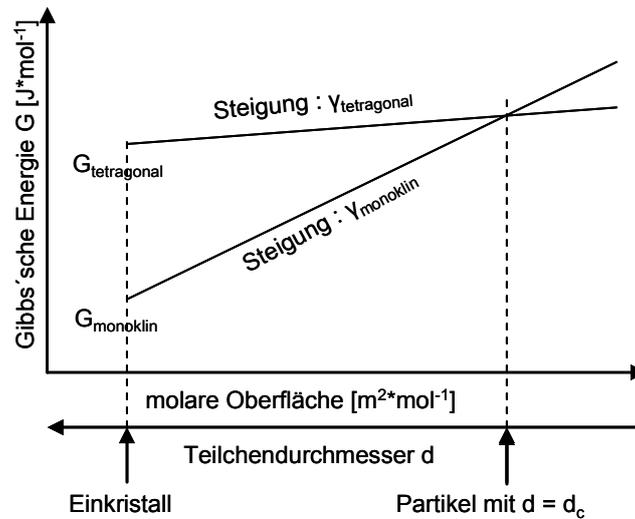


Abbildung 3.1.2: Einfluss der molaren Oberfläche A [$\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$] beziehungsweise der Partikeldurchmessers d auf die Gibbs'sche Energie G [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] für monokline und tetragonale ZrO_2 -Kristallite.

Für spannungsfreie Kristallite wurde ein kritischer Partikeldurchmesser d_c von 10 nm bestimmt, ab welchem die Gesamtenergie der tetragonalen Kristallite geringer als die der monoklinen Kristallite ist.³² Unterhalb dieses Durchmessers können ZrO_2 -Kristallite in der tetragonalen Modifikation vorliegen.

3.1.2 Titandioxid (TiO₂)

TiO₂ kann in zwei unterschiedlichen Modifikationen, Anatas und Rutil, vorkommen.

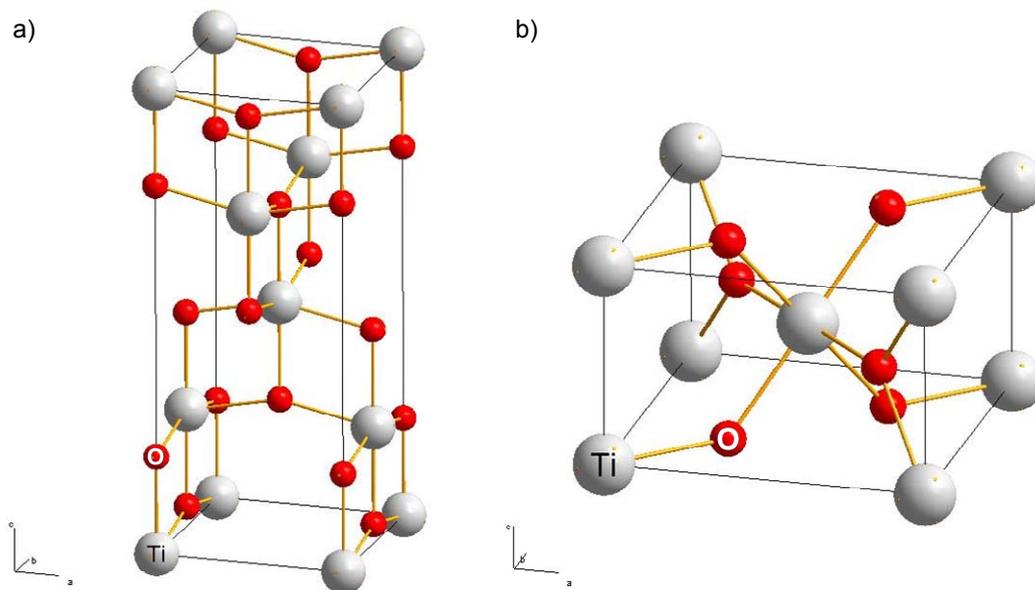


Abbildung 3.1.3: Elementarzelle der a) Anatas- und b) Rutilphase.

Bei makroskopischen Kristallen zeichnet sich die Rutilmodifikation als stabilere aus. Jedoch ist für Partikel, welche kleiner als 14 nm sind, die Anatasmodifikation die stabilere. Dies kann, analog zum Zirkondioxid, durch folgende Zusammenhänge genauer erläutert werden.

$$\Delta G^0 = \Delta_f G_{Rutil}^0 - \Delta_f G_{Anatas}^0 + A_{Rutil} * \gamma_{Rutil} + A_{Anatas} * \gamma_{Anatas} \quad \text{Gl. 3.1.4}$$

ΔG^0 [J*mol⁻¹] freie Standard Enthalpie der Umwandlung von der monoklinen Phase zur tetragonalen Phase

$\Delta_f G^0$ [J*mol⁻¹] freie Standard Bildungsenthalpie für einen unendlich ausgedehnten Festkörper

A [m²*mol⁻¹] molare Oberfläche

γ [J*m⁻²] freie Oberflächenenergie

Betrachtet man die Literaturwerte der einzelnen thermodynamischen Parameter kommt man zu folgendem Schluss.

$$\Delta_f G_{\text{Rutil}}^0 < \Delta_f G_{\text{Anatas}}^0 \quad \text{Gl. 3.1.5}$$

$$\gamma_{\text{Rutil}} > \gamma_{\text{Anatas}} \quad \text{Gl. 3.1.6}$$

Wie in Gl. 3.1.5 ersichtlich ist die Ausbildung eines ausgedehnten Festkörpers in der Rutilmodifikation energetisch begünstigt.

Jedoch ist auch in diesem Fall mit Verringerung der Partikelgröße und Erhöhung der Dispersion, wie in Gl. 3.1.6 dargestellt, die Bildung einer Oberfläche, entsprechend der Rutilmodifikation, energetisch ungünstiger als die der Anatasmodifikation, da wiederum der Einfluss der Oberfläche bestimmend ist. Somit liegen, wie einleitend erwähnt, Kristallite mit einem Durchmesser unter 14 nm in der Anatasmodifikation vor.

3.2 Elektronische Struktur

Zirkondioxid ist ein direkter Halbleiter.³³ Trägt man die Energie E der Bandkanten gegen den Betrag des Wellenvektors k auf, so erkennt man, dass das Minimum des Leitungsbandes direkt über dem Maximum des Valenzbandes liegt. Siehe Diagramm a) in Abbildung 3.2.1.

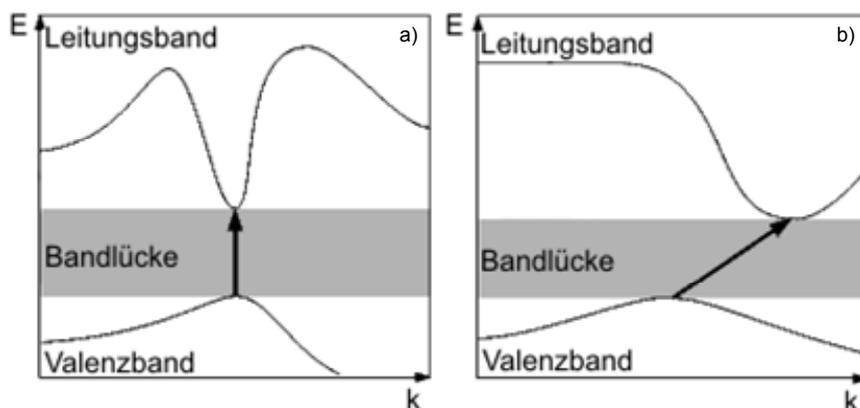


Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung eines direkten a) und eines indirekten Halbleiters b).

Im Falle von Titandioxid handelt es sich jedoch um einen indirekten Halbleiter. Das Minimum des Leitungsbandes ist gegenüber dem Maximum des Valenzbandes auf der k-Achse verschoben. Siehe Diagramm b) in Abbildung 3.2.1. Somit ist kein direkter Übergang eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband möglich. Um dennoch einen elektronischen Übergang zu ermöglichen, muss entweder ein Phonon aufgenommen

($+E_{\text{Phonon}}$) oder an ein Phonon abgegeben werden ($-E_{\text{Phonon}}$), um den Impulserhaltungssatz zu erfüllen. Aufgrund der zusätzlichen Abhängigkeit des elektronischen Überganges von einem Phonon, ist dessen Übergangswahrscheinlichkeit verglichen mit der eines direkten Halbleiters wesentlich geringer.

Damit ein einfallendes Photon zur Anhebung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband führt, muss es eine der Bandlücke entsprechende oder höhere Energie besitzen. In Tabelle 3.2.1 sind die Bandlücken von Titan- und Zirkondioxid und die den Energien entsprechenden Anregungswellenlängen angegeben.

Tabelle 3.2.1: Bandlücken der verwendeten Materialien und entsprechende Anregungswellenlängen.

	TiO ₂ Anatas	TiO ₂ Rutil	ZrO ₂ monoklin	ZrO ₂ tetragonal
Bandlücke [eV]	3.2	3.0	5.2	5.5
Wellenlänge entsprechende der Energie der Bandlücke [nm]	387	413	238	225

4 Einführung in die Untersuchungsmethoden

4.1 Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie

4.1.1 Prinzip

Die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie³⁴⁻³⁶ beruht auf der Wechselwirkung magnetischer Dipole, die auf ungepaarte Elektronen und deren Spins zurückgeführt werden, mit der magnetischen Feldkomponente elektromagnetischer Strahlung. Da das Netto-Spinmoment paarweise auftretender Elektronen null ist, sind ESR-spektroskopische Untersuchungen auf Systeme mit ungepaarten Elektronen, sogenannte paramagnetische Spezies, beschränkt. Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist das Auftreten des Zeeman-Effektes. Darunter versteht man die Aufspaltung ursprünglich entarteter Energieniveaus der Elektronenspins in einem externen Magnetfeld. Elektronen können bezüglich einer durch ein Magnetfeld gegebenen Vorzugsrichtung nur zwei Orientierungen einnehmen. Daraus resultiert für Elektronen mit antiparallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtetem Spin eine Erniedrigung, für Elektronen mit paralleler Ausrichtung eine Erhöhung des Energieniveaus. Die Aufspaltung zwischen den Zuständen der Energie

$$E_{M_s} = g_e \mu_B M_s B \quad \text{Gl. 4.1.1}$$

beträgt für ein freies Elektron in Gegenwart eines externen Magnetfeldes B:

$$\Delta E = E_{\uparrow} - E_{\downarrow} = g_e \mu_B B \quad \text{Gl. 4.1.2}$$

g_eg-Wert des freien Elektrons (= 2.0023)
 μ_BBohr'sches Magneton
 M_sSpineigenwerte, $M_s = \pm \frac{1}{2}$
 Bexternes homogenes magnetisches Feld [T]

und wächst linear mit Erhöhung des angelegten Feldes. Siehe Abbildung 4.1.1.

Wird die paramagnetische Zentren enthaltende Probe elektromagnetischer Strahlung konstanter Energie $h\nu$ ausgesetzt, so tritt Resonanz auf, sobald das äußere magnetische Feld eine der Anregungsstrahlung entsprechende Aufspaltung

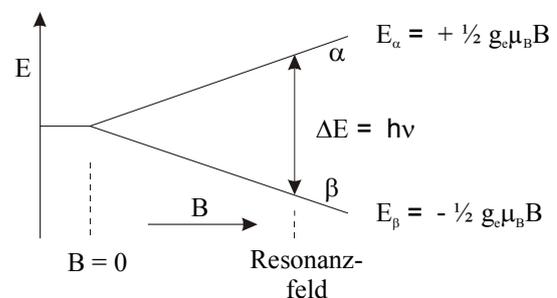


Abbildung: 4.1.1: Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen externem Magnetfeld und der Aufspaltung der Energieniveaus.

verursacht. Diese Bedingung ist erfüllt für:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B \quad \text{Gl. 4.1.2}$$

Bei sogenannten CW^a-ESR-Experimenten wird mit Magnetfeldstärken von ~3500 Gauss gemessen. Daraus folgen aus der in Gl. 4.1.2 angegebenen Resonanzbedingung Frequenzen zwischen 9,2 und 9,8 GHz (Mikrowellenbereich, $\lambda \sim 3.2\text{cm}$, X-Band^b).

Die Auswahlregel für diesen Resonanzvorgang lautet:

$$\Delta M_s = \pm 1 \quad \text{Gl. 4.1.3}$$

Da es sich bei den untersuchten Spinzentren um Elektronen in einem Molekül beziehungsweise in einem Festkörper handelt, muss auch der Einfluss des umgebenden Kristallfeldes auf die Elektronen in Form von Bahnmomenten berücksichtigt werden. In der allgemeinen Fassung der Resonanzbedingung

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B \quad \text{Gl. 4.1.4}$$

bedeutet der g-Faktor eine für das Spinzentrum und dessen Umgebung charakteristische Grösse. Bei anisotropen Spinzentren tritt an die Stelle des skalaren g-Faktors eine g-Matrix, da die Größe des g-Faktors von der Orientierung des paramagnetischen Zentrums bezüglich des externen Magnetfeldes abhängt. Neben dem Beitrag des Kristallfeldes auf den g-Wert übt auch die „chemische“ Umgebung des Spinzentrums einen Einfluss auf den untersuchten Übergang aus. Dieser Einfluss ist durch die magnetische Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen und Momenten nächster Kerne gegeben, man spricht von Hyperfeinwechselwirkung. Das Kernspinmoment I kann die Werte $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2,... annehmen. Die Zahl der hyperfein-aufgespalteten Linien (Multiplizität) beträgt $2I+1$. Für den einfachen Fall der Hyperfeinwechselwirkung zwischen einem ungepaarten Elektron ($S = \frac{1}{2}$) und einem Proton ($I = \frac{1}{2}$) ergeben sich durch die Kombination von $M_s = \pm \frac{1}{2}$ und $M_I = \pm \frac{1}{2}$ vier Zustände. Die Auswahlregeln der zwischen diesen Zuständen erlaubten Übergänge sind gegeben durch:

$$\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_I = 0 \quad \text{Gl. 4.1.5}$$

^a CW: continuous wave

^b Die Bezeichnung X-Band stammt aus der Radartechnik und beschreibt den Frequenzbereich der eingesetzten Strahlung (9.2-9.8 GHz)

Im Zuge der Anregung mittels Mikrowellen erfährt das Elektron daher eine Umkehr des Spins. Das Aufsuchen der Resonanzenergie kann durch Variation der Mikrowellenenergie bei konstantem Magnetfeld, beziehungsweise die des Resonanzfeldes durch Änderung des Magnetfeldes bei konstanter Energie erfolgen. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 4.1.2 dargestellt und können zur Ermittlung des g-Faktors herangezogen werden.

Bei Konstanthalten der Energie findet ohne Hyperfeinwechselwirkung Absorption statt, sobald $B = hv/g_e\mu_B$ wie im mittleren Signal der Abbildung 4.1.2 b) ersichtlich. Im Fall von Hyperfeinwechselwirkung beobachtet man zwei Resonanzmagnetfeldwerte bei $B = hv/g_e\mu_B \pm A_0/2g_e\mu_B$. Die Größe der Aufspaltung $A_0/g_e\mu_B = a_0$ wird Hyperfeinaufspaltungskonstante genannt und in Gauss angegeben. A_0 ist die Hyperfeinaufspaltung und wird in Frequenzeinheiten angegeben.

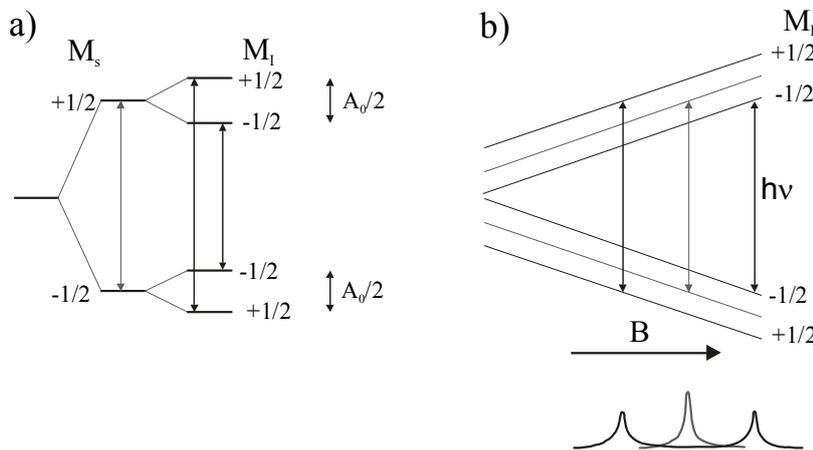


Abbildung 4.1.2: Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung auf die untersuchten Übergänge a) bei konstantem Magnetfeld b) bei konstanter Anregungsenergie. Absorptionssignale: grau: ohne, schwarz: mit Hyperfeinwechselwirkung.

Ein Abbau der angeregten Zustände durch spontane Emission spielt bei der ESR-Spektroskopie keine Rolle, da das Verhältnis der Einsteinschen Koeffizienten der spontanen (A_{mn}) und der stimulierten Emission (B_{mn}) durch

$$A_{mn}/ B_{mn} = 8\pi h\nu^3/c^3 \quad \text{Gl. 4.1.6}$$

gegeben ist.

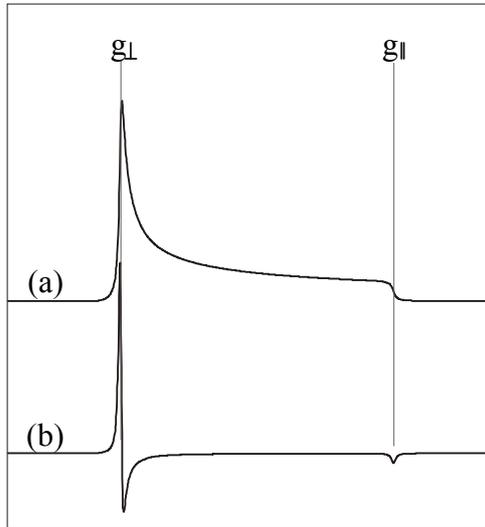
Da ESR-Spektroskopie in einem extrem niedrigen Energiebereich verglichen mit sichtbarem Licht stattfindet, kann hier die spontane Emission im Unterschied zur optischen Spektroskopie vernachlässigt werden. Fänden keine Relaxationsprozesse statt, so würde die Absorption von Strahlung zu einer Angleichung der Besetzungszahlen führen, bis schließlich bei $N_1 = N_2$ (N_1 bzw. N_2 ...Besetzungszahlen der aufgespalteten Zustände) Sättigung vorliegt. In diesem Zustand würden durch das elektromagnetische Wechselfeld gleich viele Übergänge von E_{\uparrow} nach E_{\downarrow} wie von E_{\downarrow} nach E_{\uparrow} induziert, so dass keine Absorption mehr zu beobachten wäre. Dieser Sättigung wirkt jedoch ein zusätzlicher Prozess entgegen.

Die das paramagnetische Zentrum umgebenden Spin- oder Kernspinmomente des Gitters erzeugen aufgrund der regellosen Wärmebewegung magnetische Feldfluktuationen. Diese Fluktuationen führen zu Relaxation (Spin-Gitter-Relaxation) und damit zur Aufrechterhaltung der Ungleichbesetzung der betrachteten Zustände.

Läuft der Prozess der Spin-Gitter-Relaxation langsam ab (zum Beispiel aufgrund herabgesetzter Temperatur) und ist die Leistung der eingekoppelten Mikrowellenstrahlung ausreichend hoch, kann Sättigung beobachtet werden. Da das Sättigungsverhalten eines Spinzentrens empfindlich auf seine Umgebung reagiert, kann bei Überlagerung von Signalen verschiedener Spinzentren, durch Variation der Strahlungsleistung, die Sättigung einzelner Übergänge erreicht werden, wohingegen andere Signale keine Sättigung aufweisen. Dies führt zu einer Intensitätsverringerung bestimmter Signale und damit zu Änderung der Struktur des Gesamtsignals. Auf dieser Basis können oft komplexe Gesamtsignale in ihre Einzelkomponenten zerlegt werden und damit das gemessene Spektrum leichter interpretiert werden.

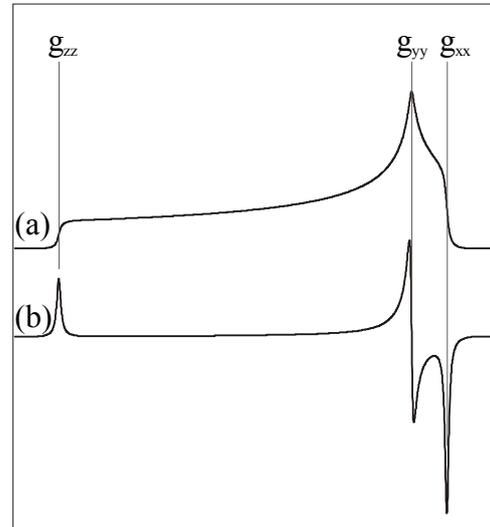
4.1.2 ESR-Spektroskopie an polykristallinen Proben

Im Fall der ESR-Spektroskopie an polykristallinen Proben unterliegt die Orientierung der



Magnetfeld \rightarrow

Abbildung 4.1.3: Typische Form eines Pulverspektrums bei axialer Symmetrie des Spinzentriums. a) Absorptionsspektrum, b) Derivativspektrum



Magnetfeld \rightarrow

Abbildung 4.1.4: Typische Form eines Pulverspektrums bei orthorhombischer Symmetrie des Spinzentriums. a) Absorptionsspektrum, b) Derivativspektrum

untersuchten Spinzentren bezüglich des externen Magnetfeldes einer statistischen Verteilung. Man erhält in diesem Fall sogenannte Pulverspektren, die als Überlagerung einer großen Zahl von Einzelspektren aufgefasst werden können. Die Form dieser Spektren hängt von der lokalen Symmetrie der Spinzentren bezüglich des umgebenden Kristallfeldes ab. Für ein Spinzentrum, dessen lokales elektrisches Feld kubische Symmetrie aufweist, sind die drei Hauptachsen des lokalen Koordinatensystems beziehungsweise deren Resonanzstellen des Magnetfeldes B gleich $B_x = B_y = B_z$, man beobachtet ein isotropes Signal. Wird die Symmetrie des Zentrums reduziert, sodass $B_x = B_y \neq B_z$, erhält man ein Pulverspektrum, welches zwei ausgezeichnete Resonanzstellen entsprechend der Werte von g_{\perp} und g_{\parallel} aufweist, siehe Abbildung 4.1.3. Diese entsprechen der senkrechten beziehungsweise parallelen Ausrichtung der Symmetrieachse zum Magnetfeld. Man spricht in diesem Fall von einer axialen Symmetrie der Spinzentriums. In Fällen völliger Anisotropie, bei Vorliegen einer orthorhombischen Symmetrie des Spinzentriums ($B_x \neq B_y \neq B_z$), erhält man ein Spektrum, welches durch drei Resonanzstellen, entsprechend den drei ausgezeichneten Orientierungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen, ausgezeichnet ist. Die dazugehörigen g -Werte werden üblicherweise als g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} , angegeben.

4.1.3 Physikalische Bedeutung der g-Werte von O⁻- und O₂⁻-Spezies

Das Kristallfeld von O⁻-Spezies (Loch-Spezies) auf der Metalloxid-Oberfläche kann sowohl in axialer als auch in orthorhombischer Symmetrie vorliegen.³⁷ In Abbildung 4.1.5 a) ist das Energieniveaudiagramm für den Fall axialer Symmetrie dargestellt. Unter Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung berechnen sich die Komponenten des g-Tensors aus:

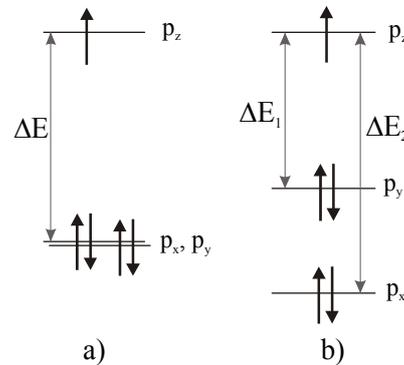


Abbildung 4.1.5: Energieniveaudiagramm für O-Spezies mit lokaler axialer a) bzw. orthorhombischer b) Symmetrie

$$g_{\parallel} = g_{zz} \cong g_e \tag{Gl. 4.1.7}$$

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} = g_e + \frac{2\lambda}{\Delta E} \tag{Gl. 4.1.8}$$

Hierin beschreibt λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und ΔE die Energiedifferenz zwischen den im Fall von isotropen Umgebung entarteten p-Orbitalen. Im Fall orthorhombischer Symmetrie wird zusätzlich die Entartung von p_x und p_y aufgehoben. Siehe Abbildung 4.1.5 b). Die Berechnung der g-Komponenten erfolgt aus:

$$g_{zz} \cong g_e \tag{Gl. 4.1.9}$$

$$g_{xx} = g_e + \frac{2 \cdot \lambda}{\Delta E_1} \tag{Gl. 4.1.10}$$

$$g_{yy} = g_e + \frac{2 \cdot \lambda}{\Delta E_2} \tag{Gl. 4.1.11}$$

ΔE_1 ...Kristallfeldaufspaltung senkrecht zur Oberfläche

ΔE_2 ...Kristallfeldaufspaltung parallel zur Oberfläche (diese zusätzliche Anisotropie mag von einer benachbarten Hydroxylgruppe herrühren)

Der Berechnung des g-Tensors von Superoxidanionen (O_2^- -Spezies) liegt ein ionisches Modell zugrunde.³⁸ Die Elektronenkonfiguration von O_2^- ergibt sich durch Hinzufügen eines Elektrons vom Festkörper zu einem der beiden entarteten π_g -Orbitale des Sauerstoffs. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Kation, welches das Adsorptionszentrum darstellt, und dem Superoxidanion, wird die Entartung der π_g -Orbitale aufgehoben. Die Größe der Aufspaltung ist durch die Aufspaltungsenergie Δ charakterisiert. Legt man die x-Achse des Koordinatensystem in Richtung des π_g -Orbitals, welches das ungepaarte Elektron enthält, und bezeichnet als z-Richtung die internukleare Achse, so erhält man für die g-Werte unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung:³⁹

$$g_{xx} \cong g_e \tag{Gl. 4.1.12}$$

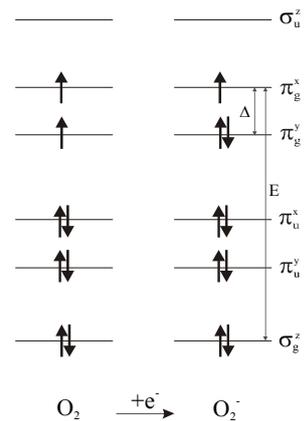
$$g_{yy} = g_e + \frac{2\lambda}{E} \tag{Gl. 4.1.13}$$

$$g_{zz} = g_e + \frac{2\lambda}{\Delta} \tag{Gl. 4.1.14}$$

4.1.4 Methodik

In der ESR-Spektroskopie wird die sogenannte field-sweep-Methode eingesetzt, das heißt die Messung erfolgt unter gradueller Variation des Magnetfeldes während die Frequenz der Mikrowellenstrahlung konstant gehalten wird. Dabei wird gemäß Gl. 4.1.2 die Aufspaltung der Energieniveaus schrittweise erhöht, bis der entsprechende Wert genau der Energie der Strahlung entspricht und die Resonanzbedingung Gl. 4.1.3 erfüllt ist.

In Abbildung 4.1.7 ist das Schema eines ESR-Spektrometers dargestellt. Die Hauptkomponenten sind eine frequenzstabile Strahlungsquelle, ein Klystron oder eine Gunn-Diode, und ein Magnet, der in der Lage ist das homogene Feld kontinuierlich über den gewählten Magnetfeldbereich zu variieren. Die Mikrowellenstrahlung gelangt über einen Hohlleiter in einen Resonator, der so dimensioniert ist, dass sich eine stehende Mikrowelle



im Coulombfeld eines Kations

Abbildung 4.1.6: Energieniveaudiagramm von O_2 und O_2^- .

ausbilden kann. Im Resonator befindet sich die Probe in einem Quarzglasröhrchen. Zu Beginn der Messung werden die Phase und die Leistung der Mikrowellenstrahlung so eingestellt, dass die gesamte eingekoppelte Leistung im Resonator gespeichert und nichts reflektiert wird. Wird der Resonanzmagnetfeldwert erreicht (Gl. 4.1.3), so absorbiert die Probe Mikrowellenstrahlung, die Speicherbedingung fällt, Strahlung wird reflektiert und gelangt zum Detektor.

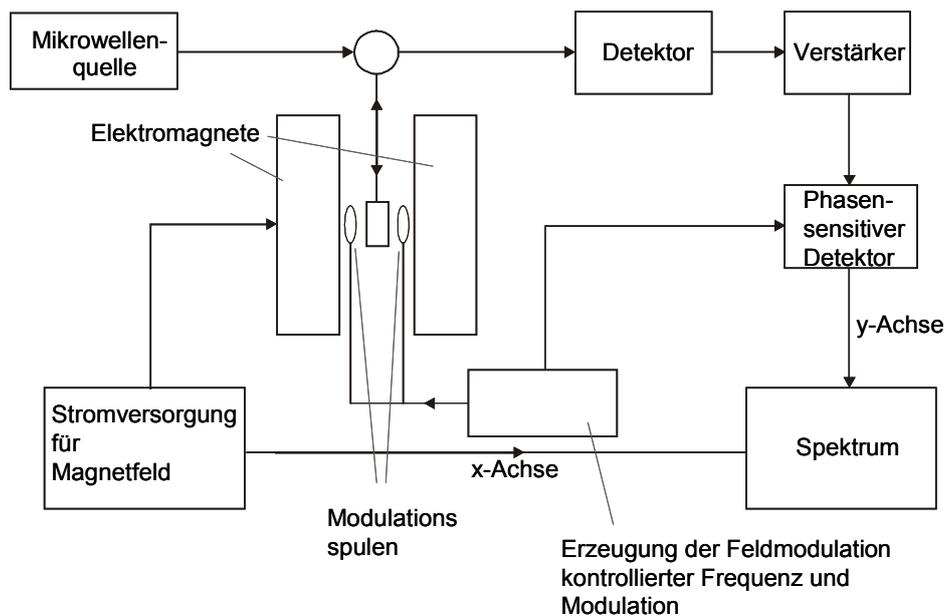


Abbildung 4.1.7: Schematischer Aufbau eines ESR-Spektrometers.

In der ESR-Spektroskopie wird das Prinzip der sogenannten phasensensitiven Detektion angewandt. Dabei wird dem angelegten Magnetfeld ein oszillierendes Zusatzfeld überlagert (typische Modulationsfrequenz: ~ 100 kHz). Die als Folge der Absorption reflektierte Strahlung wird im Detektor in ein Wechselstromsignal umgewandelt und nur jene Komponenten werden aufgezeichnet, die in einem schmalen Frequenzbereich (± 1 Hz) um 100 kHz moduliert sind. Dieses Signal wird verstärkt und mit den Modulationseigenschaften des 100 kHz-Oszillators verglichen, wobei zur Erzielung einer maximalen Amplitude ein Phasenangleich dieser beiden Signale vorgenommen wird.

Das Detektorausgangssignal ist aufgrund der Modulation proportional zur Steigung der Tangente an der jeweiligen Stelle des Absorptionssignals, womit das detektierte Signal der 1. Ableitung des Absorptionssignals entspricht. Der Vorteil der phasensensitive Detektion liegt in der Steigerung der Empfindlichkeit. Zudem kann eine verbesserte Auflösung unterschiedlicher Signaltypen erreicht werden.

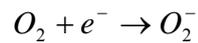
Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ESR-Messungen wurden mit einem

Spektrometer des Typs EMX 10/12 der Firma BRUKER im X-Band-Wellenlängenbereich durchgeführt. Für die Aufnahmen wurde die Probe auf $T = 140$ K abgekühlt. Um Sättigung der beobachteten Signale zu vermeiden, wurde eine Strahlungsleistung von 200 mW gewählt. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden jeweils 10 Spektren akkumuliert.

4.1.5 Sauerstoff als Oberflächensonde in der ESR-Spektroskopie

Bei der Verwendung von molekularem Sauerstoff im Zusammenhang mit ESR-Experimenten gilt es folgende Eigenschaften dieses Moleküls zu berücksichtigen:

- Sauerstoff ist ein Bi-Radikal und als solches paramagnetisch. Die Konsequenz daraus ist, dass Sauerstoff mit paramagnetischen Zentren in der Probenoberfläche eine Spin-Austauschwechselwirkung eingeht. Dies führt, in Abhängigkeit des vorhandenen Sauerstoffdrucks, zu einer Verbreiterung der Probensignale im Spektrum. Ab einer kritischen Sauerstoffkonzentration im Millibar-Bereich kann die Verbreiterung dazu führen, dass das Probensignal vom Hintergrund nicht mehr unterschieden werden kann. Auf dieser Basis können paramagnetische Zentren an der Oberfläche von denen im Bulk unterschieden werden.
- Sauerstoffmoleküle finden in der ESR-Spektroskopie auch Einsatz als Elektronenfänger. Wie in Abbildung 4.1.8 dargestellt, kann bei einem Stoß a) eines neutralen Sauerstoffmoleküls mit der Oberfläche eines Metalloxid-Nanopartikels das Sauerstoffmolekül einen Physisorptionskomplex bilden. Nun kann das Sauerstoffmolekül entweder wieder desorbieren b) oder, nach ausreichender Verweilzeit an der Oberfläche ein Elektron vom MeO_2 -Partikel aufnehmen c) und als O_2^- -Radikal an der Oberfläche stabilisiert werden d).



Gl. 4.1.15

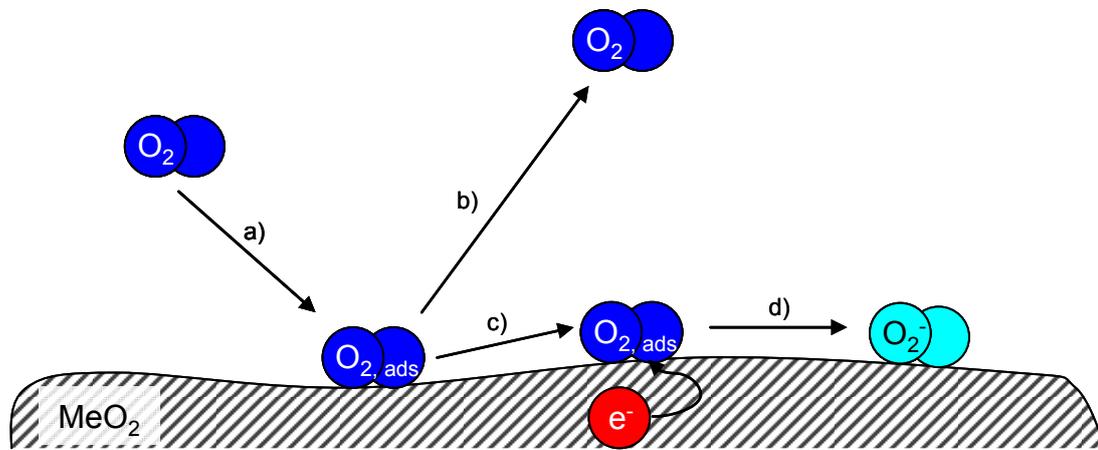
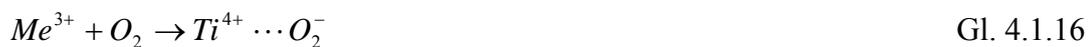


Abbildung 4.1.8: Schematische Darstellung der Bildung von O₂⁻-Radikalen an der Oberfläche der Metalloxid-Nanopartikel.

Im Falle von photoangeregten TiO₂- oder ZrO₂-Proben entstammt das Elektron entweder dem Leitungsband oder war vorher in Defektzuständen als Ti³⁺ beziehungsweise Zr³⁺ unterhalb der Leitungsbandkante lokalisiert.

4.1.6 Volumetrische Bestimmung von photoadsorbierten Sauerstoff

Um die Zahl an getrennten Ladungen quantitativ zu bestimmen, wird die Zahl der photogenerierten Elektronen mit molekularem Sauerstoff über eine Art Titrationsverfahren bestimmt. Dies erfolgt, wie in Abbildung 4.1.8 dargestellt, über eine Elektronentransferreaktion vom Nanopartikel zum Sauerstoffmolekül.



Wie in Abbildung 4.1.9 gezeigt, wird die Änderung des Sauerstoffdrucks in der ESR-Messzelle bei einer Temperatur von T = 298 K als Funktion der fortschreitenden Photoadsorption mit den gemessenen Signalintensitäten des O₂⁻-Radikals gegenübergestellt. Bei dieser Temperatur kommt es zu keiner Kondensation von molekularem Sauerstoff an Zellwänden oder Partikeloberflächen. Weiters können für die gesamte Apparatur isotherme Bedingungen gewährleistet werden.

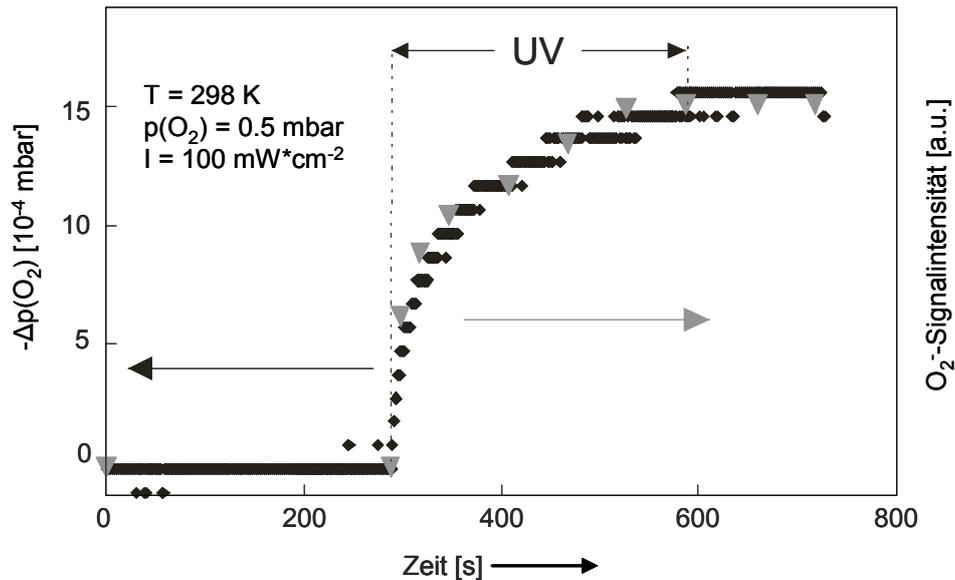


Abbildung 4.1.9: Photoadsorption von Sauerstoff auf TiO_2 -Nanopartikeln. Zusammenhang von Druckänderung in der ESR-Küvette und Signalintensität des O_2^- -Radikals als Funktion der Bestrahlungsdauer bei einer Temperatur von 298 K und 0,5 mbar Sauerstoff.⁴⁰

Die Messung des Drucks erfolgte über eine MKS Baratron 390HA-00100 Druckmessdose im Bereich von 10^{-4} mbar bis 1 mbar mit einer Genauigkeit von 0,08%. Das Volumen der Apparatur wurde über die ideale Gasgleichung in Bezug auf ein bekanntes Volumen bestimmt. Die Bestrahlung erfolgte unter einem Sauerstoffdruck von 0,5 mbar und nahm während 300 sekündiger Bestrahlungsdauer um $\Delta p = 0,0016$ mbar ab. Daraus wurde die Menge an adsorbierten Sauerstoffmolekülen über die ideale Gasgleichung bestimmt. Nun kann die Signalintensität der O_2^- -Radikale direkt in Verbindung mit der zuvor bestimmten Anzahl an adsorbierten Sauerstoffmolekülen gebracht und somit die Anzahl an gebildeten O_2^- -Radikalen bestimmt werden. Die erhaltene Anzahl an O_2^- -Radikalen kann nun auf ein einzelnes Partikel umgerechnet werden, indem die Anzahl an O_2^- -Radikalen durch die Anzahl an Partikeln in der Pulverprobe dividiert wird. Somit ergibt sich die Anzahl an Superoxidanionen pro Partikel.

Frühere Messungen ergaben, dass auf TiO_2 -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 13 nm die Bestrahlung im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) und anschließende Sauerstoffzugabe zu maximal einem Superoxidanion pro Partikel führt, was in weiterer Folge einem getrennten Elektron und einem Loch pro Partikel entspricht. Jedoch können bei Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff bis zu zehn Superoxidanionen, also zehn voneinander getrennten Elektronen und Löcher pro Partikel erzeugt werden.⁴⁰

Eine schematische Darstellung der Erzeugung der getrennten Ladungen bei Bestrahlungen unter Vakuum beziehungsweise unter Sauerstoff und die anschließende Bildung von O_2^- -Radikalen ist in Punkt 6.4 in Abbildung 6.4.2 genauer erläutert.

5 Experimentelles

5.1 Herstellung der Proben

5.1.1 Herstellung der hochdispersen Pulver

Die Herstellung der Zirkondioxid und Titandioxid Nanopartikel erfolgte über die Methode der Chemischen Gasphasendeposition ausgehend von flüssigen metallorganischen Precursoren (MOCVD).²⁷

Im Falle des Titandioxids wird als Precursor Titan-tetraisopropoxylat verwendet. Jener wird in einem Rundkolben bei einer Temperatur von cirka 145 °C und einem Druck von 6 bis 20 mbar verdampft. Ein Argonstrom von 0,80 Liter pro Minute transportiert die Precursormoleküle in den auf 800 °C geheizten Ofen. Hier zersetzt sich die metallorganische Verbindung zu dem gewünschten Metalloxid, welches nach Verlassen der Ofenzone stark abgekühlt und anschließend in einem Stahlnetz gesammelt wird. Zusätzlich erhält man organische Nebenprodukte die ebenfalls bei der Zersetzung gebildet werden. Jene verbleiben zunächst an der Partikeloberfläche, was durch eine deutliche Gelbfärbung der nativen Partikel zu erkennen ist.

Deshalb ist nach der Produktion eine oxidative Nachbehandlung der Pulver bei erhöhter Temperatur notwendig. In einem typischen Aktivierungsschritt werden die Pulver im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) schrittweise auf 600 °C geheizt und erst bei dieser Temperatur mit cirka 40 mbar Sauerstoff in Kontakt gebracht und anschließend im Hochvakuum behandelt. Dadurch werden adsorbierte organische Verunreinigungen zu CO₂ oxidiert und bei neuerlichem Evakuieren von der Probe entfernt. Die Sauerstoffbehandlung soll weiters dazu führen, stöchiometrische Metalloxidpartikel zu erhalten.

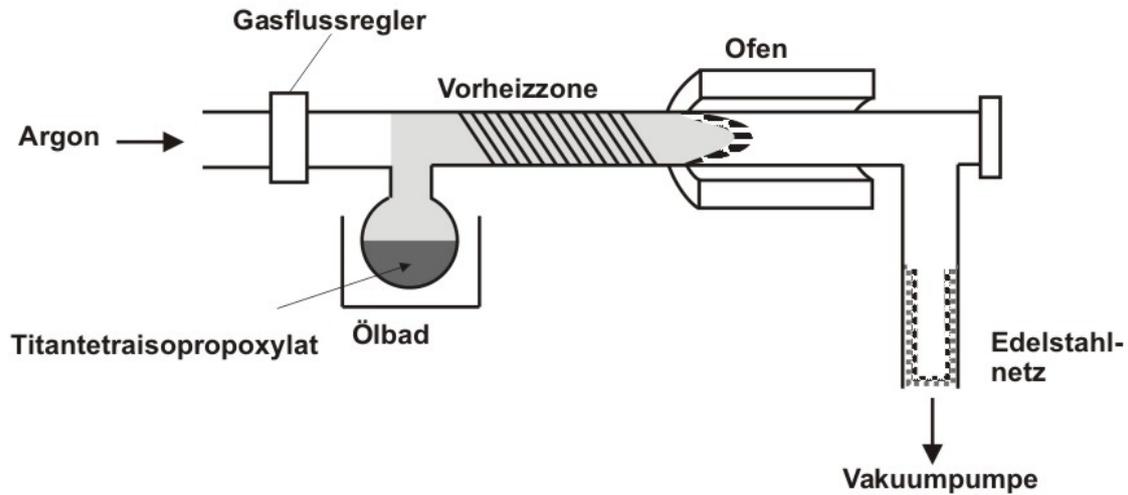


Abbildung 5.1.1: Schematischer Aufbau des MOCVD-Reaktors zur Herstellung des hochdispersen, aus Nanopartikeln bestehenden, TiO_2 Pulvers.

Für die Herstellung des Zirkondioxides wird eine 70%ige Propanol-Zirkon(IV)propylat Lösung verwendet. Da dieser Precursor bei einem Druck von 6 mbar erst ab circa $180\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft, muss ein leicht modifizierter Aufbau für den MOCVD-Reaktor gewählt werden.

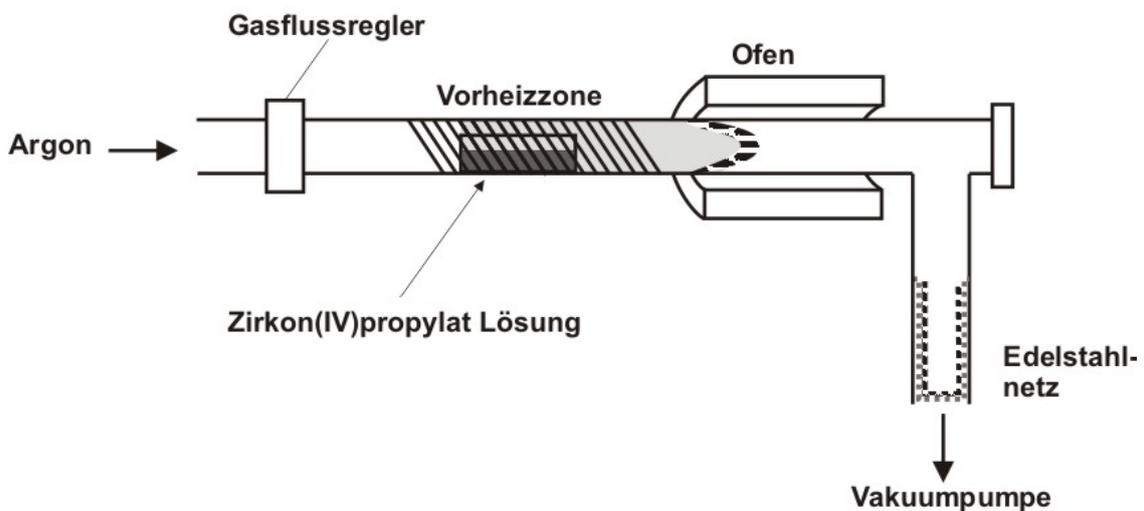


Abbildung 5.1.2: Schematischer Aufbau des MOCVD Reaktors zur Herstellung des hochdispersen, aus Nanopartikeln bestehenden, ZrO_2 -Pulvers.

Anstatt den Precursor in einem Rundkolben zu verdampfen, muss dieser in einem Quarzglasschiff direkt in die Vorheizzone verdampft werden. Anschließend wird der Reaktor unter Argon, bei einem Volumenstrom von $0,80\text{ Liter pro Minute}$, vorsichtig evakuiert und das Lösungsmittel Propanol verdampft. Nach Erreichen von 6 mbar wird die Vorheizzone mit einer Rate von $1\text{ }^\circ\text{C pro Minute}$ auf eine Temperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Ab etwa $180\text{ }^\circ\text{C}$

beginnt der Precursor zu verdampfen und wird, wie im Falle des Titandioxids, vom Argonstrom in den zuvor auf 800 °C vorgeheizten Ofen transportiert, wo die Zersetzung zu Zirkondioxid und organischen Nebenprodukten stattfindet. Nach verlassen der heißen Ofenzone werden die abrupt abgekühlten Partikel in einem Stahlnetz gesammelt.

Auch im Falle der Zirkondioxid-Herstellung kommt es zu einer Gelbfärbung der nativen Partikel durch adsorbierte organische Nebenprodukte und eine wie zuvor bei der Herstellung des Titandioxids beschriebene Nachbehandlung der Partikel bei 600 °C mit 40 mbar Sauerstoff ist erforderlich.

Diese beiden über MOCVD hergestellten und im Hochvakuum gereinigten nanokristallinen Pulver dienen als Produkt für nachfolgende Untersuchungen sowie als Ausgangsmaterial der wasserbehandelten Proben.

5.1.2 Herstellung der Mischpulver

Zur Herstellung eines Mischpulvers mit einem $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ Partikelverhältnis von 1:4 werden die nativen Pulver im Verhältnis von 41 Gew.% TiO_2 und 59 Gew.% ZrO_2 vermengt und durch Schütteln möglichst homogen gemischt. Anschließend wird dieses Mischpulver, wie zuvor bei den Reinpulvern beschrieben im Hochvakuum von den adsorbierten organischen Verunreinigungen befreit und als Ausgangsprodukt für nachfolgende Untersuchungen einschließlich einer weiterführenden Wasserbehandlung verwendet.

5.1.3 Herstellung der wasserbehandelten Proben

Zur Untersuchung des Einflusses von Partikelgrenzflächen auf die spektroskopischen Eigenschaften als auch auf die Partikeleigenschaften werden, über eine Wasserbehandlung der über MOCVD dargestellten Pulver, Partikelnetzwerke hergestellt.²⁸

Hierfür wird cirka ein Gramm der jeweiligen Pulver im Ultraschallbad für 45 Minuten in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend abzentrifugiert. Im Falle der ZrO_2 enthaltenden Proben verblieb jeweils eine leichte Trübung der Lösung nach der Zentrifugation. Der erhaltene Feststoff wird dann für mehrere Stunden im Grobvakuum ($p < 7$ mbar) getrocknet.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Partikelnetzwerke aus TiO_2 beziehungsweise ZrO_2 , aber auch Partikelnetzwerke aus dem Mischpulver den beiden Materialien hergestellt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung der Partikeleigenschaften: Größe, Struktur und Gestalt

6.1.1 Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die isolierten Partikel, sowie die Partikelnetzwerke wurden mittels TEM untersucht, um deren mittlere Partikelgröße als auch eine mögliche morphologische und strukturelle Veränderungen durch die Wasserbehandlung festzustellen.

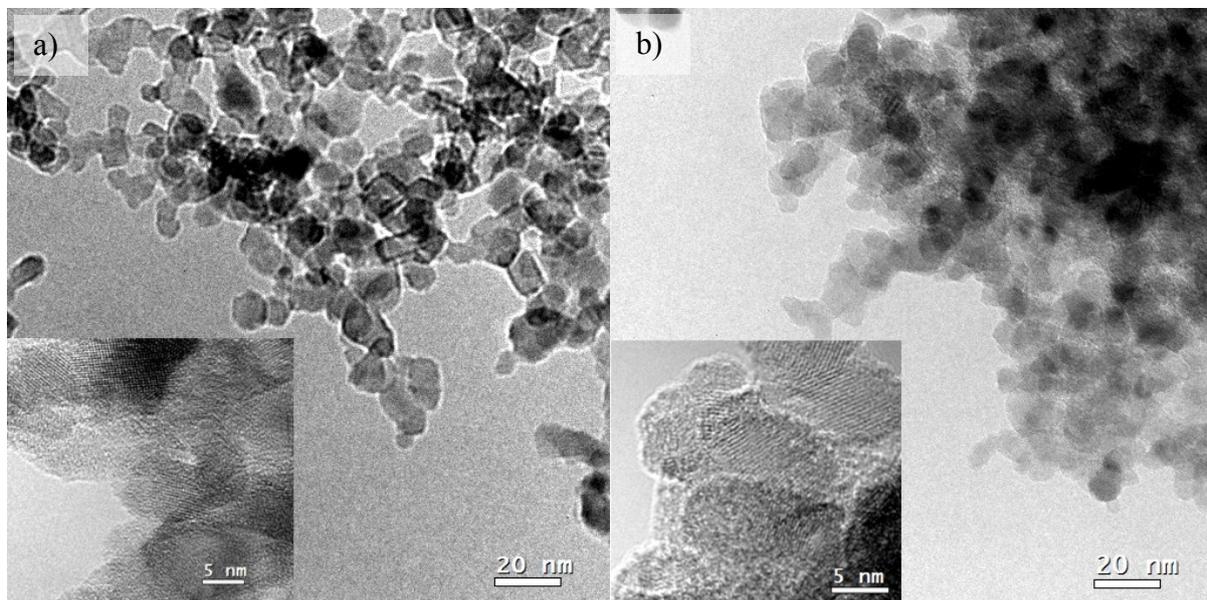


Abbildung 6.1.1: TEM-Aufnahmen von TiO₂-Nanopartikelproben a) TiO₂-Partikel vor Wasserbehandlung, b) TiO₂-Partikel nach Wasserbehandlung.

Beim Vergleich der Bilder a) und b) in den Abbildung 6.1.1 und 6.1.2 ist zu erkennen, dass es durch die Wasserbehandlung zu keiner signifikanten Änderung der Größe und Morphologie der Partikel kommt.

Die in Abbildung 6.1.1 a) und 6.1.2 a) ersichtlichen Partikeln scheinen ebenfalls, wie die Partikelnetzwerke, agglomeriert zu sein. Dies ist jedoch auf die Aufbringung der Partikel auf die TEM-Netze als ethanolische Suspension rückzuführen.

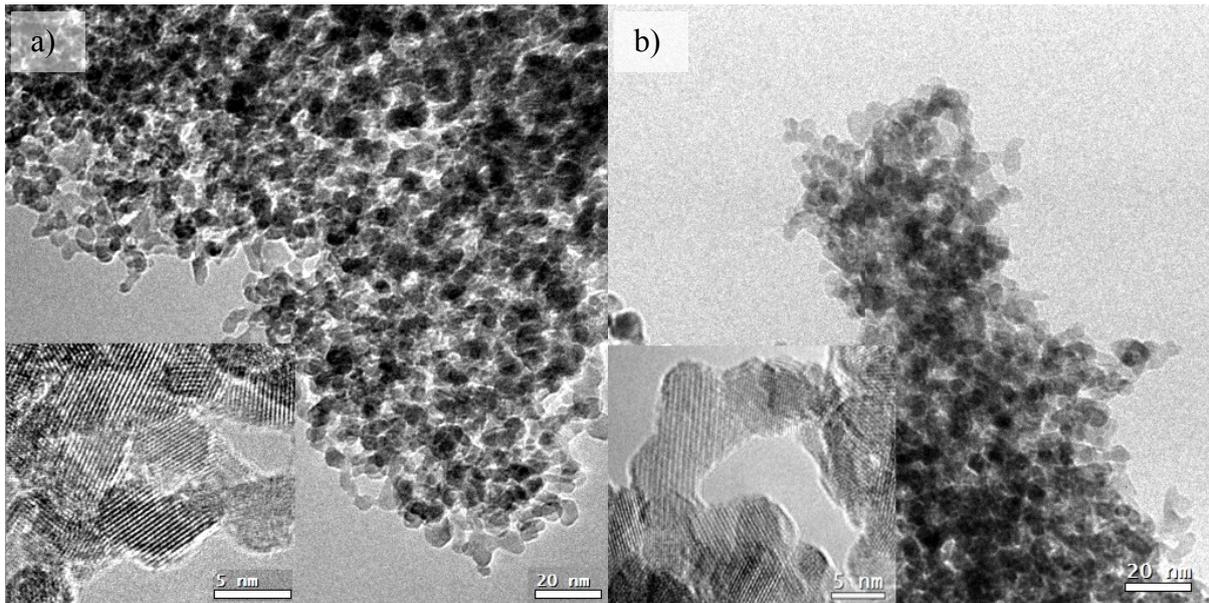


Abbildung 6.1.2: TEM-Aufnahmen der ZrO₂-Nanopartikelproben a) ZrO₂-Partikel vor der Wasserbehandlung, b) ZrO₂-Partikel nach der Wasserbehandlung.

Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen des Mischpulvers vor der Wasserbehandlung ist ersichtlich, dass die jeweiligen Reinpulver in 100 nm bis 1000 nm großen Agglomeraten nebeneinander zum Liegen kommen, siehe Abbildung 6.1.3 a).

Da die durchschnittliche Partikelgröße der TiO₂-Partikel bei circa 13 nm und die der ZrO₂-Partikel bei circa 7 nm liegt, sind die einzelnen Agglomeratsorten in den TEM-Aufnahmen einfach zu unterscheiden (Abbildung 6.1.3 b) und c)).

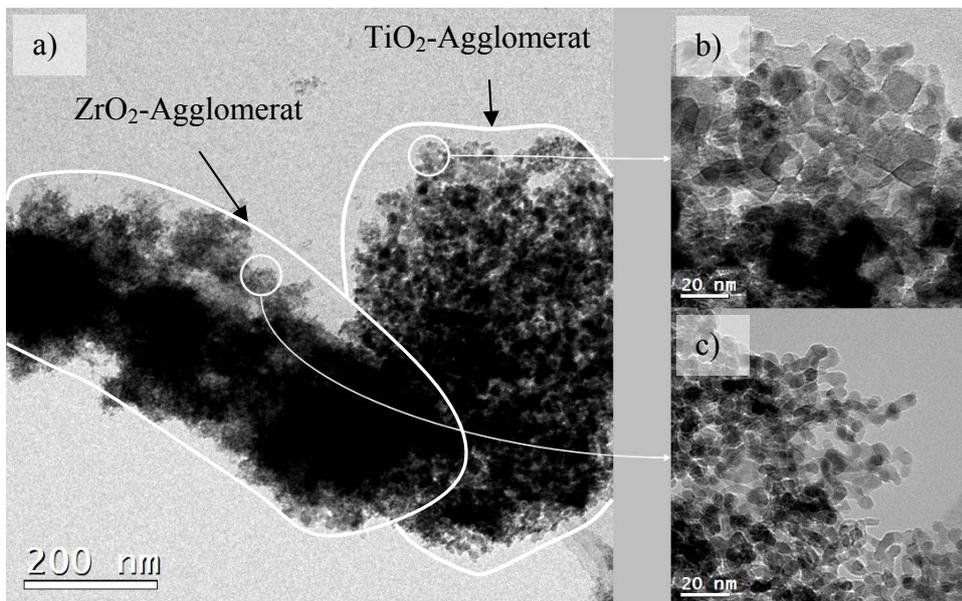


Abbildung 6.1.3: TEM-Aufnahmen des Mischpulvers vor der Wasserbehandlung a) ZrO₂-Agglomerat neben einem TiO₂-Agglomerat. b) Detailaufnahme des TiO₂-Agglomerats. c) Detailaufnahme des ZrO₂-Agglomerats.

Die Wasserbehandlung führt im Falle des Mischpulvers neben der Agglomeration der Partikel weiters zu einer besseren Durchmischung der Partikel, wie in Abbildung 6.1.4 b) zu beobachten ist.

Durch das Suspendieren der beiden Reinpulver im Ultraschallbad kommt es zu einer guten Durchmischung der einzelnen Partikelsorten und zur Agglomeration. Damit können nun TiO_2 - und ZrO_2 -Partikel in direkten Kontakt miteinander kommen.

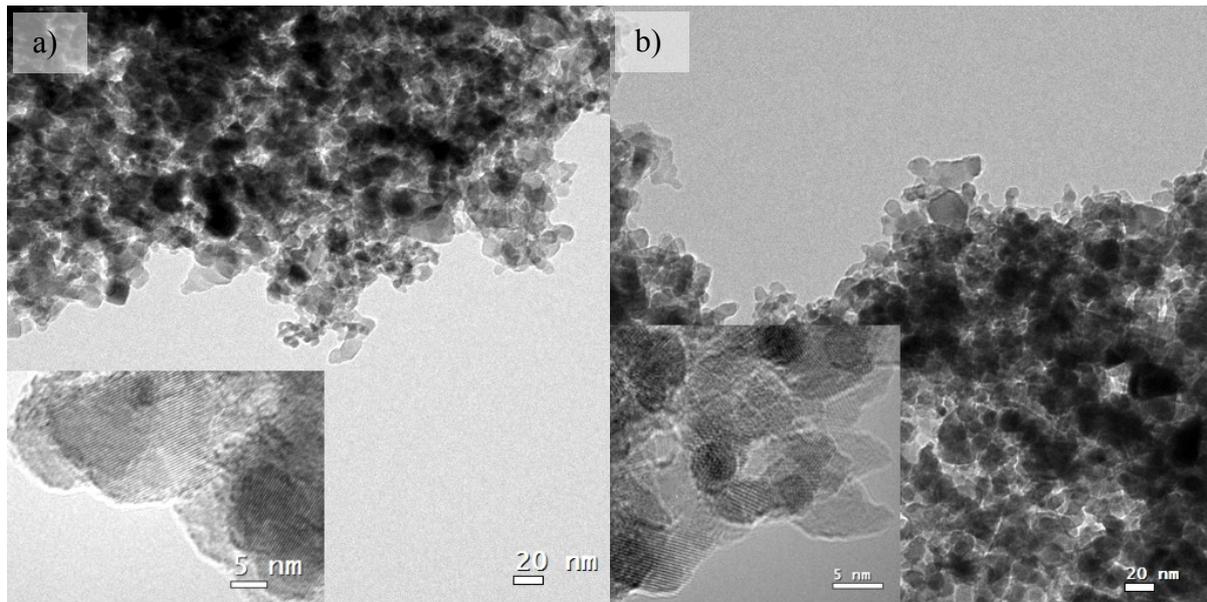


Abbildung 6.1.4 TEM-Aufnahmen des Mischpulvers a) Mischung aus ZrO_2 - und TiO_2 -Partikeln vor der Wasserbehandlung, b) Mischung aus ZrO_2 - und TiO_2 -Partikeln nach der Wasserbehandlung.

In Abbildung 6.1.4 b) und 6.1.5 ist der direkte Kontakt zwischen den größeren TiO_2 -Partikeln und den kleineren ZrO_2 -Partikeln des wasserbehandelten Mischpulvers noch besser zu erkennen.

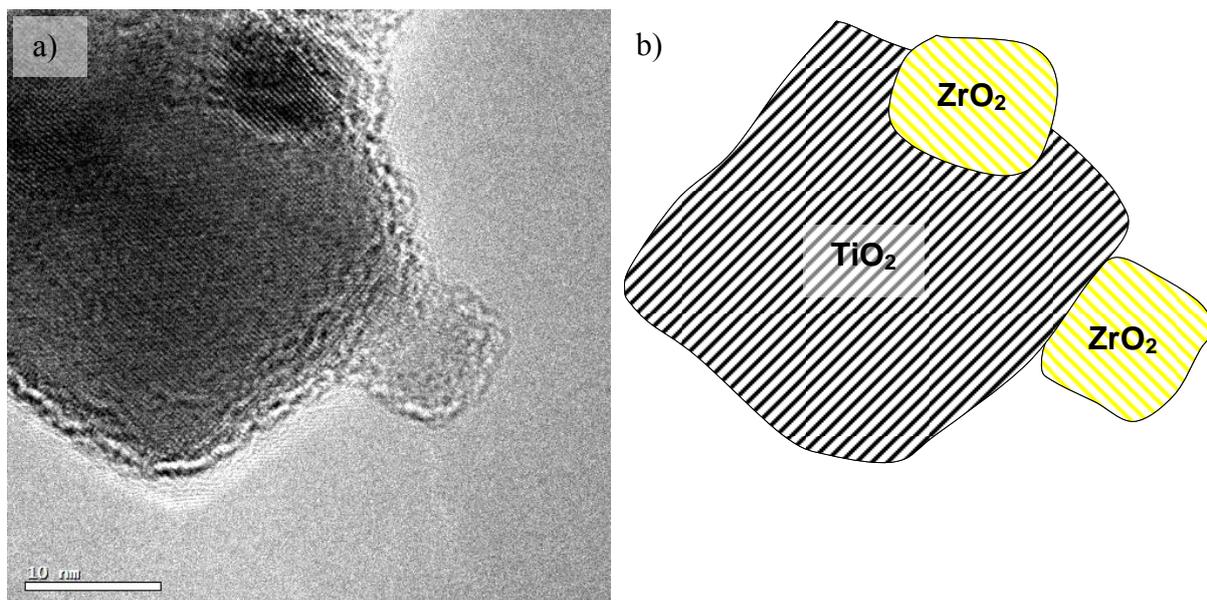


Abbildung 6.1.5 a) TEM Aufnahme des Mischpulvers, ZrO_2 -Partikel auf einem TiO_2 -Partikel b) schematische Darstellung von ZrO_2 -Partikeln auf einem TiO_2 -Partikel.

Die Partikelgrößenverteilung wurde durch Ausmessen der Partikel auf den TEM Aufnahmen bestimmt. Hierbei wurde als Messkriterium die längste Abmessung, die in das Partikel gelegt werden konnte, herangezogen. Pro Verteilung wurden zwischen einhundert und zweihundert Partikel ausgezählt.

Durch Abbildung 6.1.6 kann für beide Oxide gezeigt werden, dass es durch die Wasserbehandlung der isolierten Partikel zu keiner nennenswerten Veränderung der Partikelgrößenverteilung kommt.

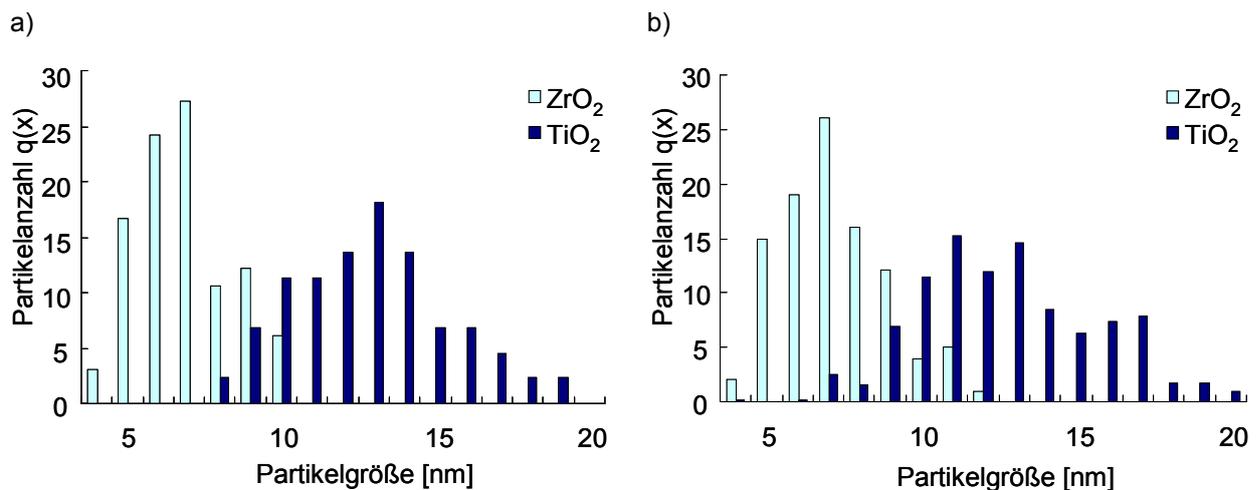


Abbildung 6.1.6: a) Partikelgrößenverteilung der TiO_2 - beziehungsweise ZrO_2 -Pulverproben vor der Wasserbehandlung. b) Partikelgrößenverteilung der wasserbehandelten TiO_2 - beziehungsweise ZrO_2 -Pulverproben.

6.1.2 Untersuchung mittels Röntgendiffraktion (XRD)

Zur Bestimmung der Struktur, der Partikelgröße und der Phasenzusammensetzung des Mischoxidpulvers wurde die Röntgendiffraktion eingesetzt.

Im Falle des Zirkondioxids kommt es im Zuge der Sauerstoffbehandlung (Punkt 5.1.1) von den, nach der MOCVD erhaltenen, nativen Partikeln bei 600 °C und 40 mbar Sauerstoff zu einer Anreicherung des monoklinen Phasenanteils. Die nativen ZrO_2 -Pulver bestehen zu 74 Gew.% aus tetragonalen und zu 26 Gew.% aus monoklinen Kristalliten. Nach der Sauerstoffbehandlung bestehen die Pulver zu 54 Gew.% aus tetragonalen und zu 46 Gew.% aus monoklinen Kristalliten. Im Diffraktogramm in Abbildung 6.1.7 ist der Zuwachs des (-111)-Reflexes, welcher charakteristisch für die monokline Phase ist, deutlich erkennbar.

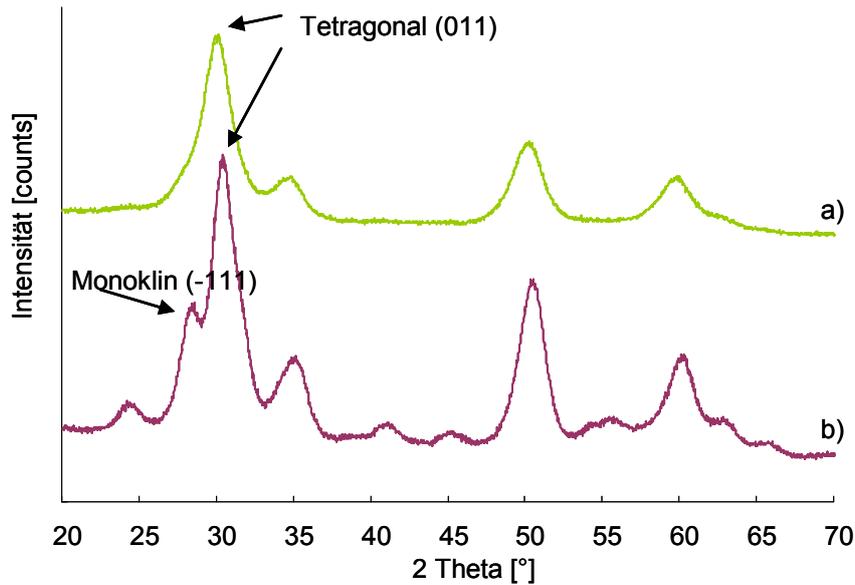


Abbildung 6.1.7: Röntgendiffraktogramme der Pulverproben bestehend aus a) isolierten nativen ZrO_2 -Partikeln und b) bei 600 °C und 40 mbar oxidierten isolierten ZrO_2 -Partikeln.

Der Einfluss der Wasserbehandlung auf die Phasenzusammensetzung wird anhand des Mischpulvers in Abbildung 6.1.8 gezeigt.

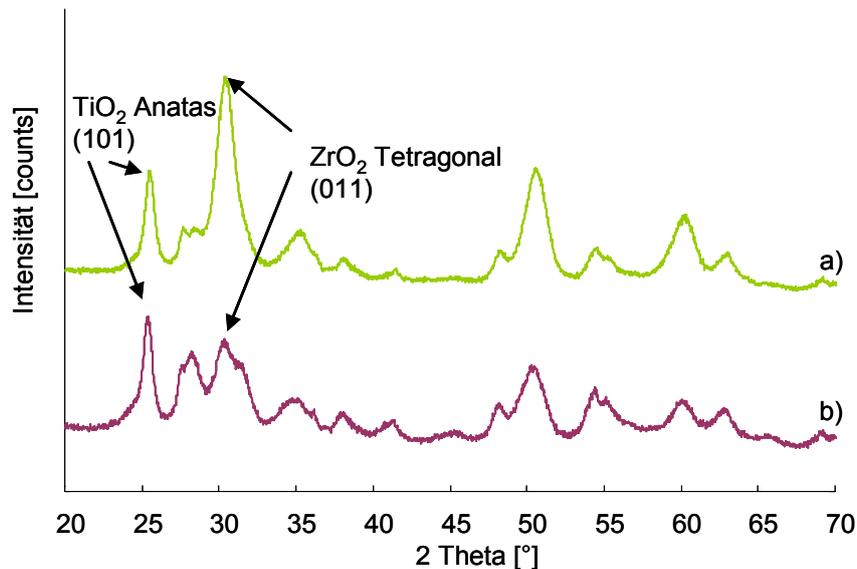


Abbildung 6.1.8: Röntgendiffraktogramme der Pulvermischung aus a) isolierten TiO_2 -Partikeln und isolierten ZrO_2 -Partikeln im TiO_2 : ZrO_2 Partikelverhältnis von 1:4 und b) der Pulvermischung nach Wasserbehandlung.

Im Falle des TiO_2 -Anteils der Pulvermischung bleibt die Zusammensetzung der Modifikationen von 95 Gew.% Anatase und 5 Gew.% Rutil nach der Wasserbehandlung unverändert. Jedoch ist die starke Abnahme des (011)- Reflexes der tetragonalen ZrO_2 -Phase deutlich sichtbar. Siehe Abbildung 6.1.8. Die ZrO_2 -Phasenzusammensetzung im Mischpulver betrug 76 Gew.% tetragonale Phase und 24 Gew.% monokline Phase. Allerdings bewirkte die

Wasserbehandlung eine Änderung in der Phasenzusammensetzung auf 35 Gew.% tetragonale Phase und 65 Gew.% monokline Phase.

Hierfür gibt es zwei Erklärungsansätze:

- Durch unterschiedliches Suspensionsverhalten der tetragonalen und monoklinen Partikel könnte es im Laufe der Wasserbehandlung und anschließender Zentrifugation der Partikel zu einer ungewollten Abreicherung der Partikel mit tetragonaler Kristallstruktur kommen. Dies würde erklären warum im Falle der ZrO_2 enthaltenden Proben die überstehende Lösung nach der Zentrifugation getrübt bleibt (Punkt 5.1.3). Um diese Vermutung zu überprüfen wurde bei einer Pulverprobe das Wasser mittels eines Rotorvapors bei Raumtemperatur und Grobvakuum $p < 7$ mbar verdampft anstatt die Partikel abzuzentrifugieren. Nach anschließender Trocknung ergaben neuerliche XRD-Messungen, dass es auch bei den einrotierten Partikeln zu der zuvor beschriebenen Änderung in der Phasenzusammensetzung kommt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es durch den Schritt der Zentrifugation zu einer Abreicherung tetragonaler ZrO_2 -Partikel kommt.
- Im Zuge der Partikelnetzwerkbildung kommt es zur Ausbildung von Kontaktstellen zwischen den einzelnen Partikeln. Nun wird vermutet, dass diese Festkörperbildung zugunsten der monoklinen Phase stattfindet.

Die Aufklärung der Änderung in der Phasenzusammensetzung wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Über die Debye-Scherrer-Gleichung kann aus der Halbwertsbreite der Reflexe die mittlere Kristallitgröße abgeschätzt werden.

$$D = \frac{K * \lambda}{w * \cos(\theta)} \quad \text{Gl. 6.1.1}$$

D beschreibt die durchschnittliche Kristallitgröße, mögliche Vorzugorientierungen der Kristallite werden durch die Konstante K beschrieben. Da die Partikel in den TEM-Aufnahmen, siehe Abbildung 6.1.1, sphärische Gestalt haben kann $K=1$ gesetzt werden.

λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, w die Halbwertsbreite des Röntgenreflexes und θ beschreibt den Glanzwinkel.

Tabelle 6.1.1: Kristallitgrößen der isolierten nativen, der isolierten bei $T = 600\text{ °C}$ und 40 mbar Sauerstoff behandelten und der durch die Wasserbehandlung aggregierten Partikel.

Probe	Kristallitgröße ZrO_2 [nm]		Kristallitgröße TiO_2 [nm]	
	Tetragonal	Monoklin	Anatas	Rutil
isoliert nativ	4 ± 0.6	5 ± 0.8	6 ± 0.9	--
isoliert 600 °C 40 mbar O_2	6 ± 0.9	7 ± 1.1	10 ± 1.5	20 ± 3.0
aggregiert	7 ± 1.0	7 ± 1.1	10 ± 1.5	21 ± 3.2

Beim Vergleich der Partikelgrößen der nativen Pulver mit denen der sauerstoffbehandelten Pulver ist es auffällig, dass es sowohl in der tetragonalen und monoklinen Zirkondioxidphase als auch in der Titandioxid Anatas-Phase zu einem Wachstum der Partikel kommt.

Hingegen kommt es durch die Wasserbehandlung zu keinem signifikanten Partikelwachstum.

6.1.3 N_2 -Sorptionsuntersuchungen

Aus Stickstoff-Sorptionsisothermen, ausgewertet nach dem Modell nach Brunauer, Emmet und Teller (BET), lassen sich spezifische Oberflächen und damit Partikelgrößen abschätzen. Wohingegen durch die Auswertemethode nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) die Porosität der Proben bestimmt werden kann.

Für kugelförmige und kubisch geformte Partikel kann mit Hilfe folgender Gleichung die Partikelgröße abgeschätzt werden.

$$D = \frac{6}{\rho * S_{BET}} \quad \text{Gl. 6.1.2}$$

Wobei D für die Partikelgröße, ρ für die Dichte des Stoffes und S_{BET} für die, über die Sorptionsisotherme bestimmte, spezifische Oberfläche steht.

Die mittels der Sorptionsisothermen bestimmten spezifischen Oberflächen und Partikelgrößen sind in Tabelle 6.1.2 angeführt.

Tabelle 6.1.2: Spezifische Oberflächen und Partikelgrößen der isolierten und der aggregierten Partikel ermittelt aus den Sorptionsisothermen.

	spezifische Oberfläche [m^2/g]		Partikelgröße [nm]	
	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
isoliert	131.5 ± 1.2	163.3 ± 1.5	11.6 ± 1.4	6.1 ± 0.7
aggregiert	134.7 ± 1.2	171.5 ± 1.6	11.4 ± 1.4	5.8 ± 0.7

Wie in Tabelle 6.1.2 ersichtlich hat die Wasserbehandlung weder einen Einfluss auf die spezifische Oberfläche noch auf die Partikelgröße.

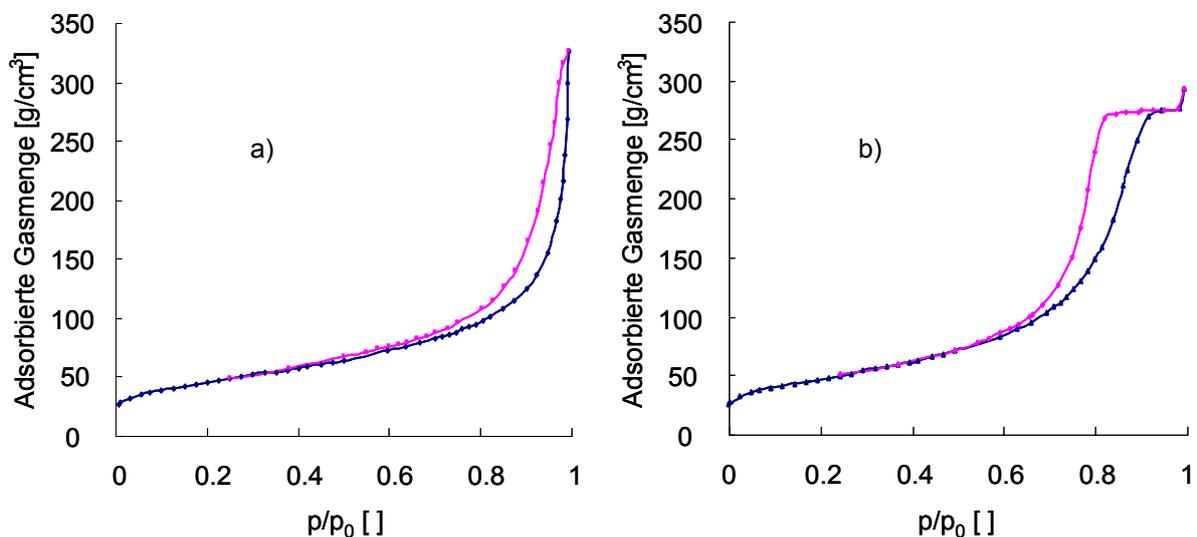


Abbildung 6.1.9: N₂-Sorptionsisothermen, bei $T = 77 \text{ K}$, gemessen an Pulvern bestehend aus a) isolierten ZrO₂-Partikeln und b) wasserbehandelten aggregierten ZrO₂-Partikeln.

Jedoch bei einem Vergleich der beiden Sorptionsisothermen in Abbildung 6.1.9 sind deutliche Unterschiede im relativen Druckbereich von 0,8 bis 1 zu erkennen. Im Gegensatz zu der Isotherme der isolierten Partikel erreicht die Isotherme der wasserbehandelten Partikel ein Plateau. Weiters kommt es zur Verschiebung des Desorptionsastes hin zu kleineren Werten für das Verhältnis p/p_0 . Daraus kann geschlossen werden, dass es durch die Wasserbehandlung zur Ausbildung einer definierten Porenstruktur im Größenbereich von Mesoporen (2 nm bis 50 nm Porendurchmesser) kommt.

Wie zuvor beschrieben kann mit Hilfe des BJH Modells die Porengrößenverteilung aus den Sorptionsisothermen bestimmt werden.

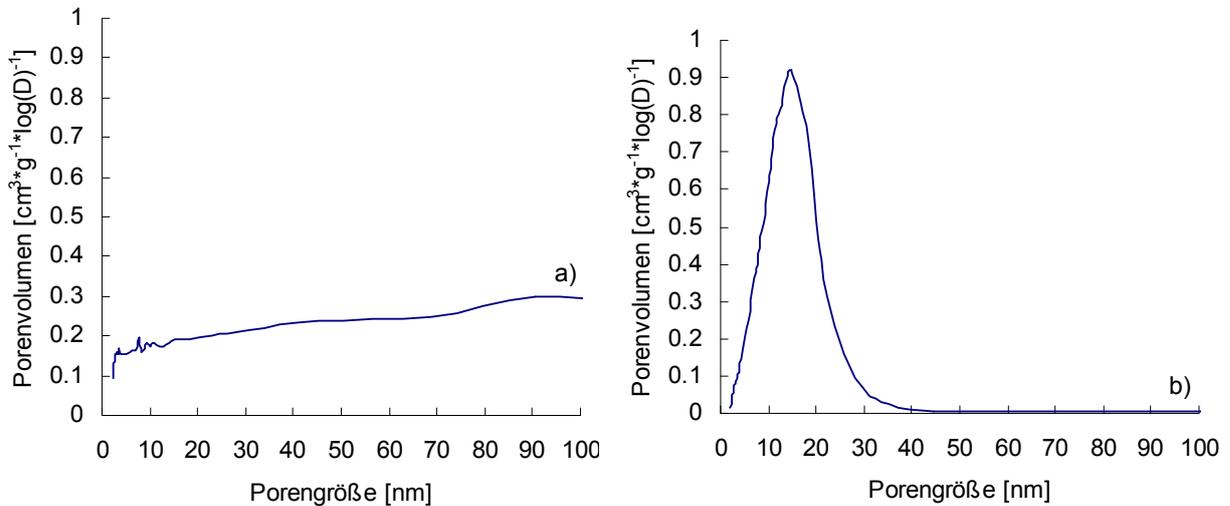


Abbildung 6.1.10: Porengrößenverteilung, nach dem BJH Modell, der Pulver bestehend aus a) isolierten ZrO_2 -Partikel und b) aggregierten ZrO_2 -Partikeln.

Wie in Abbildung 6.1.10 gezeigt, kommt es bei den Pulvern bestehend aus den isolierten Partikeln zu einer breiten Verteilung der Poren mit einem möglichen Maximum außerhalb des Messbereichs. Im Gegensatz dazu weist die wasserbehandelte Probe eine enge Porengrößenverteilung im Bereich von Mesoporen mit einem Maximum bei 14 nm auf.

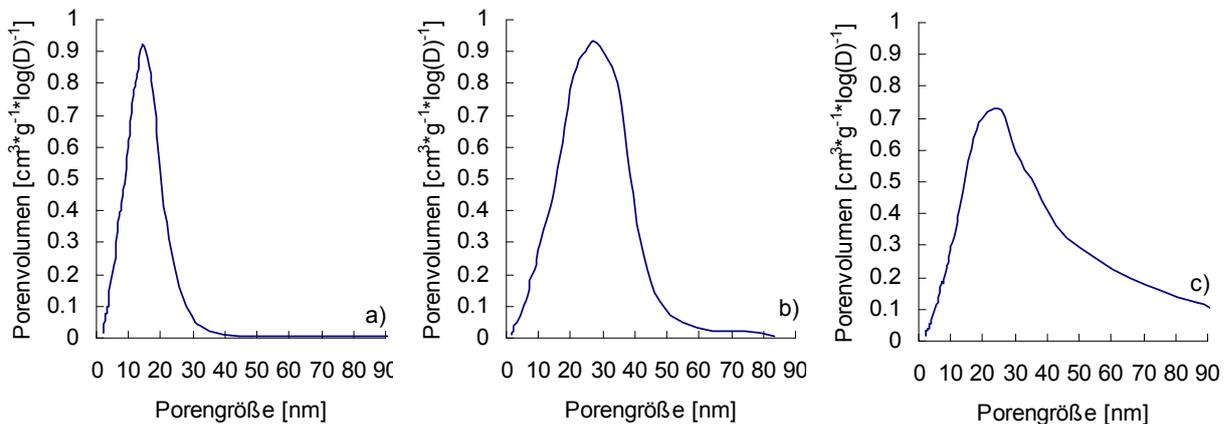


Abbildung 6.1.11: Porengrößenverteilung des a) ZrO_2 -Partikelnetzwerks, b) TiO_2 -Partikelnetzwerks und c) Partikelnetzwerks aus TiO_2 und ZrO_2 im $TiO_2:ZrO_2$ Partikelverhältnis von 1:4.

Das ZrO_2 -Partikelnetzwerk weist im Vergleich der einzelnen Partikelnetzwerke in Abbildung 6.1.11, mit 14 nm die kleinsten Poren auf. Dies ist darauf rückzuführen, dass die Bausteine des Netzwerkes, also die isolierten ZrO_2 -Partikel einen mittleren Durchmesser von 7 nm aufweisen. So bilden die isolierten TiO_2 -Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 13 nm ein Netzwerk mit Poren von 28 nm im mittleren Durchmesser aus.

Im Falle des Mischpulver-Partikelnetzwerks kommt es zu einem Maximum in der Porengrößenverteilung bei 21 nm. Daraus kann abgeleitet werden, dass es während der Wasserbehandlung zu einer guten Durchmischung der beiden Pulver kam. Wäre es hingegen im Zuge der Wasserbehandlung zu einer Entmischung beziehungsweise zu einer vorzugsweisen Agglomeration zwischen ZrO_2 -Partikeln oder TiO_2 -Partikeln gekommen, so würde eine bimodale Partikelgrößenverteilung entsprechend der Summe aus den in Abbildung 6.1.11 a) und b) dargestellten Verteilungen resultieren.

Daraus folgt, dass durch die Wasserbehandlung aus isolierten ZrO_2 -Partikeln mit breiter Porengrößenverteilung ein mesoporöses Partikelnetzwerk bestehend aus aggregierten Partikeln entstanden ist. Dieser Effekt tritt genauso am TiO_2 als auch bei einer Pulvermischung der beiden Partikelarten auf.

6.1.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Tabelle 6.1.3 zeigt eine Gegenüberstellung der mittels TEM, XRD und BET abgeschätzten Partikelgrößen.

	durchschnittliche Partikelgröße Titandioxid [nm]			durchschnittliche Partikelgröße Zirkondioxid [nm]		
	TEM	XRD	BET	TEM	XRD	BET
isolierte Partikel	12.8 ± 2.5	10.0 ± 1.6	11.6 ± 1.3	6.9 ± 1.4	6.5 ± 1.0	6.1 ± 0.7
aggregierte Partikel	13.1 ± 2.8	10.1 ± 1.6	11.4 ± 1.3	7.1 ± 1.4	6.0 ± 0.9	5.8 ± 0.7

Abhängig von der jeweiligen Messmethode zeigen die Absolutwerte der durchschnittlichen Teilchengröße gewisse Abweichungen. Dies wird wie folgt begründet.

- Für die Teilchengrößenbestimmung aus den TEM-Bildern wurde die längste Abmessung die in das Partikel gelegt werden konnte als Partikelgröße herangezogen. Die Folge ist eine erhöhte mittlere Teilchengröße im Vergleich zur wahren Teilchengröße. Weiters unterliegt diese Art der Partikelgrößenbestimmung dem systematischen Fehler, dass kleine Partikel unterrepräsentiert sind.⁴¹
- Die Periodizität von Atomen in einem Kristallgitter bildet die Basis für eine konstruktive Interferenz von Röntgenwellen. Wird die Anzahl an periodisch angeordneten Atomen reduziert, so führt dies in weiterer Folge zu einer Verbreiterung des Reflexes. Jedoch ist die Verkleinerung der Kristallitgröße nicht der einzige Effekt, dem die Reflexverbreiterung zugesprochen werden kann. Zusätzlich können auch lokale Spannungen im Gitter, welche auf Terminierung der Oberfläche

(Oberflächenrelaxation) und Gitterfehler im Bulk zurückzuführen sind, zur Herabsetzung der Periodizität beitragen. Daher wird der wahre Wert für die mittlere Partikelgröße über dem der gemäß der Debye-Scherrer-Gleichung (Gl. 6.1.1) bestimmten liegen.

- Für die Berechnung der mittleren Partikelgröße aus den BET-Isothermen wurden glatte, kugelförmige Partikel angenommen. Die Kugel ist jener geometrische Körper, welcher die geringste spezifische Oberfläche aufweist. Wenn nun die Gestalt der Partikel von der Kugelform abweicht oder die Partikel eine raue Oberfläche aufweisen, so vergrößert sich die spezifische Oberfläche ohne Veränderung der Partikelgröße. Dies hat zur Folge, dass die tatsächliche Partikelgröße etwas kleiner als die mittels der Gleichung (Gl. 6.1.2) berechnete ist und somit ebenfalls eine Obergrenze darstellt. Darüber hinaus ist bekannt, dass die BET-Oberflächenbestimmung selbst mit einem statistischen Fehler von etwa 10% behaftet ist.

Wie gezeigt wurde hat die Wasserbehandlung weder auf die Form noch auf den durchschnittlichen Durchmesser der Partikel einen signifikanten Einfluss. Jedoch kommt es zur Bildung eines mesoporösen Partikelnetzwerkes und damit zu einer makroskopisch beobachtbaren Reduktion des Probenvolumens. Die Formierung dieses Netzwerkes wird schematisch anhand von Abbildung 6.1.12 verdeutlicht.

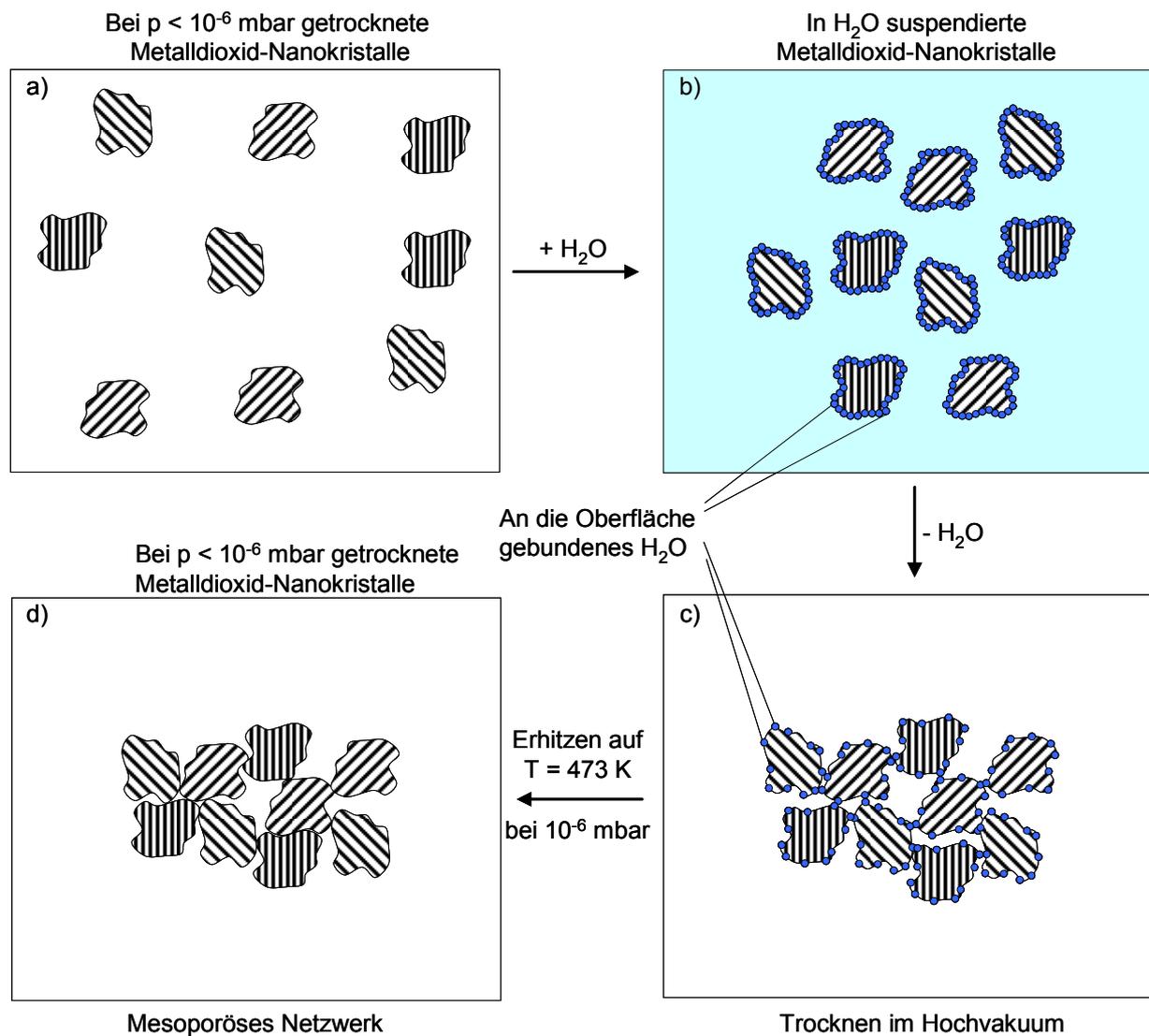


Abbildung 6.1.12: Schema der Bildung eines mesoporösen Partikelnetzwerks durch die Wasserbehandlung.

Durch die Anlagerung von Wasser an der Oberfläche b) kommt es zur Agglomeration der Partikel und in weiter Folge zur Ausbildung von interpartikulären Kontaktstellen c), d).

Bemerkenswert ist, dass im Zuge der Aggregation von ZrO_2 -Nanokristallen eine Änderung der Phasenzusammensetzung beobachtet wird, welche in Punkt 6.1.2 genauer erläutert wurde.

6.2 UV/VIS-Spektroskopie mittels diffuser Reflexion

Im Laufe der Bildung des mesoporösen TiO_2 -Netzwerkes kommt es zu einer Rotverschiebung der Anatas-Absorptionskante von 0,2 eV im Bezug auf isolierte TiO_2 -Nanopartikel.⁴²

Dieser Effekt konnte auch auf ZrO_2 beobachtet werden. Allerdings in einem geringeren Ausmaß von 0,1 eV. (Abbildung 6.2.1)

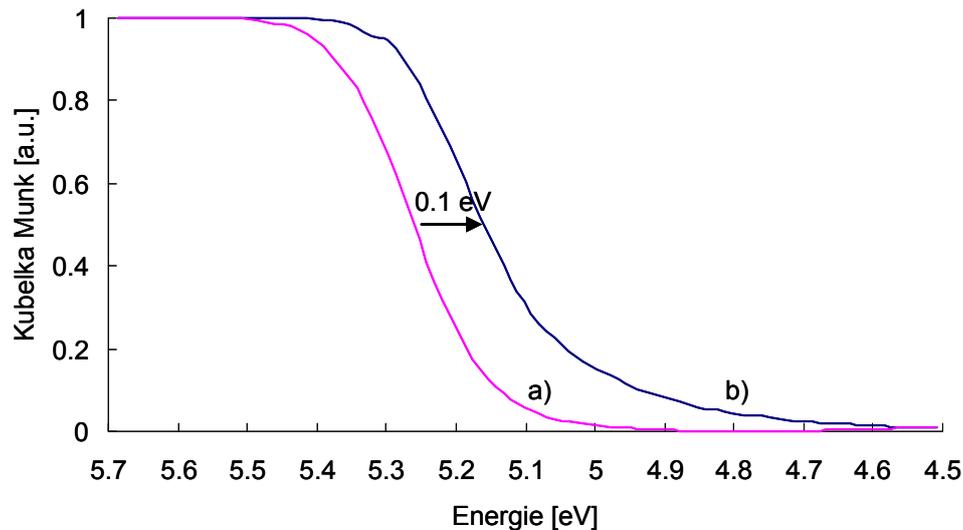


Abbildung 6.2.1: UV/VIS Spektren der Pulverproben bestehend aus a) isolierten ZrO₂-Partikeln und b) aggregierten ZrO₂-Partikeln. Gemessen in diffuser Reflexion.

6.3 Untersuchung der thermischen Stabilität der ZrO₂-Partikel

Aufgrund der Tatsache, dass die über MOCVD hergestellten ZrO₂-Partikel einerseits von organischen Verunreinigungen, die während der Produktion durch Zersetzung des metallorganischen Precursors entstanden sind, gereinigt werden müssen und andererseits deren Oberfläche von verschiedenen Adsorbaten wie Wasser oder Hydroxylgruppen befreit werden muss, ist eine mehrmalige thermische Aktivierung bei Temperaturen von $T = 600\text{ °C}$ im Hochvakuum $p < 10^{-6}$ mbar notwendig.

Um dem Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Morphologie beziehungsweise der Phasenzusammensetzung zu untersuchen wurden drei unterschiedliche Proben, unter 40 mbar Sauerstoff, behandelt und anschließend charakterisiert. Probe 1 wurde 30 Minuten, Probe 2 wurde 120 Minuten und Probe 3 wurde 600 Minuten auf 600 °C und 40 mbar Sauerstoff gehalten. Jene drei Proben wurden wiederum mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgendiffraktion und N₂-Sorptionsisothermen charakterisiert.

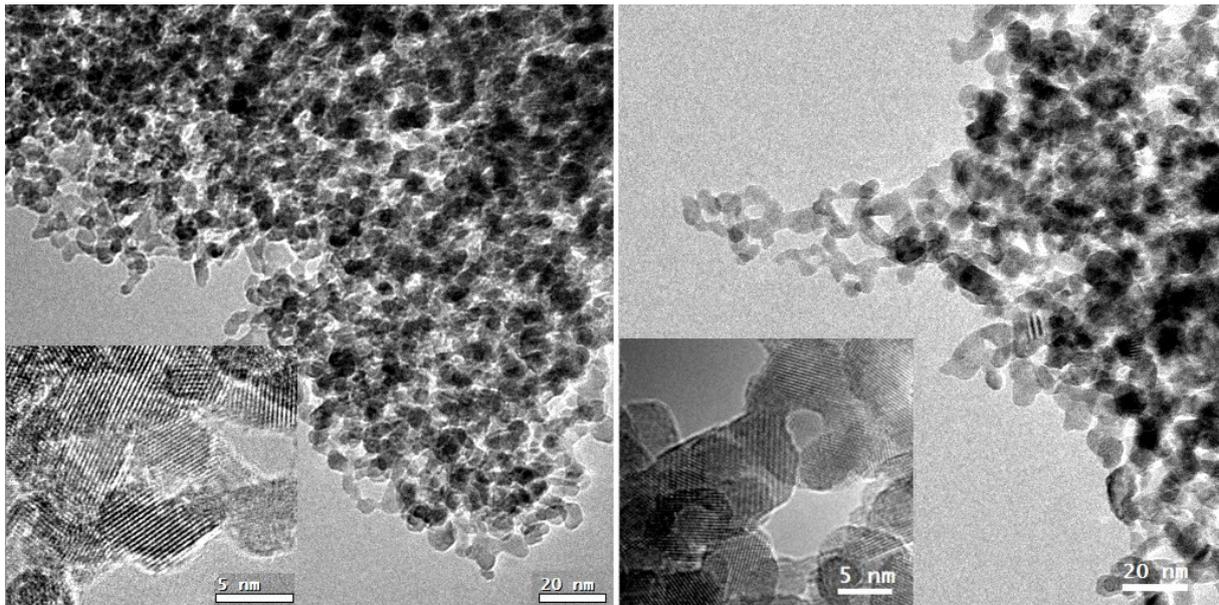


Abbildung 6.3.1: TEM Aufnahmen der a) 30 min Probe 1 und b) 600 min Probe.

In Abbildung 6.3.1 ist zu erkennen, dass die Partikel ihre morphologische Grundform, nach der thermischen Behandlung, beibehalten. Jedoch scheinen sie geringfügig zu wachsen. Diesen Trend bestätigen auch die XRD und BET Messungen. In Tabelle 5.2.1 sind die berechneten mittleren Partikeldurchmesser und spezifischen Oberflächen dargestellt.

Tabelle 6.3.1: mittlere Partikeldurchmesser und spezifische Oberflächen der Probe 1, 2 und 3.

Probe	Partikelgröße [nm]		spezifische Oberfläche [m^2/g]
	XRD	BET	BET
1	6.0 ± 0.9	6.2 ± 0.7	162.4 ± 1.5
2	7.0 ± 1.1	6.1 ± 0.7	163.3 ± 1.5
3	8.0 ± 1.2	10.5 ± 1.3	95.5 ± 0.9

Tabelle 6.3.1 zeigt, dass es bei der Probe 1 und Probe 2 zu keinem signifikanten Wachstum der Partikel beziehungsweise zu keinem Sintern der Proben und damit zu keiner Abnahme der spezifischen Oberfläche kommt. Jedoch kommt es durch die Dauer der Temperaturbehandlung bei Probe 3 nahezu zu einer Verdopplung der Partikelgröße, was wiederum eine große Abnahme der spezifischen Oberfläche nach sich zieht.

Um einen möglichen Einfluss der Dauer der Temperaturbehandlung auf die Phasenzusammensetzung der Zirkondioxidpartikel zu untersuchen, wurden die Diffraktogramme der Proben 1 bis 3 in Abbildung 6.3.2 gegenübergestellt.

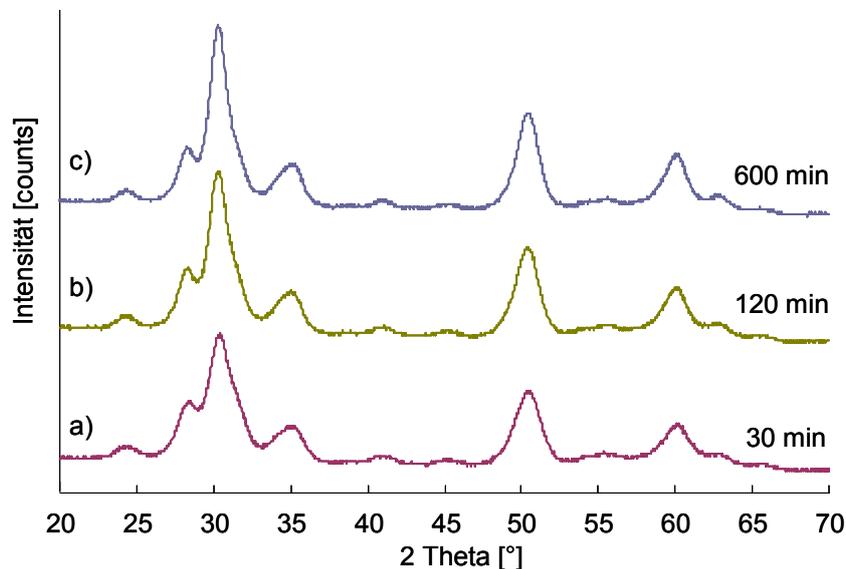


Abbildung 6.3.2: Diffraktogramme der a) Probe 1, b) Probe 2 und c) Probe 3 die unterschiedlich lange bei 600 °C und 40 mbar O₂ behandelt wurden

Wie in Abbildung 6.3.2 ersichtlich hat die Oxidationsdauer keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung zwischen tetragonaler Phase und monokliner Phase. Lediglich der (011) Reflex bei 30,3 ° wird im Zuge der Temperaturbehandlung schmaler. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass es durch die Temperaturbehandlung zu einem geringen Wachstum der Partikel kommt. Siehe Tabelle 6.3.1. Dies führt, wie anhand der Debye-Scherrer-Gleichung (Gl. 6.1.1) erläutert, zu schmälere Reflexen im Diffraktogramm.

6.3.1 Zusammenfassende Betrachtungen

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass die ZrO₂-Nanopartikel zumindest 120 Minuten bei 600 °C thermisch aktiviert werden können, ohne signifikanten Einfluss auf Morphologie und Phasenzusammensetzung. Dieser Zeitraum ist ausreichend um die Reinigung und eine mehrmalige Aktivierung der Partikel vor den in weiterer Folge dargelegten spektroskopischen Untersuchungen durchzuführen. Jedoch wird deutlich, dass eine zu lange Temperaturbehandlung der Pulver eine Veränderung der Partikelgröße und somit auch eine Veränderung der spezifischen Oberfläche nach sich zieht.

6.4 Licht-induzierte Ladungstrennung

Die Untersuchung der Bildung der getrennten Elektronen und Löcher auf den Zirkondioxid- und Titandioxidproben erfolgt mittels ESR-Spektroskopie. Während der Bestrahlung mit einer 300 Watt Xenon UV Lampe der Firma Oriol können die photogenerated Ladungen, wie zum Beispiel Elektronen, an verschiedenen Defekten als paramagnetische Ti^{3+} - oder Zr^{3+} -Spezies eingefangen und stabilisiert werden. Die dazu komplementären Löcher, welche ebenfalls paramagnetisch sind und damit mit der ESR-Spektroskopie detektiert

werden können, entsprechen O^- -Radikalen gebildet aus O^{2-} -Ionen des Kristallgitters. In Konkurrenz zur Stabilisierung der getrennten Ladungen steht jedoch die sofortige Rekombination der generierten Ladungsträger unter Abgabe ihrer Energie als Wärme oder Strahlung.

Die Gleichungen Gl. 6.4.1 bis Gl. 6.4.3 geben die photoinduzierte Bildung der ESR aktiven Spezies für beide Oxide wieder.



Bei Temperaturen $T \leq 140$ K kann die Rekombinationsgeschwindigkeit der Elektronen und Löcher so stark herabgesetzt werden, dass es in Abwesenheit von Ladungsträgerakzeptoren zu einer Lebensdauer der stabilisierten Spezies von Stunden kommen kann.

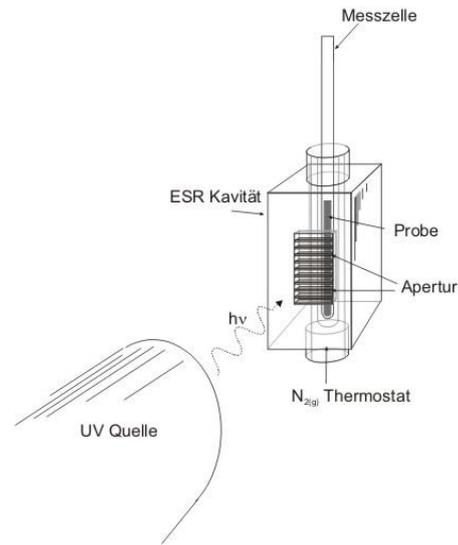


Abbildung 6.4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur UV-Bestrahlung bei gleichzeitiger ESR-Messung bei $T = 140$ K.

Wie in Punkt 4.1.6 genauer beschrieben ist es möglich die Anzahl der photogenerierten Elektronen über deren Titration mit Sauerstoff zu bestimmen.⁴⁰ Hierbei werden die Elektronen an der Oberfläche zu Sauerstoffmolekülen transferiert und jene, als paramagnetische O_2^- -Radikale, an die Oberfläche adsorbiert (Abbildung 4.1.8). Über die daraus resultierende Druckabnahme im Probenraum kann auf die Anzahl der adsorbierten Sauerstoffmoleküle und somit auf die Anzahl der photogenerierten Elektronen geschlossen werden.

In weiterer Folge werden die Bestrahlungsexperimente im Hochvakuum und unter 7 mbar Sauerstoff jeweils bei $T = 77\text{ K}$ und $T = 140\text{ K}$ durchgeführt.

Die typische Menge an Pulver in den ESR-Messzelle beträgt zwischen 10 mg und 100 mg. Dies entspricht im Falle der ZrO_2 -Pulver zwischen 10^{16} und 10^{17} Partikeln, die einen mittleren Partikeldurchmesser von cirka 7 nm aufweisen.

Vor den jeweiligen Bestrahlungsexperimenten werden die Pulverproben thermisch aktiviert. Sie werden im Hochvakuum mit 5 K pro Minute auf 873 K erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur mit 20 mbar Sauerstoff behandelt. Durch diese Prozedur sollen stöchiometrische Metalloxidpartikel, einerseits, und eine möglichst adsorbatfreie Oberfläche, andererseits, erzeugt werden. Anschließend werden die Proben auf eine Temperatur von $T = 140\text{ K}$ beziehungsweise $T = 77\text{ K}$ abgekühlt und bis auf Drücke von $p < 10^{-6}$ evakuiert.

Zur Bestrahlung im Hochvakuum werden die aktivierten Proben auf entweder $T = 77\text{ K}$ oder $T = 140\text{ K}$ abgekühlt und mit einer UV-Lampe, Lichtleistung $I = 0.7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (3,2 eV bis 6,2 eV), bestrahlt. Nach Beenden der Bestrahlung wird die Probe 15 Minuten lang in Kontakt mit 7 mbar Sauerstoff gebracht. Anschließend wird die Probe wieder bis zu einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar evakuiert und schließlich die Konzentration der O_2^- -Radikale mit der ESR-Spektroskopie bestimmt, um in weiterer Folge auf die Anzahl der photogenerierten Elektronen zu schließen. In Abbildung 6.4.2 a) sind die einzelnen Schritte der Bestrahlung im Hochvakuum schematisch dargestellt.

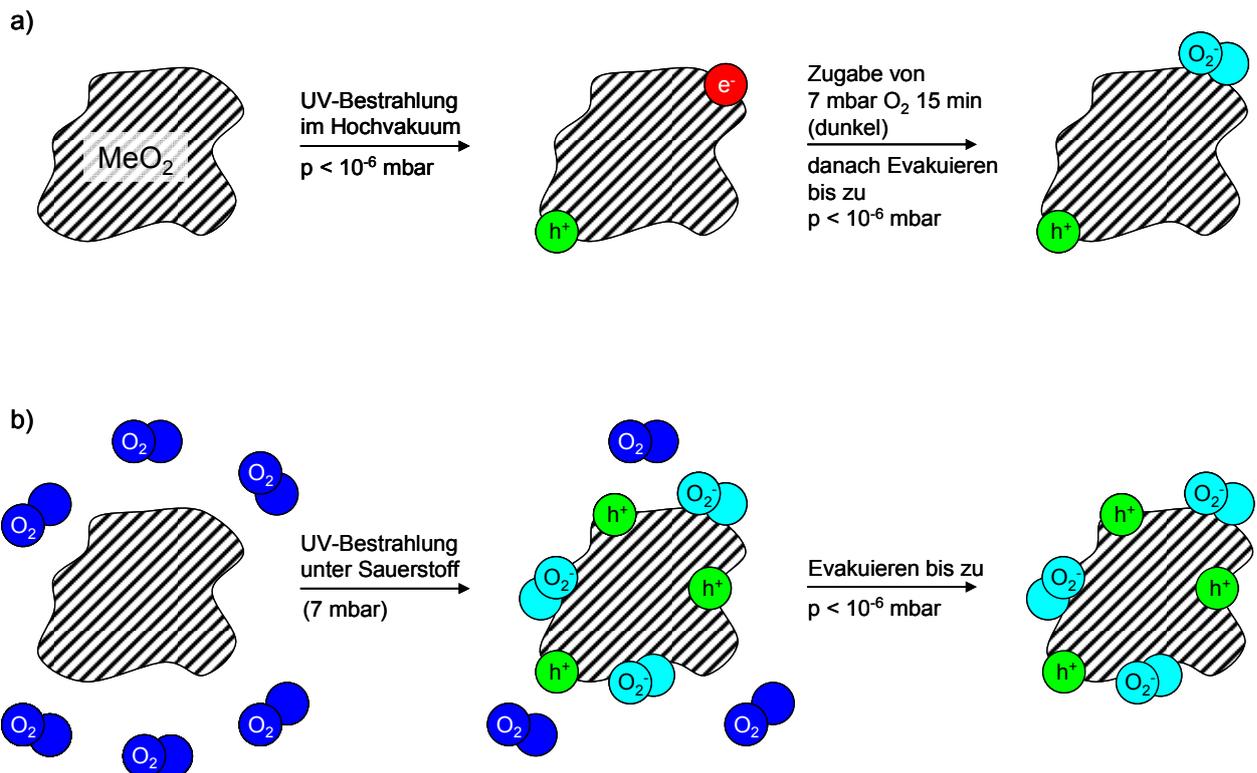


Abbildung 6.4.2: Schematische Darstellung photoinduzierter Prozesse bei unterschiedlichen Sauerstoff Partialdrücken. Bestrahlung der Proben a) im Hochvakuum $p < 10^{-6}$ mbar und b) bei 7 mbar Sauerstoff Druck.

Bei der Bestrahlung in Anwesenheit von Sauerstoff (7 mbar), siehe Abbildung 6.4.2 b), hingegen werden die photogenerierten Elektronen schon während der Bestrahlung an die Sauerstoffmoleküle übertragen und führen damit direkt zu O_2^- -Radikalen, die an der Oberfläche des Partikels stabilisiert werden. Anschließendes Evakuieren erlaubt die Messung der gebildeten O_2^- -Radikale. Wie einleitend bemerkt führt die Bestrahlung des TiO_2 unter 7 mbar Sauerstoff maximal zu einer zehnfachen Erhöhung der Ausbeute an getrennten Ladungen.⁴⁰ Die Bestrahlung bei Sauerstoffdrücken $p > 7$ mbar führt zu keiner weiteren Erhöhung der Ausbeute.

6.4.1 Bestrahlung der TiO_2 Proben

6.4.1.1 Bestrahlung der TiO_2 -Pulver (isolierte Partikel)

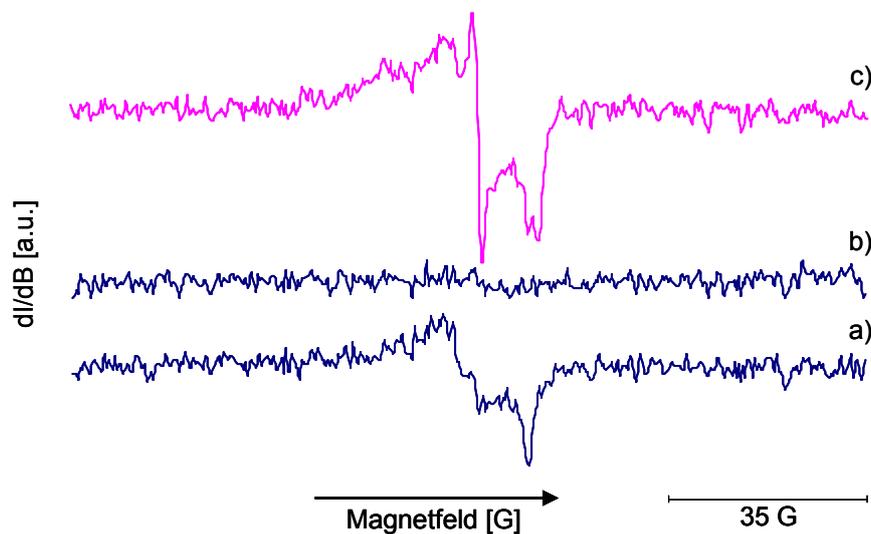


Abbildung 6.4.3: ESR-Signale, gemessen an den isolierten TiO_2 -Partikeln, a) der O^- -Radikale direkt nach Bestrahlung im Hochvakuum, b) nach Zugabe von Sauerstoff und c) der O_2^- (TiO_2)-Radikale nach neuerlichem evakuieren. Spektrum a) und c) wurden bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen. Spektrum c) wurde bei einem Druck von 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K aufgenommen.

Die durch die Bestrahlung generierten Löcher sind in Spektrum a) der Abbildung 6.4.3 durch die deutliche Signatur der O^- -Radikale zu erkennen. Jedoch ist kein Signal der als Ti^{3+} -Spezies stabilisierten Elektronen sichtbar. Da die Energiezustände der Ti^{3+} -Zentren nur knapp unterhalb des Leitungsbandes liegen können die stabilisierten Elektronen schon bei Temperaturen um $T = 140$ K thermisch ins Leitungsband angeregt werden und sich somit der ESR-Detektion entziehen.⁴²

Wie in Abbildung 6.4.2 schematisch dargestellt, wird nach Beenden der Bestrahlung, für 15 Minuten Sauerstoff (7 mbar) zur Probe zudosiert. Das Spektrum b) wurde unter Sauerstoff gemessen. Unter diesen Bedingungen werden, wie in Punkt 4.1.1 genauer erläutert, Beiträge von der Oberfläche im ESR-Spektrum gequencht.

Spektrum c) zeigt nun das nach anschließendem Evakuieren erhaltene Summensignal einer Überlagerung aus O^- -Radikalen und O_2^- (TiO_2)-Radikalen.

Die Lage der einzelnen Signalkomponenten wurde durch Simulation der Einzelkomponenten bestimmt und in Abbildung 6.4.4 zusammenfassend dargestellt. In Punkt a) werden das simulierte und gemessene Signal der O^- -Radikale gegenübergestellt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. In Punkt b) werden die simulierten Spektren der Einzelkomponenten, welche in Punkt c) und d) dargestellt sind, zu einem Signal zusammengeführt und wiederum mit dem gemessenen Signal verglichen. Es ist wiederum eine deutliche Übereinstimmung zwischen simuliertem und gemessenem Signal zu erkennen.

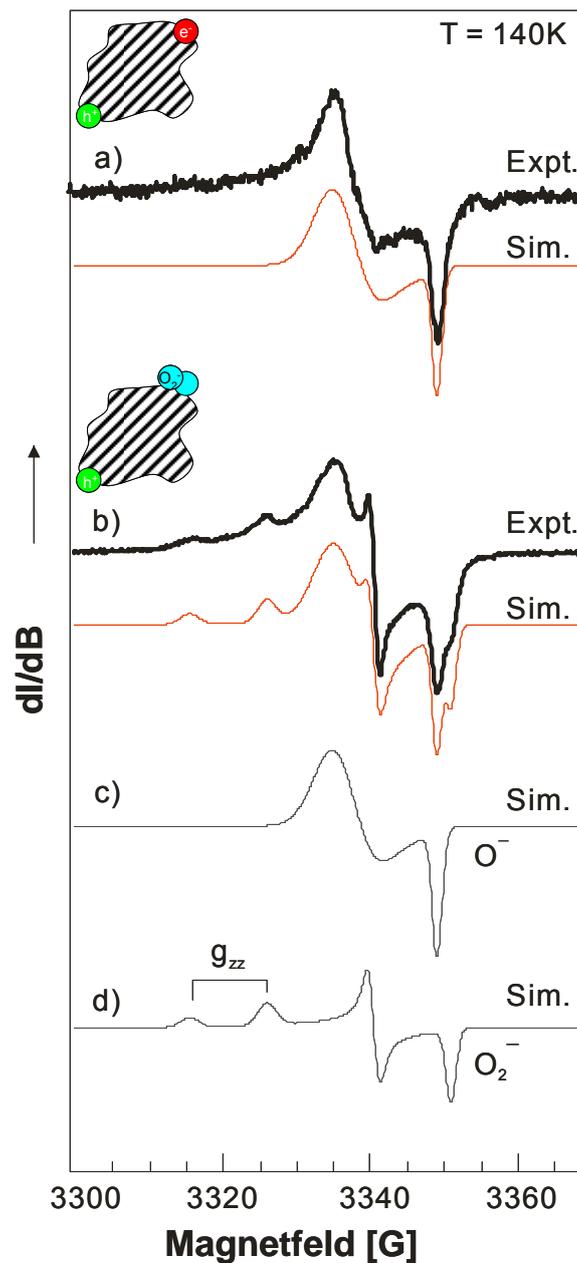


Abbildung 6.4.4: Vergleich der gemessenen und simulierten ESR-Signale der O_2^- (TiO_2)- und O^- -Radikale. a) Vergleich des gemessenen und simulierten Signals des O^- -Radikals. b) Vergleich des gemessenen und simulierten Signals der Überlagerung zwischen O^- - und O_2^- (TiO_2)-Radikalen. c) simuliertes Signal des O^- -Radikals. d) simuliertes Signal des O_2^- (TiO_2)-Radikals.

Weiters folgt aus dieser Betrachtung, dass das schlussendlich erhaltene Summensignal aus dem Lochsignal und dem Superoxidationensignal im Verhältnis 1:1 aufgebaut ist.⁴³

Für isolierte TiO_2 -Partikel charakteristische O_2^- g-Werte der einzelnen Komponenten und die g-Werte der Komponenten der O^- -Radikale sind in Tabelle 6.3.2 aufgelistet.

Tabelle 6.4.1: g-Komponenten der O^- und O_2^- (TiO_2)-Radikale auf isolierten TiO_2 -Partikeln.

O^-	$g_{\perp} = 2.0121$	$g_{\parallel} = 2.0046$	
O_2^- [I]	$g_{zz} = 2.0248$	$g_{yy} = 2.0096$	$g_{xx} = 2.0033$
O_2^- [II]	$g_{zz} = 2.0184$	$g_{yy} = 2.0096$	$g_{xx} = 2.0033$

Die TiO_2 -Proben wurden jeweils 40 Minuten bei einer Temperatur von $T = 140$ K bestrahlt. Diese Bestrahlungsdauer ist ausreichend, um die maximale mögliche Ladungstrennung zu gewährleisten.⁴⁰

Die zu Beginn angemerkt Ergebnisse von einem getrennten Elektron beziehungsweise Loch pro TiO_2 -Partikel bei Bestrahlung im Hochvakuum und zehn Elektronen und Löcher pro TiO_2 -Partikel bei Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar), konnten bei diesen Messungen bestätigt werden.

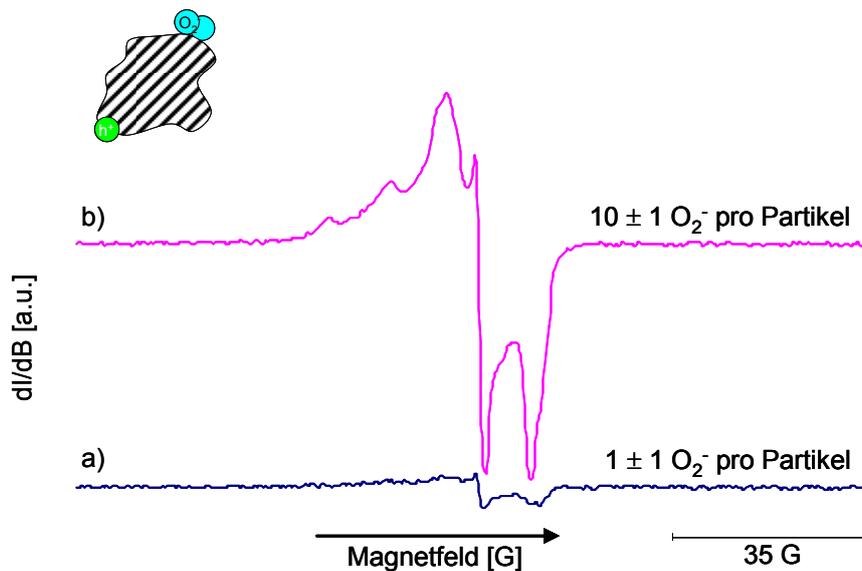


Abbildung 6.4.5: Quantitativer Vergleich der ESR-Spektren gemessen an isolierten TiO_2 -Partikeln nach a) Bestrahlung im Hochvakuum und b) Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und $T = 140$ K.

Bedenkt man, dass 20 mg einer TiO_2 -Probe circa $8 \cdot 10^{15}$ isolierte Partikel umfassen und bei 40 minütiger Bestrahlung im Hochvakuum und $T = 140$ K maximal ein Elektron pro Partikel stabilisiert werden kann, so werden Gesamt circa $8 \cdot 10^{15}$ Elektronen getrennt. In diesem Zeitraum fallen bei einem Photonenfluss von $2 \cdot 10^{15}$ Photonen $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ circa 10^{18} Photonen auf die Probe ein. Unter der Annahme, dass alle einfallenden Photonen von der Probe absorbiert werden und in weiterer Folge zu getrennten Ladungen führen bedeutet dies, dass

im Zuge eines Bestrahlungsexperiments cirka 10^{18} Elektronen erzeugt werden. Da aber nur $8 \cdot 10^{15}$ Elektronen an der Oberfläche der TiO_2 -Partikel stabilisiert werden bedeutet dies, dass über 99% Elektronen direkt nach der Erzeugung wieder mit Löchern, unter Abgabe der überschüssigen Energie als Wärme, rekombinieren. Im Falle des Bestrahlungsexperiments unter Sauerstoff (7 mbar) können cirka $8 \cdot 10^{16}$ Elektronen stabilisiert werden. Daraus folgt, dass trotz der Anwesenheit des Sauerstoffs als Elektronenfänger nur etwa 8% der generierten Elektronen an der Oberfläche als O_2^- -Radikale stabilisiert werden können.

Diese Überlegung zeigt, dass nur ein sehr geringer Anteil der eingestrahnten Photonen-Energie zur dauerhaften Trennung von Ladungen am TiO_2 führt. Beziehungsweise der Großteil der Energie über die Rekombination der Ladungsträger als Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

6.4.1.2 Bestrahlung des TiO₂-Partikelnetzwerks (aggregierte Partikel)

Wie zuvor wurden auch die TiO₂-Partikelnetzwerke für 40 Minuten, jeweils im Hochvakuum und unter 7 mbar Sauerstoffdruck, bei einer Temperatur von $T = 140$ K bestrahlt.

Das resultierende Spektrum gemessen bei $p < 10^{-6}$ mbar und $T = 140$ K ist in Abbildung 6.4.6 dargestellt. Es ist wiederum ein Summensignal aus den Signalen der O⁻- und O₂⁻ (TiO₂)-Radikale.

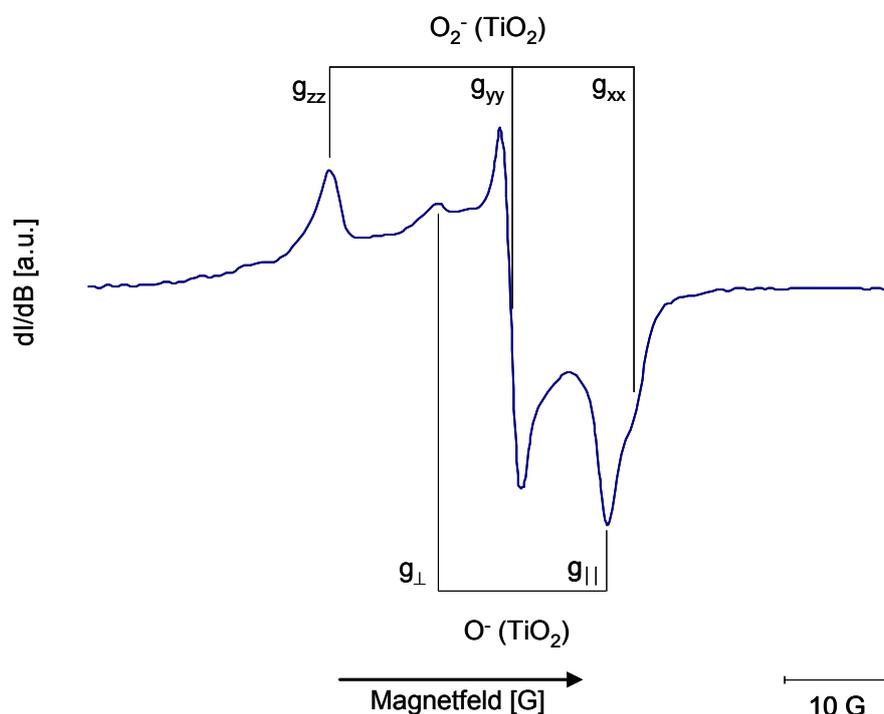


Abbildung 6.4.6: ESR-Spektrum gemessen an aggregierten TiO₂-Partikeln nach 40 minütiger Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K.

Tabelle 6.4.2: g-Komponenten von O⁻- und O₂⁻ (TiO₂)-Radikalen auf aggregierten TiO₂-Partikeln.

O ⁻	$g_{\perp} = 2.0121$	$g_{\parallel} = 2.0046$
O ₂ ⁻ [II]	$g_{zz} = 2.0182$	$g_{yy} = 2.0094$ $g_{xx} = 2.0032$

Die quantitative Auswertung der Ladungstrennung ergab für die im Hochvakuum bestrahlte Probe eine Ausbeute von $0,6 \pm 1$ O₂⁻ (TiO₂)-Radikalen pro Partikel und für die unter Sauerstoff bestrahlte Probe eine Ausbeute von 4 ± 1 O₂⁻ (TiO₂)-Radikalen pro Partikel.

6.4.1.3 Vergleich der Ergebnisse der UV-Bestrahlung der TiO₂-Pulver (isolierte Partikel) und der TiO₂-Partikelnetzwerke (aggregierte Partikel)

Tabelle 6.4.3: Vergleich der g-Komponenten der O⁻- und O₂⁻ (TiO₂)-Radikale auf isolierten und aggregierten TiO₂-Partikeln.

isolierte TiO ₂ -Partikel			
O ⁻	g _⊥ = 2.0121		g _∥ = 2.0046
O ₂ ⁻ [I]	g _{zz} = 2.0248	g _{yy} = 2.0096	g _{xx} = 2.0033
O ₂ ⁻ [II]	g _{zz} = 2.0184	g _{yy} = 2.0096	g _{xx} = 2.0033
aggregierte TiO ₂ -Partikel			
O ⁻	g _⊥ = 2.0121		g _∥ = 2.0046
O ₂ ⁻ [II]	g _{zz} = 2.0182	g _{yy} = 2.0096	g _{xx} = 2.0033

Auffällig ist, dass es im Falle der aggregierten TiO₂-Partikel nach Bestrahlung zu keiner Bildung des O₂⁻ [I]-Typs kommt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die zur Erzeugung von O₂⁻ [I]-Radikalen notwendigen Adsorptionsplätze auf den aggregierten Partikeln nicht zur Verfügung stehen. Siehe Punkt 4.1.3.

Die Lage der Komponenten g_⊥ und g_∥ des Signals der O⁻-Radikale verändert sich im Vergleich der ESR-Spektren der isolierten TiO₂-Partikel und der aggregierten TiO₂-Partikel nicht. Jedoch kommt es im Falle des O₂⁻ [II] zu einer geringfügigen Änderung der Lage der g_{zz}-Komponente, die wiederum vom lokalen Kristallfeld anstelle des adsorbierten Superoxidanions abhängt.

Beim Vergleich der quantitativen Ausbeuten an getrennten Ladungen sind große Unterschiede zwischen den unterschiedlichen TiO₂-Proben festzustellen. Auf den aggregierten Partikeln kommt es sowohl bei der Bestrahlung im Hochvakuum als auch bei der Bestrahlung unter Sauerstoff zu einer geringeren Ausbeute an stabilisierten Ladungsträgern. Siehe Abbildung 6.4.7.

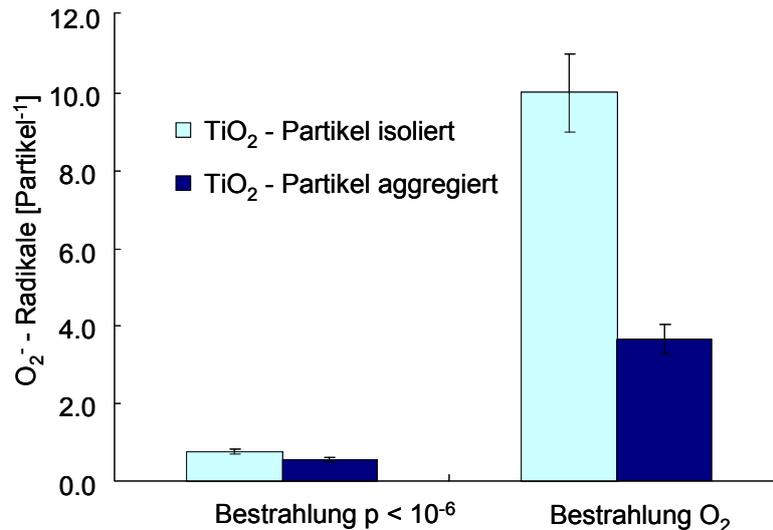


Abbildung 6.4.7: Vergleich der O_2^- (TiO_2)-Ausbeute auf den isolierten und aggregierten TiO_2 -Partikeln. Beide Proben wurden jeweils im Hochvakuum $p < 10^{-6}$ mbar und unter 7 mbar Sauerstoff und bei $T = 140$ K für 40 Minuten bestrahlt.

Dies wird dadurch erklärt, dass an den wasserbehandelten TiO_2 -Proben durch die Partikelaggregation und der damit verbundenen Grenzflächenbildung zwischen den Partikeln neue Rekombinationszentren für die Ladungsträger gebildet werden. Somit wird die Konkurrenzreaktion zwischen Rekombination der photogenerierten Ladungsträger und der Adsorption von Sauerstoffmolekülen als O_2^- (TiO_2)-Radikale weiter zur Seite der Rekombination verschoben. Daraus resultiert eine geringere Anzahl an adsorbierten O_2^- (TiO_2)-Radikalen, was wiederum einer geringeren Ausbeute an getrennten Ladungen entspricht.

6.4.2 Bestrahlung der ZrO_2 -Proben

6.4.2.1 Bestrahlung der ZrO_2 -Pulver (isolierte Partikel)

Aufgrund der geringeren Absorption der ZrO_2 -Partikel des Spektrums der Xenon Lampe wurden die folgenden Bestrahlungsexperimente an den ZrO_2 -Pulvern unter Sauerstoff durchgeführt um eine höhere Ausbeute an getrennten Ladungsträgern zu erzielen. Die Absorptionsspektren der ZrO_2 -Pulver sind im Kapitel 6.2 (Abbildung 6.2.1) dargestellt.

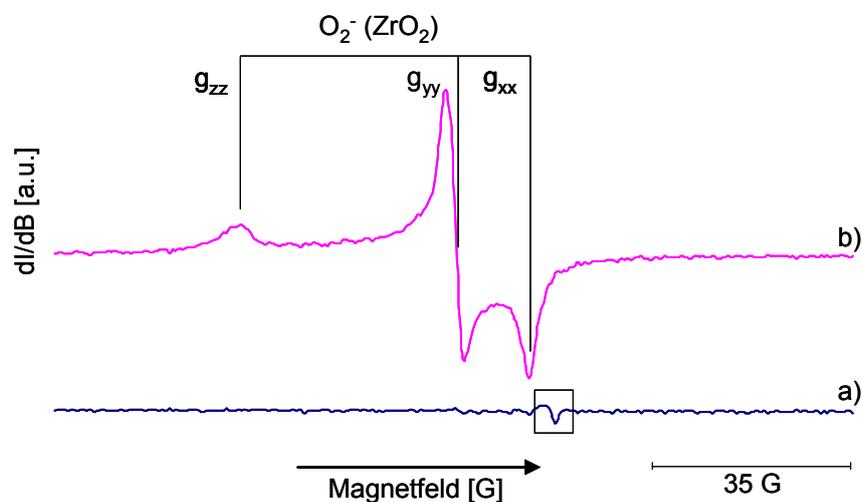


Abbildung 6.4.8: a) ESR-Signal gemessen an der thermisch aktivierten Probe vor der Bestrahlung b) ESR-Signal der Superoxidanionen nach 120 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff. Beide Spektren wurden bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen.

Spektrum a) in Abbildung 6.4.8 entspricht dem der thermisch aktivierten Pulverprobe vor der Bestrahlung. Jenes Spektrum wird als Hintergrundspektrum herangezogen. Das in Spektrum a) durch ein Rechteck markierte Signal wird einer paramagnetischen Verunreinigung im Quarzglaskörper der Kühlvorrichtung zugeordnet.

Weiters ist in Spektrum b) das nach 120 Minuten Bestrahlung resultierende Signal eines $O_2^- (ZrO_2)$ -Radikals dargestellt. Das abgebildete Spektrum wurde hintergrundkorrigiert.

Die für das Signal des O_2^- (ZrO_2)-Radikals spezifischen g-Werte der einzelnen Signalkomponenten sind in Tabelle 6.4.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4.4: g-Komponenten der O_2^- (ZrO_2)-Radikale auf isolierten ZrO_2 -Partikeln.

Signalkomponente	g-Wert
g_{zz}	2.0314
g_{yy}	2.0098
g_{xx}	2.0025

Interessanterweise konnten sowohl auf den isolierten ZrO_2 -Partikel als auch auf den aggregierten ZrO_2 -Partikeln mittels ESR-Spektroskopie keine O^- -Radikale beobachtet werden. Über den Vergleich eines simulierten O_2^- (ZrO_2)-Signals mit dem gemessenen Signal konnte ausgeschlossen werden, dass ein mögliches Signal des O^- -Radikals von dem Signal eines O_2^- (ZrO_2)-Radikals überlagert wird. Siehe Abbildung 6.4.9.

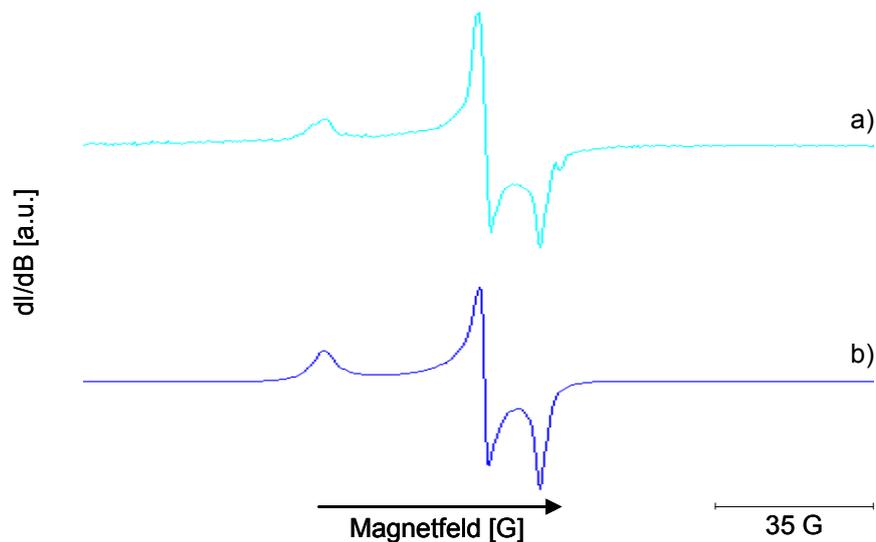


Abbildung 6.4.9: a) gemessenes O_2^- (ZrO_2)-Signal und b) simuliertes O_2^- (ZrO_2)-Signal.

Die Tatsache, dass auf den ZrO_2 -Partikeln keine O^- -Radikale beobachtet werden können ist zurzeit ungeklärt und Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Die Erhöhung des Integrals des Superoxidationensignals mit der Bestrahlungsdauer wird in Abbildung 6.4.10 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es nahezu zu einem linearen Intensitätsanstieg, im betrachteten Zeitintervall, kommt.

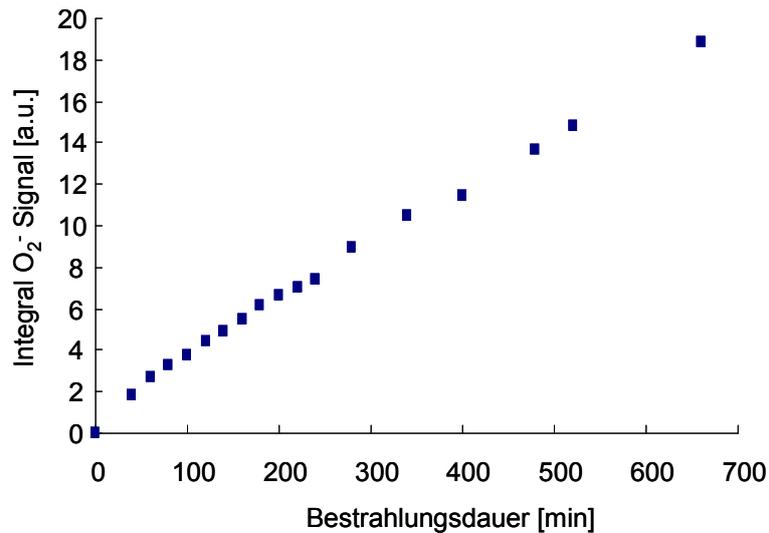


Abbildung 6.4.10: O₂⁻ (ZrO₂)-Signalintensität als Funktion der Bestrahlungsdauer unter 7 mbar Sauerstoff und T = 140 K.

Mit dem vorhandenen Versuchsaufbau konnte die Probe maximal 660 Minuten bestrahlt werden. Wie aus Abbildung 6.4.10 ersichtlich, kommt es in diesem Zeitraum bei der gewählten Bestrahlungsleistung weder zu einem Signalmaximum noch zu einem Abflachen der Messwerte. Dies lässt darauf schließen, dass ein Signalmaximum und somit die maximale Anzahl an getrennten Ladungen mit der zu Verfügung stehenden Lampe erst ab Bestrahlungszeiten von $t > 660$ Minuten zu erreichen ist.

Diese Tatsache wird Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für weitere Vergleiche der unterschiedlichen Materialien Bestrahlungszeiten von 60 Minuten, 120 Minuten und 240 Minuten gewählt.

Die nach den Bestrahlungen erhaltenen Werte für die Anzahl der O₂⁻ (ZrO₂)-Radikale, welche in weiterer Folge die der photogenerierten Elektronen entspricht, sind in Tabelle 6.4.5 aufgelistet.

Tabelle 6.4.5: Anzahl der O₂⁻ (ZrO₂)-Radikale auf den isolierten ZrO₂-Partikeln nach 60, 120 und 240 Minuten bei Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und T = 140 K.

Bestrahlungsdauer [min]	O ₂ ⁻ (ZrO ₂)-Radikale [Partikel ⁻¹]
60	12 ± 1
120	18 ± 2
240	32 ± 3

6.4.2.2 Bestrahlung des ZrO_2 -Partikelnetzwerks (aggregierte Partikel)

Um die Vergleichbarkeit der Messwerte der unterschiedlichen Probenmaterialien zu gewährleisten, wurden folgende Bestrahlungsexperimente an dem ZrO_2 -Partikelnetzwerken unter 7 mbar Sauerstoff und bei einer Temperatur von $T = 140 \text{ K}$ durchgeführt.

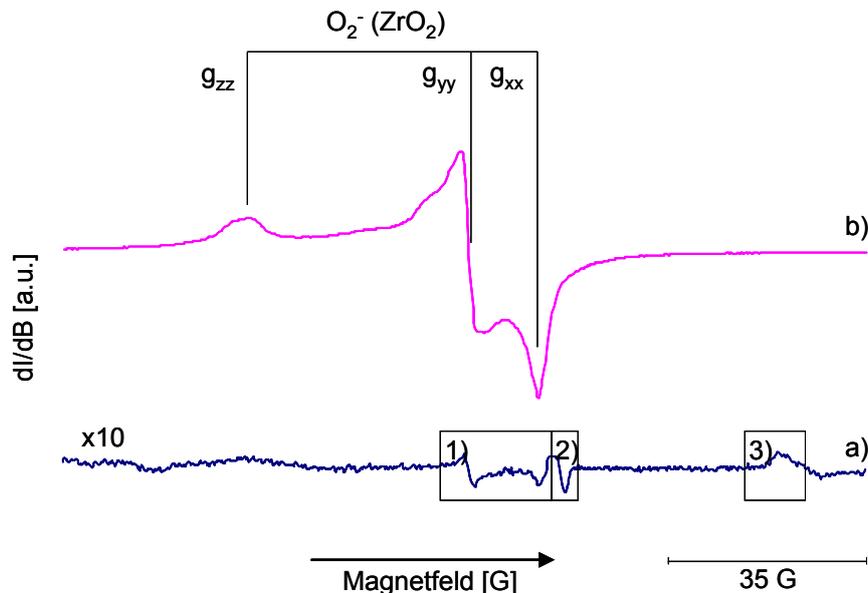


Abbildung 6.4.11: a) ESR-Spektrum gemessen an thermisch aktivierten aggregierten ZrO_2 -Partikeln vor der Bestrahlung (zehnfache Vergrößerung) b) ESR-Signal der $\text{O}_2^- (\text{ZrO}_2)$ -Radikale nach 120 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140 \text{ K}$. Beide Spektren wurden bei einem Druck von $p < 10^{-6} \text{ mbar}$ und einer Temperatur von $T = 140 \text{ K}$ aufgenommen.

Bei genauerer Betrachtung des Hintergrundspektrums a) in Abbildung 6.4.11 sind drei Signale deutlich zu erkennen. Das im Rechteck 2) markierte Signal wurde auch auf den isolierten ZrO_2 -Partikeln beobachtet und wird einer paramagnetischen Verunreinigung im Quarzglaskörper der Kühlvorrichtung zugeordnet.

Jedoch sind die Signale gekennzeichnet mit Rechteck 1) und mit Rechteck 3) auf den isolierten ZrO_2 -Partikeln nicht zu finden.

Zur Erklärung der beiden Signale muss darauf hingewiesen werden, dass die Metalloxidpartikelnetzwerke eine leichtere thermische Reduzierbarkeit als die isolierten Partikel aufweisen.⁴²

Dadurch kann es während der Abkühl- beziehungsweise Evakuierungsphase nach dem thermischen Aktivieren der Probe bei 600°C zu einer oberflächlichen Reduktion und somit zu einer Erzeugung von Elektronen an der Partikeloberfläche kommen. Jene können auf noch vorhandenen Sauerstoff transferiert werden und somit wiederum Superoxidationen auf der Oberfläche erzeugen oder auch an Oberflächendefekten als Zr^{3+} stabilisiert werden.

Somit wird das Signal in Markierung 1) Superoxidanionen und das Signal in Markierung 3) den paramagnetischen Zr^{3+} Zentren zugeordnet.

Durch eine Optimierung des Abkühl- beziehungsweise Evakuierungsschrittes konnte dieses Signal im Hintergrundspektrum auf maximal 0,1% der schlussendlich gemessenen Signalintensität, welches circa $0,007 O_2^-$ (ZrO_2)-Radikalen pro Partikel entspricht, minimiert werden.

Die Signalkomponenten für das an den aggregierten ZrO_2 -Partikeln gemessene O_2^- (ZrO_2)-Radikal sind durch die Simulation erhaltenen g-Werte in Tabelle 6.4.6 dokumentiert.

Tabelle 6.4.6: g-Komponenten O_2^- -Radikale auf den aggregierten ZrO_2 -Partikeln.

Signalkomponente	g-Wert
g_{zz}	2.0322
g_{yy}	2.0097
g_{xx}	2.0027

Das ZrO_2 -Partikelnetzwerk wurde für 60, 120 und 240 Minuten unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K bestrahlt. Der Anstieg des Signals ist in Abbildung 6.4.12 dargestellt.

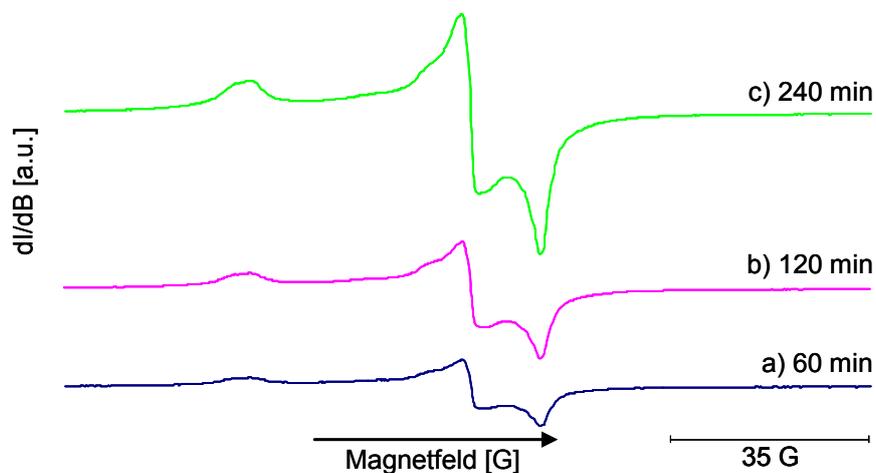


Abbildung 6.4.12: ESR-Signal gemessen an aggregierten ZrO_2 -Partikeln nach a) 60 Minuten b) 120 Minuten und c) 240 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K. Die Spektren wurden bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen.

Die nach den Bestrahlungen ermittelten Werte für die Anzahl der O_2^- (ZrO_2)-Radikale sind in Tabelle 6.4.7 aufgelistet.

Tabelle 6.4.7: Anzahl der O_2^- (ZrO_2)-Radikale an den aggregierten ZrO_2 -Partikeln nach 60, 120 und 240 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K.

Bestrahlungsdauer [min]	O_2^- (ZrO_2)-Radikale [Partikel ⁻¹]
60	6 ± 1
120	10 ± 1
240	22 ± 2

6.4.2.3 Vergleich der Ergebnisse der UV-Bestrahlung der ZrO_2 -Pulver (isolierte Partikel) und der ZrO_2 -Partikelnetzwerke (aggregierte Partikel)

Vergleicht man die Ergebnisse der Bestrahlungen des ZrO_2 -Pulvers (isolierte Partikel) mit denen des ZrO_2 -Partikelnetzwerks (aggregierte Partikel) so fallen Unterschiede in der Lage einzelner Resonanzkomponenten des O_2^- (ZrO_2)-Signals im ESR-Spektrum und unterschiedliche Ausbeuten der Ladungstrennung auf. Beide Erkenntnisse werden nachfolgend genauer erläutert.

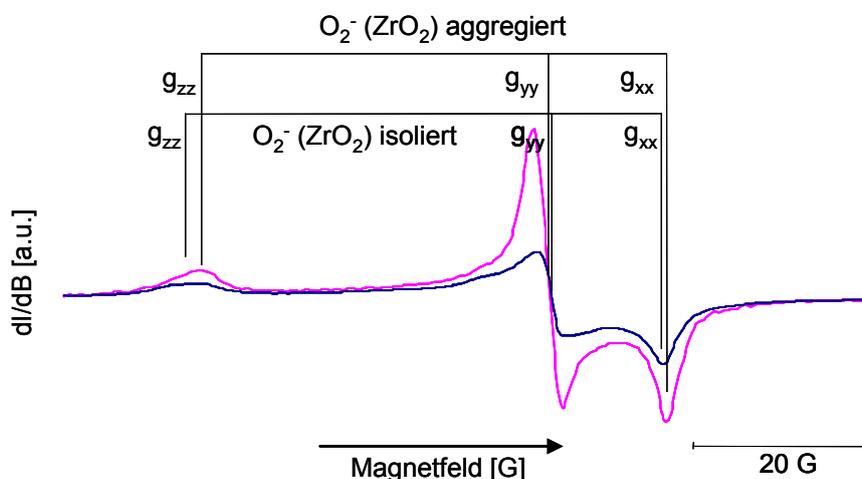


Abbildung 6.4.13: Vergleich der Einzelkomponenten der Signale der O_2^- (ZrO_2)-Radikale gemessen an den isolierten und aggregierten ZrO_2 -Partikeln. Die Spektren wurden bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen.

Wie aus Abbildung 6.4.13 ersichtlich kommt es auf den beiden Proben zu unterschiedlichen Lagen der Signalkomponenten g_{zz} , g_{yy} und g_{xx} im Magnetfeld. Daraus kann geschlossen werden, dass die O_2^- (ZrO_2)-Radikale an verschiedenen kationischen Adsorption-splätzen adsorbiert werden. Dies spiegeln auch die in Tabelle 6.4.8 dargestellten g - und Δg -Werte wieder.

Tabelle 6.4.8: Vergleich der g_{zz^-} , g_{yy^-} und g_{xx^-} -Werte der O_2^- (ZrO_2)-Radikale auf den isolierten und aggregierten ZrO_2 -Partikeln.

Signalkomponente	isoliert	aggregiert	Δg
	g-Wert	g-Wert	
g_{zz}	2.0314	2.0322	0.0008
g_{yy}	2.0098	2.0097	-0.0001
g_{xx}	2.0025	2.0027	0.0002

Als weitere Folge der Partikelaggregation ist eine verminderte Ausbeute der Ladungstrennung auf den aggregierten Zirkondioxidpartikeln festzustellen.

Dies wird dadurch erklärt, dass an den wasserbehandelten ZrO_2 -Proben durch die Partikelaggregation und der damit verbundenen Grenzflächenbildung zwischen den Partikeln zusätzliche Rekombinationszentren für die Ladungsträger gebildet werden.

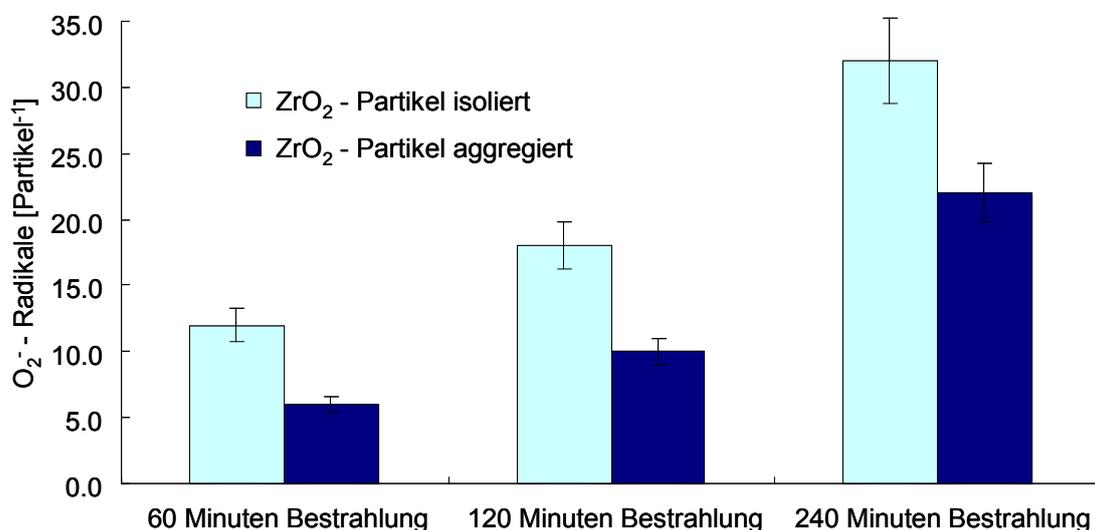


Abbildung 6.4.14: Vergleich der O_2^- (ZrO_2)-Ausbeute nach 60 Minuten, 120 Minuten und 240 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und bei $T = 140$ K. Gemessen an den isolierten und aggregierten ZrO_2 -Partikeln.

Derselbe Befund wurde auch beim Vergleich des TiO_2 -Pulvers mit dem TiO_2 -Partikelnetzwerk festgestellt (Kapitel 6.4.1.3).

6.4.3 Bestrahlung der Mischproben

6.4.3.1 Bestrahlung des Mischpulvers (isolierte Partikel)

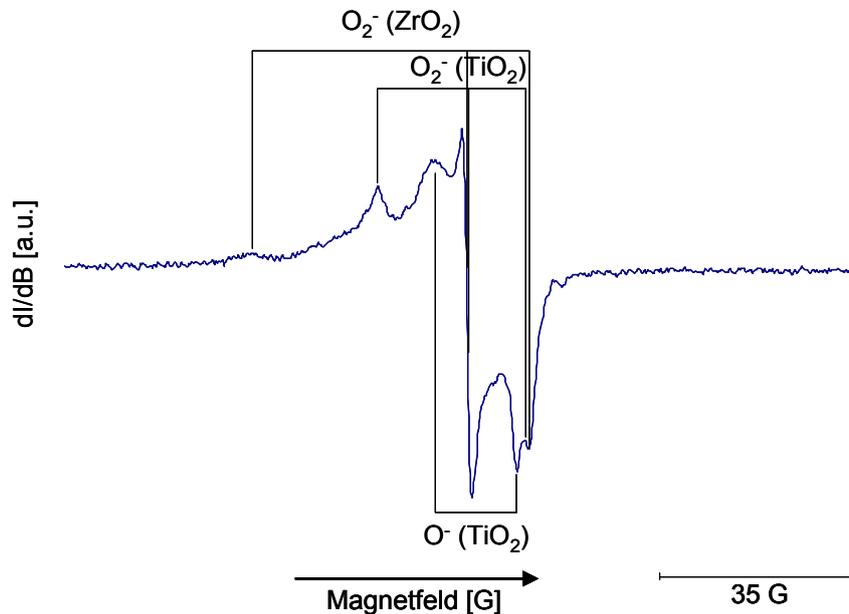


Abbildung 6.4.15: ESR-Signal gemessen an isolierten Partikeln des Mischpulvers nach 120 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und einer Temperatur von $T = 140$ K. Das Spektrum wurde bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen.

Das in Abbildung 6.4.15 dargestellte ESR-Spektrum zeigt eine Signalüberlagerung der paramagnetischen O_2^- -Spezies auf den TiO_2 - und ZrO_2 -Partikeln des Mischpulvers, sowie des Signals des O^- -Radikals der TiO_2 -Partikel.

Die Lagen der Einzelkomponenten der Signale, siehe Tabelle 6.4.9, stimmen mit jenen der Reinpulverproben überein. Lediglich die O_2^- [I]-Spezies am TiO_2 kann auf den oxidierten Mischpulvern nicht beobachtet werden.

Tabelle 6.4.9: g-Komponenten O^- - und O_2^- -Radikale auf den isolierten Partikeln des Mischpulvers.

Signale an TiO_2 -Partikeln			
O^-	$g_{\perp} = 2.0121$	$g_{\parallel} = 2.0046$	
O_2^- [II]	$g_{zz} = 2.0184$	$g_{yy} = 2.0096$	$g_{xx} = 2.0033$
Signale an ZrO_2 -Partikeln			
O_2^-	$g_{zz} = 2.0314$	$g_{yy} = 2.0098$	$g_{xx} = 2.0025$

Aufgrund dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass sich die im Mischpulver vorhandenen Partikel qualitativ wie die der TiO_2 - und ZrO_2 -Reinpulver verhalten und in diesem Zustand keine gegenseitige Beeinflussung vorliegt.

Von dieser Betrachtung ausgehend würde man sich, bei 60 minütiger Bestrahlung unter Sauerstoff bei $T = 140$ K, nun eine additive Ausbeute der Ladungstrennung von etwa 10 O_2^- (TiO_2)-Radikalen und 6 O_2^- (ZrO_2)-Radikalen erwarten. Tatsächlich erhält man ausschließlich ein Signal der O_2^- (TiO_2)-Radikale. Siehe Abbildung 6.4.16 Spektrum a). Erst in den Spektren b) und c) ist ein signifikanter Anteil an O_2^- (ZrO_2)-Radikalen zu erkennen. Dies ist durch die Intensitätszunahme der g_{zz} - und der g_{xx} -Komponente des Signals der O_2^- (ZrO_2)-Radikale nach einer Bestrahlungsdauer von 120 Minuten beziehungsweise 240 Minuten zu verfolgen.

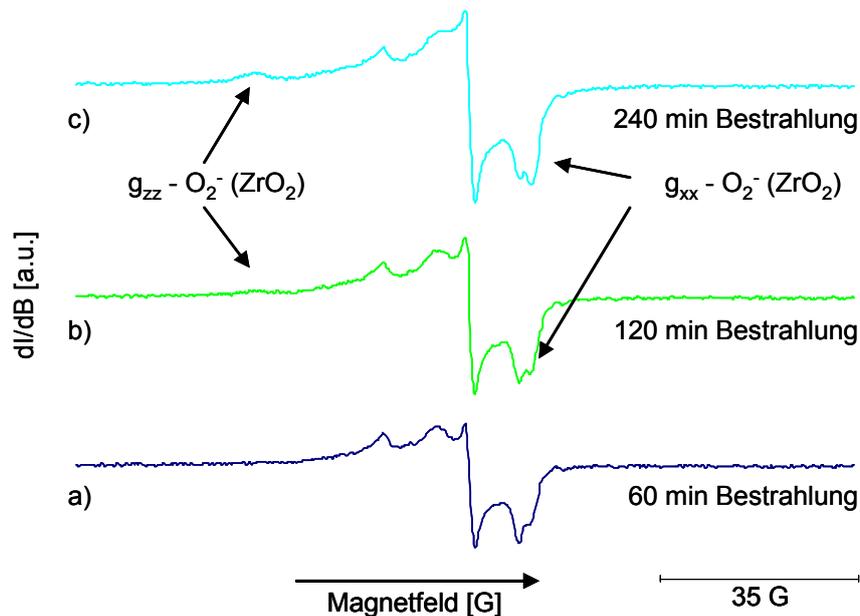


Abbildung 6.4.16: ESR-Spektren gemessen an isolierten Partikeln des Mischpulvers nach Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K für a) 60 Minuten, b) 120 Minuten und c) 240 Minuten. Die Spektren wurden bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen.

Eine mögliche Erklärung für die verlangsamte Stabilisierung an getrennten Ladungen an den ZrO_2 -Partikeln ist, dass die TiO_2 -Partikel der Pulvermischung im Anregungswellenlängenbereich des Zirkondioxids Strahlung absorbieren. Folglich steht den ZrO_2 -Partikeln in der Pulvermischung ein geringerer Anteil an Photonen zur Verfügung als denen der reinen ZrO_2 -Proben.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tabelle 6.4.10 aufgelistet.

Tabelle: 6.4.10: Zusammengefasste Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Bestrahlung des Mischpulvers unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K.

Bestrahlungsdauer [min]	Superoxidationen [TiO_2 -Partikel $^{-1}$]	Superoxidationen [ZrO_2 -Partikel $^{-1}$]
60	12 ± 1	0
120	12 ± 1	2 ± 1
240	12 ± 1	4 ± 1

6.4.3.2 Bestrahlung des Mischpulver-Partikelnetzwerks (aggregierte Partikel)

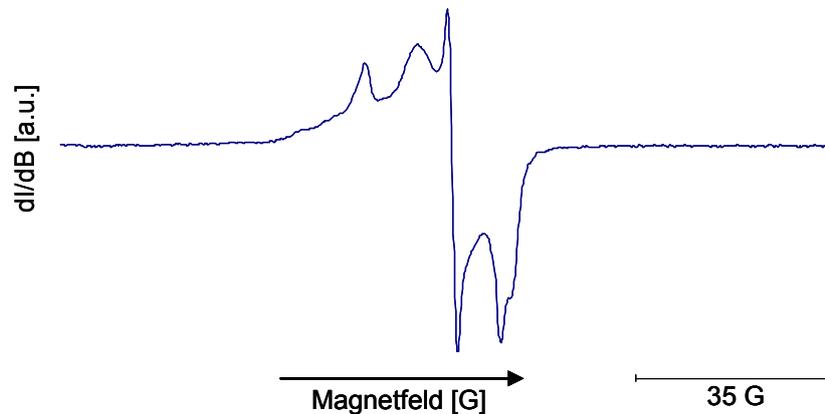


Abbildung 6.4.17: ESR-Spektrum gemessen an aggregierten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Nanopartikeln nach 120 minütiger Bestrahlung. Die Bestrahlung wurde unter 7 mbar Sauerstoff und einer Temperatur von $T = 140$ K durchgeführt. Das Spektrum wurde bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von $T = 140$ K aufgenommen.

Bei genauerer Betrachtung des in Abbildung 6.4.17 dargestellten Spektrums fällt auf:

1. Die Bestrahlung hat zu keiner nachweisbaren Bildung von $\text{O}_2^- (\text{ZrO}_2)$ -Radikalen geführt.
2. Die qualitative Lage des $\text{O}_2^- (\text{TiO}_2)$ -Radikals stimmt nicht mit jener des $\text{O}_2^- (\text{TiO}_2)$ -Radikals auf aggregierten TiO_2 -Partikeln überein, dafür aber mit jener, die auf isolierten TiO_2 -Partikeln gemessen wurde. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch ausreichende Verdünnung der TiO_2 -Partikel mit ZrO_2 -Nanopartikeln (Partikelverhältnis $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ von 1:4) die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -Partikelgrenzflächen im Zuge der Formierung des Partikelnetzwerkes stark herabgesetzt ist. Wir nehmen somit an, dass die einzelnen TiO_2 -Partikel im mesoporösen Netzwerk des Mischpulvers umgeben von den ZrO_2 -Partikeln quasi isoliert vorliegen. Siehe Abbildung 6.4.18.

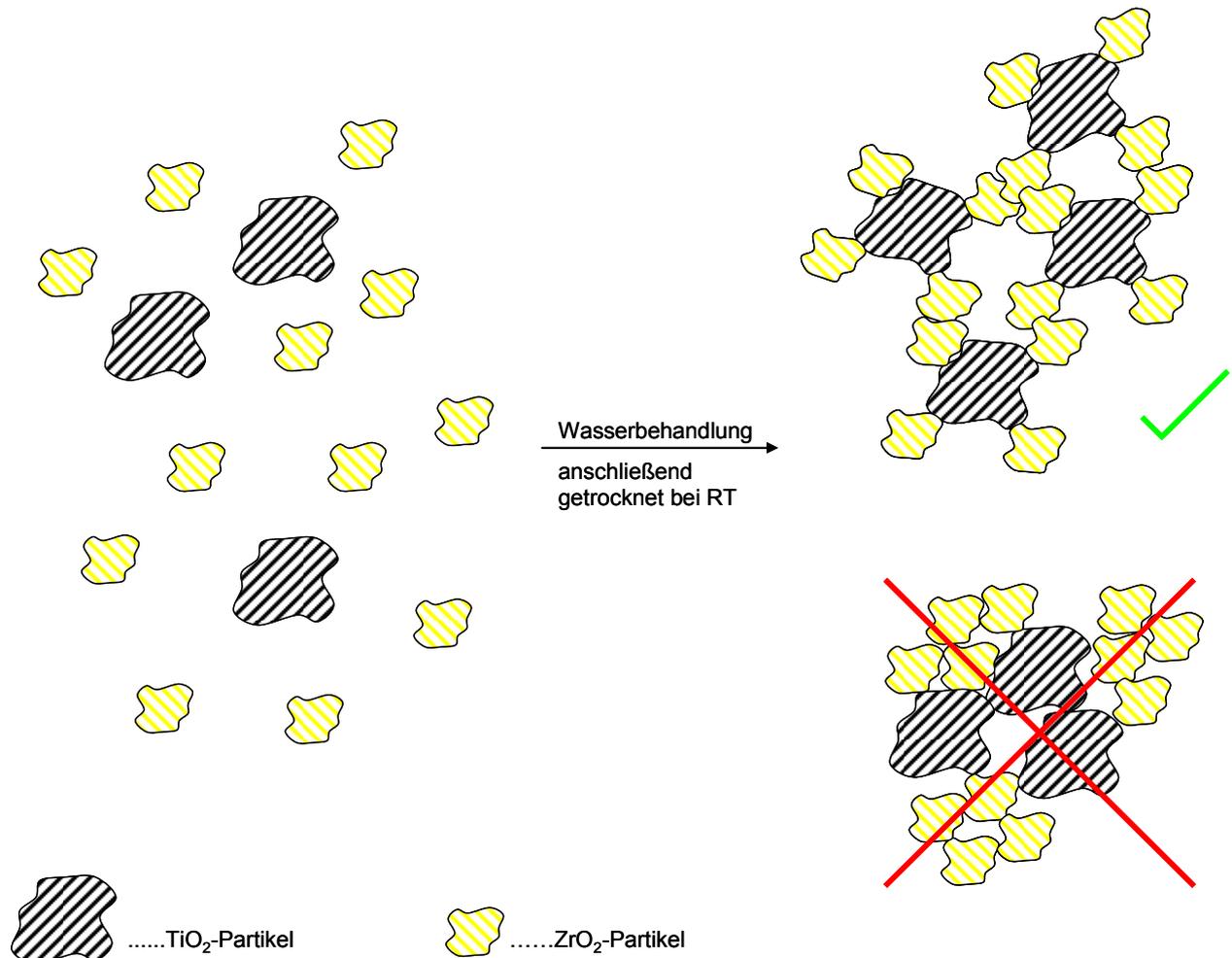


Abbildung 6.4.18: Schema der Nanopartikel Aggregation einer Mischprobe durch Wasserbehandlung. Die isolierten Partikel des Mischpulvers bilden nach der Wasserbehandlung ein mesoporöses Netzwerk. Durch ausreichende Verdünnung der TiO_2 -Partikel mit ZrO_2 -Nanopartikeln ist die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -Partikelgrenzflächen stark herabgesetzt.

Beim Vergleich der Spektren des für 60, 120 und 240 Minuten unter Sauerstoff bestrahlten Mischpulver-Partikelnetzwerks (Abbildung 6.4.19 b) wird deutlich, dass es auch nach längerer Bestrahlungsdauer zu keiner Ausbildung von O_2^- (ZrO_2)-Radikalen kommt. Jedoch kommt es überraschenderweise zu einer Zunahme der Signalintensität der O_2^- (TiO_2)-Radikale als auch der O^- -Radikale, welche bisher weder auf den isolierten noch auf den aggregierten TiO_2 -Partikeln beobachtet werden konnte. Das in Abbildung 6.4.19 c) dargestellte Differenzspektrum zeigt den Zuwachs an O_2^- (TiO_2)-Radikalen und O^- -Radikalen zwischen 60 Minuten und 240 Minuten Bestrahlung.

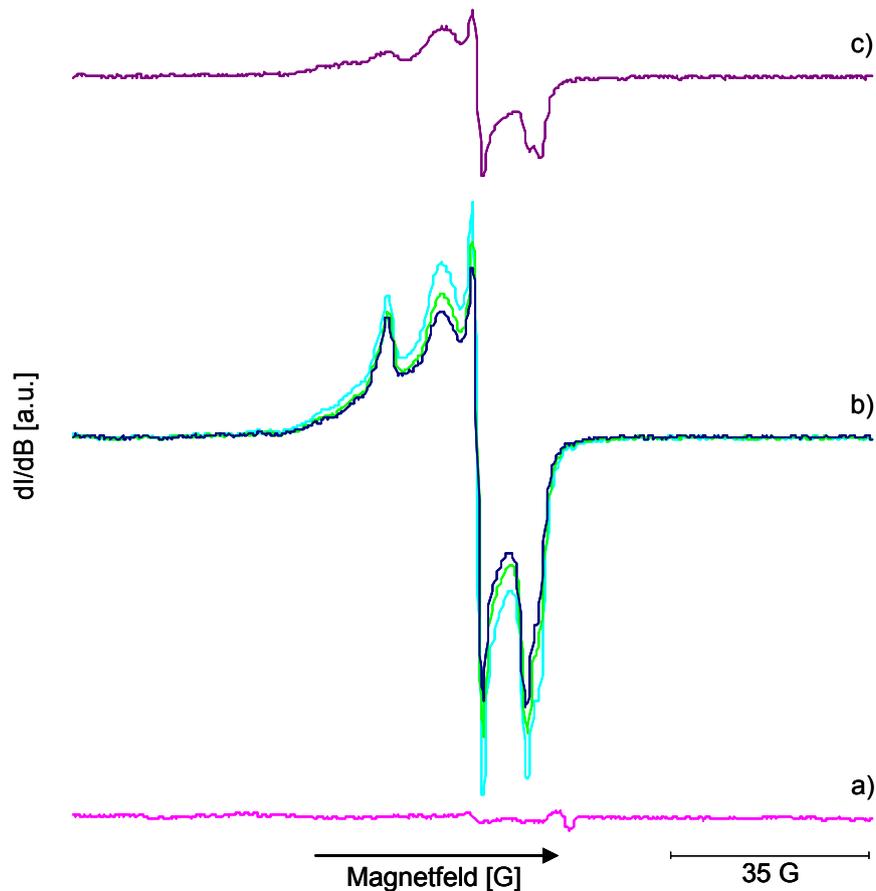


Abbildung 6.4.19: ESR - Spektren gemessen an den aggregierten Partikeln des Mischpulvers. a) Hintergrundspektrum. b) Spektren nach 60, 120 und 240 Minuten Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff. c) Differenzspektrum des Spektrums nach 240 Minuten Bestrahlung und des Spektrums nach 60 Minuten Bestrahlung. Gemessen bei $p < 10^{-6}$ mbar und $T = 140$ K.

Sowohl das Fehlen von O_2^- (ZrO_2)-Radikalen auf den aggregierten Mischpulverpartikeln als auch die Zunahme an O_2^- (TiO_2)-Radikalen und O^- -Radikalen über die Bestrahlungsdauer wird anhand des in Abbildung 6.4.20 dargestellte Schemas erklärt.

Vergleicht man die Lage der TiO_2 -Bandlücke mit der Lage der Bandlücke des ZrO_2 so erkennt man, dass die Leitungsbandkante des TiO_2 energetisch knapp unterhalb der Leitungsbandkante des ZrO_2 liegt. Die Bandkante des Valenzbandes des TiO_2 liegt jedoch energetisch knapp oberhalb der Valenzbandkante des ZrO_2 .⁴⁴

Unter Voraussetzung, dass sich die relative Lage der Bandkanten zueinander an den Grenzflächen der Partikel qualitativ nicht ändert, so ist es für ein Elektron im Leitungsband des ZrO_2 möglich durch die ZrO_2/TiO_2 -Grenzfläche hindurch in das energetisch günstiger gelegene Leitungsband des TiO_2 zu wechseln. Dasselbe gilt auch für ein Loch, welches anfänglich im Valenzband des ZrO_2 lokalisiert ist. Es kann ebenfalls durch die ZrO_2/TiO_2 -Grenzfläche hindurch in das energetisch günstiger gelegene Valenzband des TiO_2 übertragen werden.

Nimmt man nun an, dass die, im Zuge der Bestrahlung an einem ZrO_2 -Partikel generierten Elektronen beziehungsweise Löcher (Abbildung 6.4.20 a), durch die $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ Grenzfläche zu einem TiO_2 -Partikel transferiert werden b) so können diese Ladungsträger entweder rekombinieren oder wiederum an die Oberfläche des TiO_2 -Partikels diffundieren c). Weiters können nun dort die Elektronen in Anwesenheit von Sauerstoff als O_2^- (TiO_2)-Radikale beziehungsweise die der Löcher als O^- -Radikale stabilisiert werden d). Dies erklärt die Zunahme der Signalintensitäten der O_2^- (TiO_2)-Radikale sowie der O^- -Radikale über die Bestrahlungsdauer.

Über dieses Reaktionsschema kann auch das Fehlen des Signals der O_2^- (ZrO_2)-Radikale im ESR-Spektrum erklärt werden. Denn wenn die an den ZrO_2 -Partikeln generierten Elektronen zu den TiO_2 -Partikeln transferiert werden stehen sie an den ZrO_2 -Partikeln nicht mehr zur Bildung von O_2^- (ZrO_2)-Radikalen zur Verfügung.

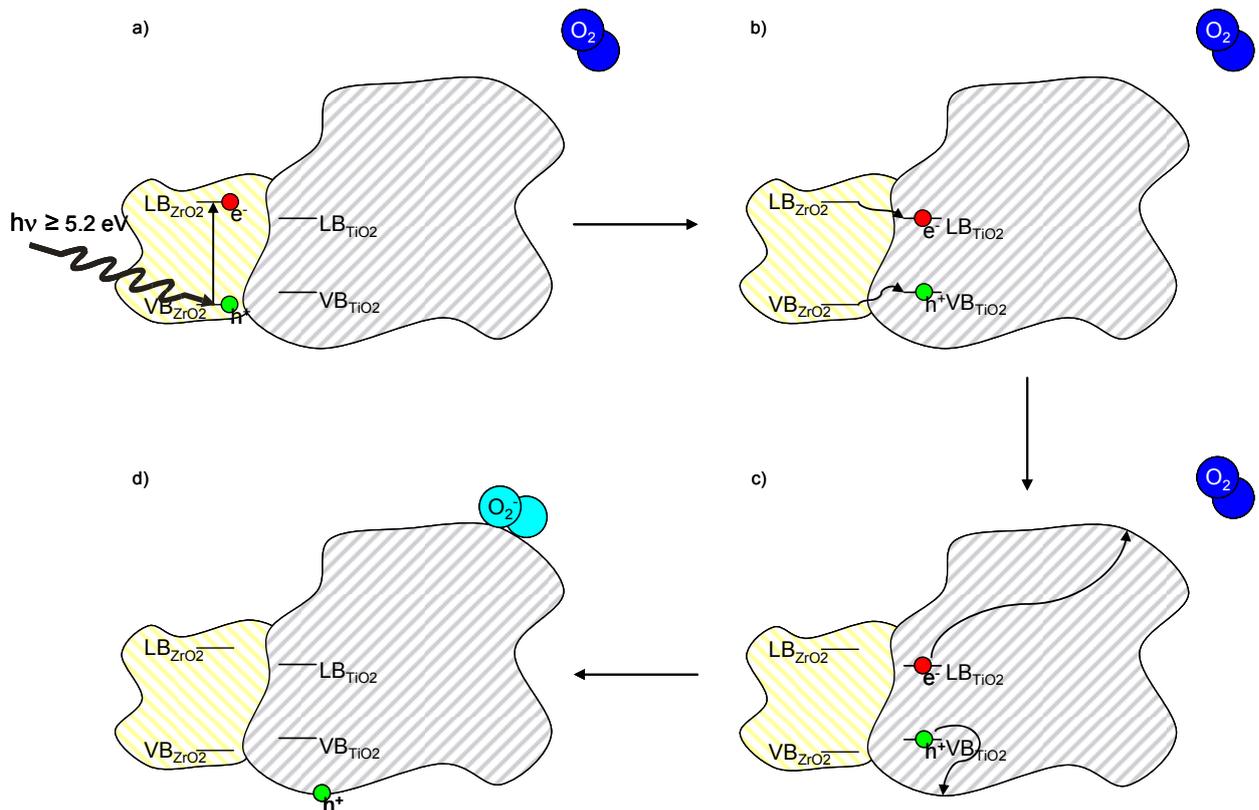


Abbildung 6.4.20: Ein einfallendes Photon erzeugt getrennte Ladungen am ZrO_2 -Partikel a). In weiterer Folge werden die Ladungsträger durch die $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ -Grenzfläche hindurch auf das TiO_2 -Partikel übertragen b). Nun können die transferierten Ladungsträger entweder rekombinieren oder an die Oberfläche der TiO_2 -Partikel diffundieren c) und dort zu einer zusätzlichen Bildung von O_2^- (TiO_2)- und O^- -Radikalen beitragen d).

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tabelle 6.4.11 aufgelistet.

Tabelle 6.4.11: Zusammengefasste Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Bestrahlung unter 7 mbar Sauerstoff und $T = 140$ K des Mischpulver-Partikelnetzwerks.

Bestrahlungsdauer [min]	Superoxidanionen [TiO ₂ -Partikel ⁻¹]	Superoxidanionen [ZrO ₂ -Partikel ⁻¹]
60	14 ± 1	0
120	16 ± 2	0
240	20 ± 2	0

6.4.3.3 Vergleich der Ergebnisse der UV-Bestrahlung der Mischpulver (isolierte Partikel) und der Mischpulver-Partikelnetzwerke (aggregierte Partikel)

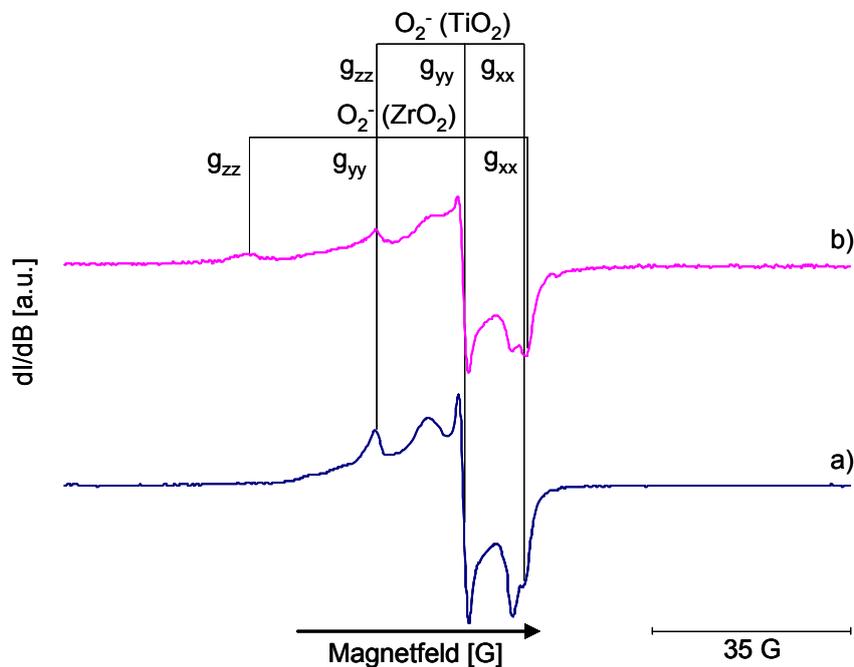


Abbildung 6.4.21: Vergleich der Lage der ESR-Signalkomponenten der O_2^- (ZrO₂)-Radikale und O_2^- (TiO₂)-Radikale auf a) isolierten Partikeln des Mischpulvers und b) aggregierten Partikeln des Mischpulvers nach Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar). Die ESR-Spektren wurden bei einem Druck $p < 10^{-6}$ mbar und $T = 140$ K aufgenommen.

Neben der Tatsache, dass es im Laufe der Bestrahlung des Mischpulver-Partikelnetzwerks zu keiner Bildung von O_2^- (ZrO₂)-Radikalen beziehungsweise zu einer Intensitätszunahme der O_2^- (TiO₂)- als auch der O^- -Radikale kommt und die Lage der Signalkomponenten der O_2^- (TiO₂)-Radikale auf beiden Mischpulverproben jener der O_2^- (TiO₂)-Radikale auf isolierten TiO₂-Partikeln entspricht, ist auch ein deutlicher Unterschied in der Ausbeute an getrennten Ladungen nach Bestrahlung der unterschiedlichen Mischproben zu erkennen.

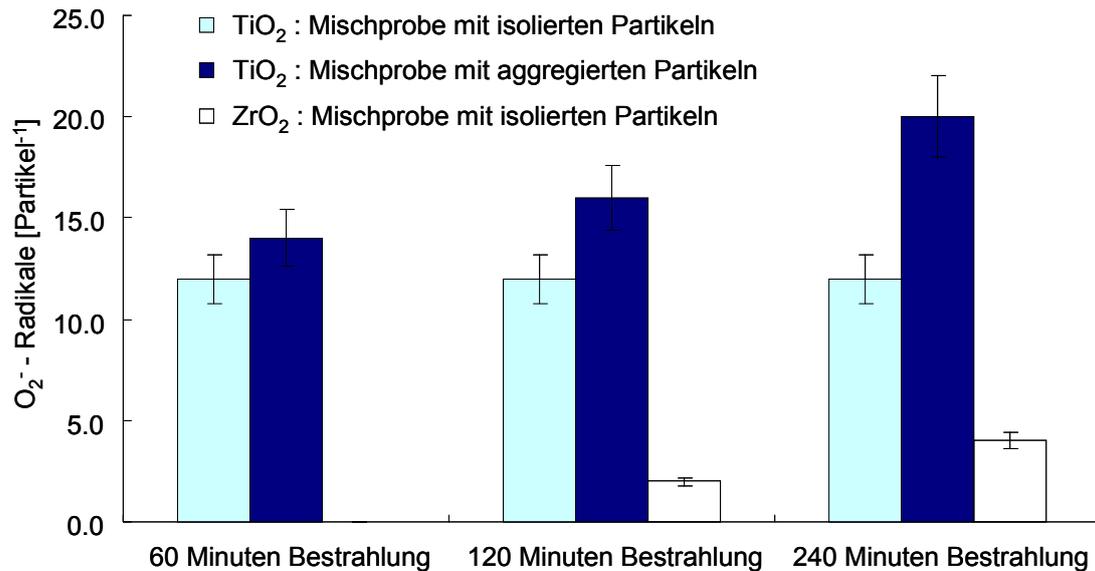


Abbildung 6.4.22: Vergleich der Ausbeute an O_2^- (ZrO_2)-Radikalen und O_2^- (TiO_2)-Radikalen auf den isolierten und aggregierten Partikeln des Mischpulvers nach verschiedenen Bestrahlungszeiten unter 7 mbar Sauerstoff und bei $T = 140$ K.

Die in Abbildung 6.4.22 dargestellte Steigerung der Ausbeute an getrennten Ladungen auf den aggregierten Partikeln des Mischpulvers mit zunehmender Bestrahlungsdauer wird durch den Übertrag von Elektronen von ZrO_2 - auf TiO_2 -Partikeln (Abbildung 6.4.20) erklärt.

Zusätzlich wird eine verminderte Rekombinationsrate der Ladungsträger an den Fremdkornkorngrenzen zwischen ZrO_2 -Partikeln und TiO_2 -Partikeln aufgrund von Coulomb'schen Abstoßungseffekten vermutet.

Durch die Bildung der Grenzflächen zwischen ZrO_2 -Partikeln und TiO_2 -Partikeln kann es zur Bildung neuer Defektzentren kommen, an denen wiederum zusätzliche Ladungen stabilisiert werden können.

6.5 Vergleich der Ladungstrennungsausbeuten

6.5.1 Ausbeute an O_2^- (TiO_2)-Radikalen auf den isolierten und aggregierten Partikeln nach Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar) und $T = 140\text{ K}$

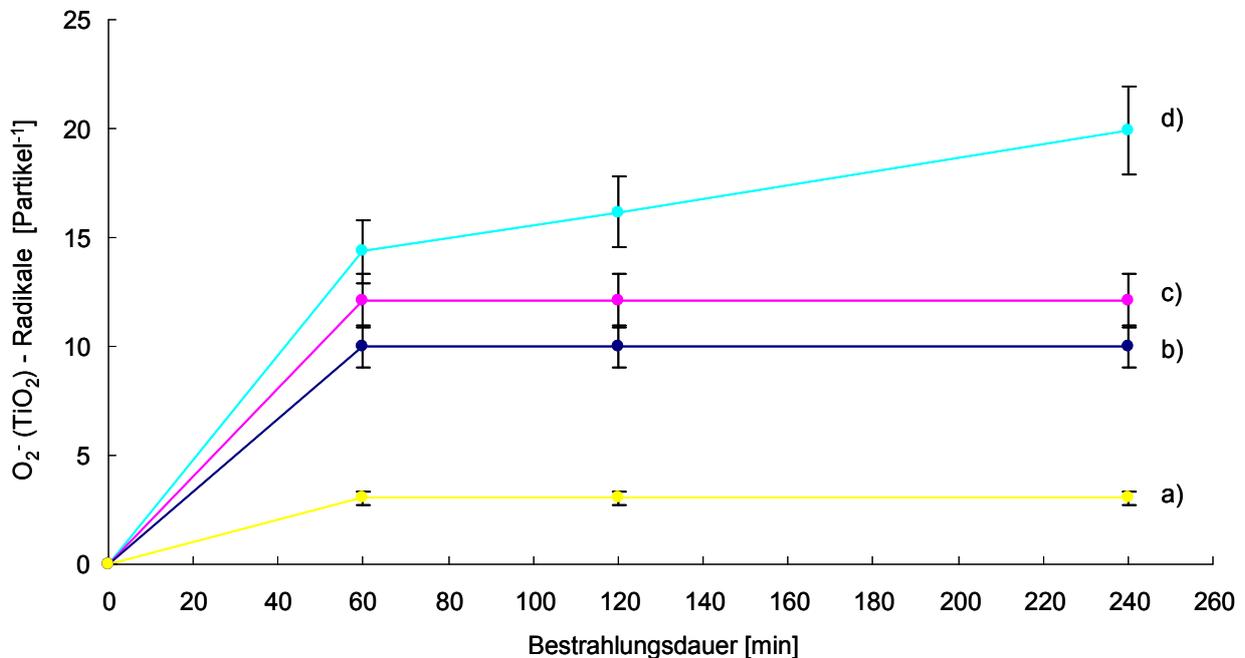


Abbildung 6.5.1: Zahl der O_2^- (TiO_2)-Radikale pro Partikel als Funktion der Bestrahlungsdauer unter Sauerstoff (7 mbar) und $T = 140\text{ K}$ auf a) den aggregierten TiO_2 -Partikeln, b) den isolierten TiO_2 -Partikeln, c) den isolierten Partikeln des Mischpulvers und d) auf den aggregierten Partikeln des Mischpulvers.

Wie in Abbildung 6.5.1 a) veranschaulicht ist, kommt es auf den aggregierten TiO_2 -Partikeln zur geringsten Ladungsträgerausbeute, siehe Punkt 6.4.1.3. Betrachtet man nun, unter der Annahme, dass alle einfallenden Photonen von der Probe absorbiert werden und in weiterer Folge zu getrennten Ladungen führen, den Wirkungsgrad η des Prozesses der UV-induzierten Ladungstrennung (Gl. 6.5.1) so erhält man im Falle der aggregierten TiO_2 -Partikel nach 60 minütiger Bestrahlung einen Wirkungsgrad $\eta = 2\%$. Dies bedeutet, dass nur 2% aller generierten Elektronen (Punkt 6.4.1.1) stabilisiert werden während 98% durch Rekombinationsprozesse verloren gehen.

$$\eta = \frac{\text{Anzahl der stabilisierten Elektronen}}{\text{Anzahl der generierten Elektronen}} * 100 \quad \text{Gl. 6.5.1}$$

Auf isolierten TiO_2 -Partikeln und solchen des Mischpulvers wird eine vergleichbare Anzahl an O_2^- (TiO_2)-Radikalen pro Partikel durch die Bestrahlung erhalten. Wie auch schon im Fall

a) wird im Falle von b) und c) deutlich, dass mit andauernder Bestrahlungszeit keine weiteren Ladungsträger als O_2^- (TiO_2)-Radikale auf der Oberfläche der Partikel stabilisiert werden können. Nur auf den aggregierten Partikeln des Mischpulvers tritt eine weitere Erhöhung der O_2^- (TiO_2)-Signalintensität als Funktion der Bestrahlungsdauer auf (Punkt 6.4.3.2). Auf jenen Pulverproben ist auch die höchste Ausbeute an O_2^- (TiO_2)-Radikale pro Partikel gemessen worden.

Tabelle 6.5.1: Wirkungsgrad des Prozesses der UV-induzierten Ladungstrennung nach 60 minütiger Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar) und $T = 140$ K.

Probe	TiO_2 - Partikelnetzwerk	isolierte TiO_2 - Partikel	Mischpulver- Partikelnetzwerk
η [%]	2	9	12

6.5.2 Ausbeute an O_2^- (ZrO_2)-Radikalen auf den isolierten und aggregierten Partikeln nach Bestrahlung unter Sauerstoff (7 mbar) und $T = 140$ K

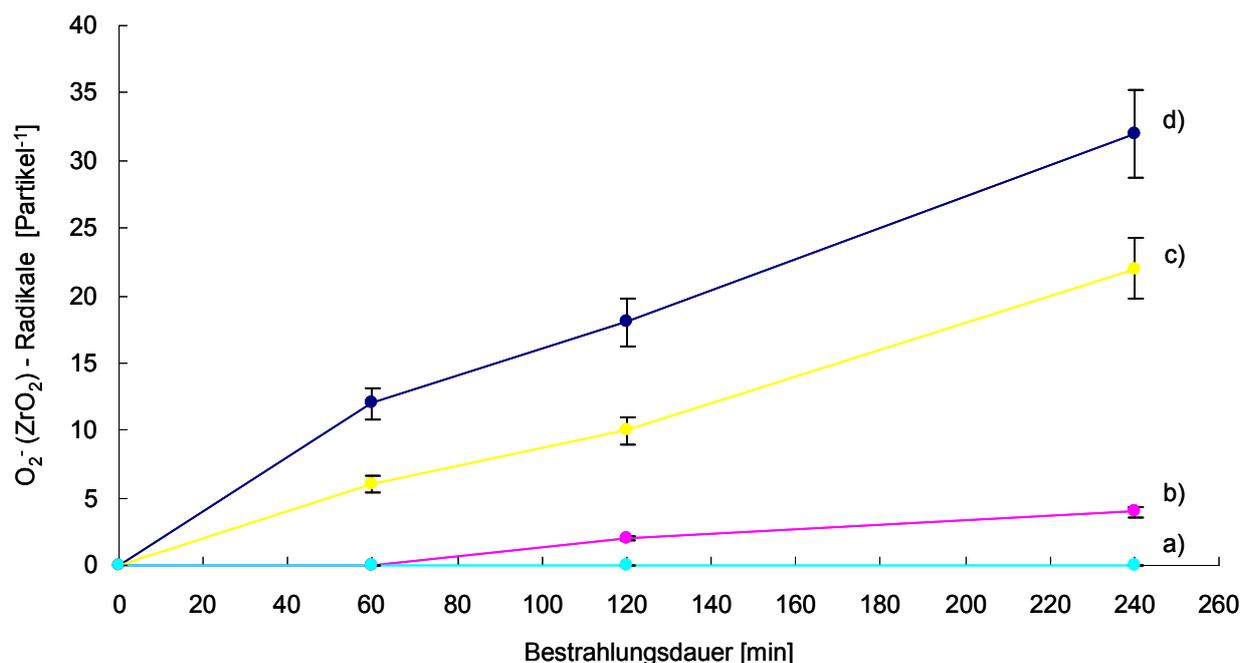


Abbildung 6.5.2: Zahl der O_2^- (ZrO_2)-Radikale pro Partikel als Funktion der Bestrahlungsdauer unter 7 mbar Sauerstoff und 140 K auf a) den aggregierten Partikeln des Mischpulvers, b) den isolierten Partikeln des Mischpulvers, c) den aggregierten ZrO_2 -Partikeln und d) den isolierten ZrO_2 -Partikeln.

Auf den aggregierten Partikeln des Mischpulvers konnten bei keinem der Bestrahlungsexperimente auf ZrO_2 -Partikeloberflächen adsorbierte O_2^- (ZrO_2)-Radikale nachgewiesen werden (Punkt 6.3.3.2).

Auffällig ist, dass es auf den isolierten ZrO_2 -Partikeln d) und den isolierten Partikeln des Mischpulvers b) zu einem starken Unterschied in der Ausbeute an O_2^- (ZrO_2)-Radikalen kommt. Nach 120 beziehungsweise 240 Minuten Bestrahlung des Mischpulvers, bestehend

aus isolierten Partikeln, werden etwa 12% der Anzahl der O_2^- (ZrO_2)-Radikale, verglichen mit der Anzahl an Sauerstoffradikalen die auf den isolierten ZrO_2 -Partikeln der Reinpulverprobe stabilisiert werden, nachgewiesen.

Auch im Falle der aggregierten ZrO_2 -Partikel c) kommt es zu einer geringeren Ausbeute an O_2^- (ZrO_2)-Radikale verglichen mit den isolierten O_2^- (ZrO_2)-Radikale d) (Punkt 6.3.2.3).

7 Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wurde der Einfluss von Grenzflächen auf die spektroskopischen und im Besonderen auf die photoelektronischen Eigenschaften von TiO₂- und ZrO₂-Nanopartikeln und deren Mischungen untersucht.

Hierfür wurden die TiO₂- und ZrO₂-Nanopartikel über die Chemische Gasphasendeposition (CVD) hergestellt²⁷ und zur gezielten Erzeugung der Grenzflächen²⁸ einer Wasserbehandlung und anschließender Trocknung unterzogen.

Um einen Einblick in Struktur und Morphologie der Materialien zu erhalten, wurden Methoden wie TEM, XRD und Stickstoffsorption eingesetzt. Es hat sich bestätigt, dass durch die Wasserbehandlung ein mesoporöses Netzwerk gebildet wird, welches aus den jeweiligen Metalloxid-Nanopartikeln als Primäreinheiten besteht, die wiederum miteinander Grenzflächen ausbilden. Die Bildung des Netzwerks hat keinen signifikanten Einfluss auf Größe und Gestalt der Nanopartikel beziehungsweise auf die spezifische Oberfläche der Pulverproben. Jedoch kommt es zu einer Aggregation der Partikel, die makroskopisch anhand einer Volumenskontraktion auf circa 10% des Ausgangsvolumens mitverfolgt werden kann. Weiters führt die Wasserbehandlung der ZrO₂-Partikel zu einer noch ungeklärten Änderung der Phasenzusammensetzung.

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DR) konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung von Grenzflächen zwischen ZrO₂-Partikeln, wie auch im Falle der TiO₂-Partikel⁴², zu einer Rotverschiebung der Absorptionskante führt.

In weiterer Folge wurde die Auswirkung der Grenzflächen auf die Trennung von durch UV-Licht erzeugten Ladungsträgern untersucht. Die Ladungsträger wurden an der Oberfläche der Nanopartikel als paramagnetische Spezies stabilisiert und konnten somit mittels ESR-Spektroskopie detektiert werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass es sowohl bei den TiO₂-Partikelnetzwerken (aggregierte Partikel) als auch bei den ZrO₂-Partikelnetzwerken (aggregierte Partikel) im Vergleich zu den aus isolierten Partikeln bestehenden Pulverproben, zu einer geringeren Ausbeute an getrennten Ladungen kommt. Dieser Befund wird dadurch erklärt, dass die entstandenen Korngrenzen als zusätzliche Rekombinationszentren für Ladungsträger fungieren.

Lediglich im Falle der aggregierten Partikel einer Pulvermischung (Partikelverhältnis $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$ von 1:4) kommt es zu einer Erhöhung der Ausbeute an getrennten Ladungen gegenüber den isolierten Partikeln der Pulvermischung. Dies wird einerseits darauf zurückgeführt, dass es an den Fremdkornkorngrenzen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zu einer geringeren Ladungsträgerrekombination als an $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ - beziehungsweise $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ -Korngrenzen kommt. Zusätzlich wird auch ein Übertrag von Ladungsträgern von den ZrO_2 -Partikeln durch die $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ -Partikelgrenzfläche hindurch auf ein angrenzendes TiO_2 -Partikel angenommen.

Die durchgeführten Untersuchungen liefern einen Beitrag zum Verständnis des Einflusses interpartikulärer Phänomene auf die photoelektronischen Eigenschaften von halbleitenden Metalloxid-Nanopartikeln. In Anbetracht der steigenden technischen Relevanz der auf nanokristallinen Oxiden basierenden Materialien, zum Beispiel im Bereich der heterogenen Photokatalyse oder im Bereich der Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSC), ist das Wissen um durch Teilchenwechselwirkung begründete Eigenschaftsänderungen und kooperative Effekte entscheidend für deren Funktionalisierung.

8 Literaturverzeichnis

- (1) Fujishim.A; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- (2) Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chemical Reviews* **1993**, 93, 341.
- (3) Kamat, P. V. *Chemical Reviews* **1993**, 93, 267.
- (4) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 49.
- (5) Parkin, I. P.; Palgrave, R. G. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 1689.
- (6) Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Chemical Reviews* **1993**, 93, 671.
- (7) Diebold, U. *Surface Science Reports* **2003**, 48, 53.
- (8) Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 735.
- (9) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32, 33.
- (10) Kamat, P. V. *Semiconductor Nanoclusters- Physical, Chemical, and Catalytic Aspects* **1997**, 103, 237.
- (11) Kamat, P. V.; Meisel, D. *Semiconductor Nanoclusters- Physical, Chemical, and Catalytic Aspects* **1997**, 103, 1.
- (12) Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 2765.
- (13) Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1995**, 85, 247.
- (14) Kamat, P. V. *Pure and Applied Chemistry* **2002**, 74, 1693.
- (15) Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Crist, S. E.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, 150, 155.
- (16) Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 4545.
- (17) Graetzel, M. *Analisis* **1996**, 24, M17.
- (18) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 69.
- (19) Kamat, P. V.; Meisel, D. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 999.
- (20) Gratzel, M. *Renewable Energy* **1994**, 5, 118.
- (21) Krasovec, U. O.; Vuk, A. S.; Orel, B. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, 73, 21.
- (22) Krc, J.; Topic, M.; Smole, F.; Krasovec, U. O.; Stangar, U. L.; Orel, B. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, 71, 387.

- (23) Gratzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- (24) Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. *Chemical Communications* **2002**, 1464.
- (25) Kumara, G. R. A.; Konno, A.; Tennakone, K. *Chemistry Letters* **2001**, 180.
- (26) Kumara, G. R. R. A.; Tennakone, K.; Perera, V. P. S.; Konno, A.; Kaneko, S.; Okuya, M. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2001**, *34*, 868.
- (27) Benfer, S.; Knozinger, E. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1203.
- (28) Elser, M. J.; Berger, T.; Brandhuber, D.; Bernardi, J.; Diwald, O.; Knozinger, E. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7605.
- (29) Li, P.; Chen, I. W.; Pennerhahn, J. E. *Physical Review B* **1993**, *48*, 10063.
- (30) Smith, D. K.; Newkirk, H. W. *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 983.
- (31) Teufer, G. *Acta Crystallographica* **1962**, *15*, 1187.
- (32) Garvie, R. C. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 1238.
- (33) Mishima, T.; Matsuda, M.; Miyake, M. *Applied Catalysis a-General* **2007**, *324*, 77.
- (34) J.A. Weil, J. R. B., J. E. Wertz *Electron Paramagnetic Resonance- Elementary Theory and Practical Application*; J. Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- (35) Atherton, N. M. *Principles of Electron Spin Resonance*; Ellis Horwood PTR Prentice Hall.: London, 1993.
- (36) Poole, C. P. *Electron Spin Resonance*; J. Wiley & Sons, Inc.: New York, 1983.
- (37) Gonzalezlope, A. R.; Che, M. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1982**, *79*, 355.
- (38) Che, M.; Tench, A. J. *Advances in Catalysis* **1982**, *31*, 77.
- (39) Kanzig, W.; Cohen, M. H. *Physical Review Letters* **1959**, *3*, 509.
- (40) Berger, T.; Sterrer, M.; Diwald, O.; Knozinger, E. *Chemphyschem* **2005**, *6*, 2104.
- (41) Weibel, A.; Bouchet, R.; Boulc'h, F.; Knauth, P. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2378.
- (42) Elser, M. J. Auswirkungen der Partikelagglomeration auf die elektronischen Eigenschaften von Titanoxid-Nanokristallen. Diplomarbeit, TU Wien, 2005.
- (43) Berger, T. Photoelektronische Eigenschaften halbleitender und isolierender Nanokristalle. Dissertation, TU Wien, 2005.
- (44) Houssa, M. *High k Gate Dielectrics* IOP Publishing Ltd.: Bristol, 2004.