

# **Funktionale, dotierte ZnO-Materialien aus molekularen Vorstufen**

**Dissertation**

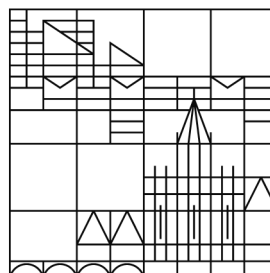
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**Daniela Lehr**

an der

Universität  
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion  
Fachbereich Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2015

1. Referent: Prof. Dr. Sebastian Polarz

2. Referent: Prof. Dr. Rainer Winter



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1 Kenntnisstand .....	7
2.1.1 Zinkoxid – ein vielfältiger binärer Halbleiter.....	7
2.1.2 „Bandgap-Engineering“ – Variation der Bandlücke durch Kontrolle über die Materialzusammensetzung .....	13
2.1.3 Transparente, leitfähige ZnO-Materialien .....	16
2.1.4 Zinkoxid in der heterogenen Katalyse.....	17
2.1.5 Molekulare Precursoren für dotierte Zinkoxidmaterialien .....	20
2.2 Vorarbeiten .....	22
2.3 Relevante analytische Methoden.....	24
2.3.1 Pulverröntgendiffraktometrie .....	24
2.3.2 Physisorption .....	27
2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie .....	30
2.3.4 Rasterelektronenmikroskopie .....	33
2.3.5 UV/Vis-Spektroskopie .....	33
<b>3 Motivation und Zielsetzung.....</b>	<b>35</b>
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>38</b>
4.1 „Bandgap-Engineering“ am Beispiel Schwefel dotierter ZnO-Materialien.....	38
4.1.1 ZnO <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> - Materialien mit definierter Zusammensetzung - Veränderung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad .....	39
4.1.2 Gasphasensynthese und kolloidale Stabilisierung von ZnO <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> - Nanopartikel .....	44
4.2 Einfluss der Dotierung auf die Eigenschaften von mesoporösen ZnO- Nanopartikeln .....	55
4.2.1 Synthese poröser ZnO- Nanopartikel in der Gasphase über ein templatunterstütztes Aerosol- Spray- Verfahren .....	55
4.2.2 Funktionelle Eigenschaften von mesoporösen ZnO <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> - Nanopartikeln .....	58
4.2.3 Temperaturstabile, mesoporöse Zn <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O-Nanopartikel .....	74
4.2.4 Synthese poröser Kompositmaterialien und deren Anwendung in der heterogen katalysierten Methanolsynthese.....	81
4.3 Halogenhaltige, n-dotierte ZnO Materialien aus neuartigen Single-Source- Precursoren .....	88
4.3.1 Synthese von Iod dotierten ZnO-Materialien aus einem Single-Source- Precursor.....	89
4.3.2 Synthese von Chlor dotierten ZnO-Materialien aus einem Single-Source- Precursor.....	96

---

4.3.3	ZnO <sub>1-x</sub> Cl <sub>x</sub> -Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen und der Einfluss der Dotierung auf optische und elektronische Eigenschaften .....	102
4.3.4	Synthese von porösen ZnO <sub>1-x</sub> Cl <sub>x</sub> -Nanopartikeln.....	110
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>115</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>127</b>
7.1	Experimentelle Details .....	127
7.1.1	Bandgap engineering: Synthese von ZnO <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> -Materialien .....	127
7.1.2	Synthese poröser, dotierter ZnO-Nanopartikel.....	131
7.1.3	Halogenhaltige ZnO-Materialien.....	146
7.2	Analytische Methoden.....	155
7.3	Abkürzungsverzeichnis .....	157
	<b>Danksagung .....</b>	<b>159</b>

# 1 Einleitung

Halbleiter sind aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken, sie bilden die Basis vieler elektronischer Geräte wie Computer, Handys, LEDs und Displays. Zahlreiche Technologien und Industriezweige wie Elektrotechnik, Photovoltaik und Optoelektronik basieren auf anorganischen Halbleitermaterialien.<sup>[1]</sup> Man kann diese in zwei Klassen einteilen, Element- und Verbindungshalbleiter. Silizium ist innerhalb der Elementhalbleiter von größter kommerzieller Bedeutung. In der Mikroelektronik wird es für die Herstellung von Chips benötigt. Außerdem ist es Hauptbestandteil vieler Solarzellen. Zu den Verbindungshalbleitern zählen III-V-Halbleiter wie GaAs und InP oder II-VI-Halbleiter wie ZnS oder CdSe. Unter den III-V-Halbleitern ist GaN einer der prominentesten Vertreter, es findet beispielsweise Anwendung in LEDs und Feldeffekttransistoren.<sup>[2]</sup> Durch zusätzliche Ladungsträger können die elektronischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien beeinflusst werden.<sup>[3]</sup> Diese werden in Form von Donor- oder Akzeptorelementen in das Kristallgitter eingebaut. Viele Halbleiterbauelemente wie z.B. Dioden basieren auf p-n-Übergängen. Auch bei Halbleiterelektroden muss die Leitfähigkeit über Dotierung erhöht werden, damit diese z.B. als transparente Frontkontakte in Solarzellen verwendet werden können.

Dem II-VI-Halbleiter Zinkoxid (ZnO) ist in den letzten Jahren sowohl ein großes kommerzielles, als auch ein breites Forschungsinteresse entgegengebracht worden. Dies verdankt es seinen vielseitigen Halbleitereigenschaften wie beispielsweise einer direkten Bandlücke von  $\sim 3.3$  eV und einer hohen Exzitonenbindungsenergie von  $\sim 60$  meV.<sup>[4]</sup> So findet ZnO Anwendung in elektronischen Bauteilen wie Varistoren, Phosphoren oder piezoelektronischen Wandlern.<sup>[5]</sup> Abseits der Halbleiterindustrie wird es in Sonnenschutzmitteln oder als Weißpigment eingesetzt. Zinkoxid kann in Form von Einkristallen, dünnen Filmen oder unterschiedlichen Nanostrukturen hergestellt werden. Auch bei Zinkoxid werden die funktionalen Materialeigenschaften über die Zusammensetzung gezielt variiert und hinsichtlich bestimmter Anwendungsmöglichkeiten angepasst. Für Anwendungen in vielen optoelektronischen Bauteilen ist es unabdingbar, die Leitfähigkeit von Zinkoxid zu verbessern. Eine n-Dotierung kann beispielsweise mit Elementen der Hauptgruppe III wie Al, Ga, In oder Elementen der Hauptgruppe VII wie F, Cl, I durchgeführt werden.<sup>[6]</sup> Besonders Aluminium dotiertes Zinkoxid gilt als potentieller ITO-Ersatz und somit als vielversprechendes Material für transparente, leitfähige Elektroden in Solarzellen.<sup>[7]</sup> Die optischen Eigenschaften von Zinkoxid können durch isovalenzelektronische Substitution verändert werden. Durch Anionensubstitution mit S und Se oder Kationenionensubstitution mit Cd und Mg kann die Größe der optischen Bandlücke gezielt modifiziert werden.<sup>[6]</sup> Eine Dotierung mit Magnesium führt beispielsweise zu einer Vergrößerung, eine Dotierung mit Schwefel zu einer Verkleinerung der Bandlücke. Zinkoxidmaterialien mit reduzierter Bandlücke sind

besonders für Anwendungen im Sonnenschutz oder der Photokatalyse interessant.

Die funktionalen Eigenschaften von ZnO-Materialien können nicht nur über die Zusammensetzung, sondern auch über die äußere Struktur definiert werden. ZnO-Nanostrukturen wie Nanodrähte, Nanoröhrchen oder Nanoplättchen sind über verschiedene Synthesemethoden zugänglich.<sup>[8]</sup> Besonders hierarchisch aufgebaute ZnO-Partikel sind von großem Interesse. Aufgrund ihrer porösen Struktur finden sie vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Farbstoffsolarzellen, Sensorik oder als Absorbermaterialien.<sup>[9]</sup> Daher besteht ein großer Bedarf an neuen Synthesemethoden um poröse ZnO-Partikel synthetisieren zu können, welche über große Oberflächen und viele katalytisch aktive Zentren verfügen.

Besonders die Kombination aus Nanostrukturierung und Dotierung bietet die Möglichkeit, komplexe Materialien mit neuartigen Eigenschaften herzustellen. Neben der Strukturierung stellt die Kontrolle über die Zusammensetzung eine große Herausforderung dar. Es gilt daher neue Methoden zu entwickeln mit denen dotierte bzw. ternäre ZnO-Materialien über große Zusammensetzungsbereiche hergestellt werden können. Hohe Reaktionstemperaturen müssen hierbei vermieden werden, um eine Entmischung bzw. Phasenseparation in die binären Komponenten zu verhindern. Klassische Festphasenreaktionen sind nicht zielführend, da aufgrund des eingeschränkten Massentransportes hohe Temperaturen benötigt werden und somit Materialien mit metastabiler Zusammensetzung nicht zugänglich sind. Ein alternatives Synthesekonzept ist die Darstellung funktionaler Materialien aus metallorganischen Precursoren.<sup>[10]</sup> Diese Verbindungen sind meist hochreaktiv und können bei milden Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Materialien umgesetzt werden. Basierend auf der Auswahl geeigneter Precursorsysteme können Materialien mit Zusammensetzungen synthetisiert werden, welche auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Single-Source-Precursoren sind für solche Zwecke geeignet; bei ihnen ist die Materialzusammensetzung bereits auf molekularer Ebene festgelegt. Aber auch Precursormischungen bieten die Möglichkeit, Materialien über große Zusammensetzungsbereiche herzustellen. Die Precursorchemie stellt innerhalb der Materialwissenschaften ein optimales Forschungsgebiet für die Synthese nanostrukturierter, dotierter ZnO-Materialien mit funktionalen Eigenschaften dar.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Kenntnisstand

#### 2.1.1 Zinkoxid – ein vielfältiger binärer Halbleiter

##### 2.1.1.1 Halbleitereigenschaften von Zinkoxid

Aufgrund seiner vielfältigen Halbleitereigenschaften wurde Zinkoxid in den letzten Jahrzehnten sehr viel Aufmerksamkeit entgegengebracht. Mit seiner direkten Bandlücke von  $\sim 3.3$  eV und einer großen Exzitonenbindungsenergie von 60 meV ist es von großer Bedeutung für optoelektronische Anwendungen.<sup>[11]</sup> Es zeichnet sich durch eine hohe Elektronenmobilität, eine hohe thermische Leitfähigkeit und durch mechanische Stabilität aus.<sup>[4]</sup> So findet es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in elektronischen Bauteilen wie transparenten Dünnschicht-Transistoren,<sup>[12]</sup> Photodetektoren<sup>[13]</sup> oder LEDs und Laser-Dioden,<sup>[14]</sup> welche im UV-Bereich agieren. Diese Bauteile können flexibel über chemische Ätzprozesse hergestellt werden, da Zinkoxid sowohl in sauren als auch in stark alkalischen Medien aufgelöst werden kann. Außerdem ist Zinkoxid äußerst inert gegenüber hochenergetischer Bestrahlung mit Licht oder Ionen.<sup>[15]</sup> Bei der Herstellung von Kautschukprodukten wie z.B. Autoreifen wird Zinkoxid während des Vulkanisierungsprozesses als Katalysator eingesetzt. Da Zinkoxid im Gegensatz zu vielen anderen Halbleitern toxikologisch unbedenklich ist, kann es als UV-absorbierendes Material in Sonnencremes verwendet werden.<sup>[16]</sup> ZnO-Einkristalle lassen sich mit hoher Reinheit über Hydrothermalsynthesen,<sup>[17]</sup> Transportreaktionen in der Gasphase<sup>[18]</sup> oder aus Schmelzen<sup>[19]</sup> darstellen. Dünne ZnO-Filme können über Abscheidungstechniken wie „rf magnetron sputtering“,<sup>[20]</sup> „molecular-beam epitaxy“,<sup>[21]</sup> „pulsed laser deposition“,<sup>[22]</sup> „chemical-vapor deposition“,<sup>[23]</sup> oder „metalorganic vapor-deposition“<sup>[24]</sup> hergestellt werden. Zinkoxid liegt unter Standardbedingungen in der thermodynamisch stabilsten, hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur vor. Jedes Anion ist dabei tetraedrisch von vier Kationen umgeben und umgekehrt.

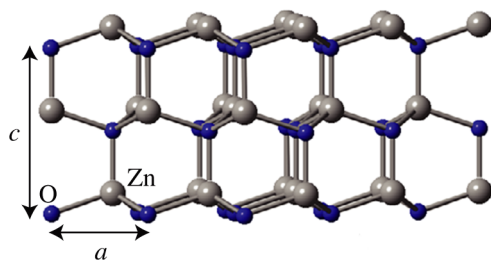
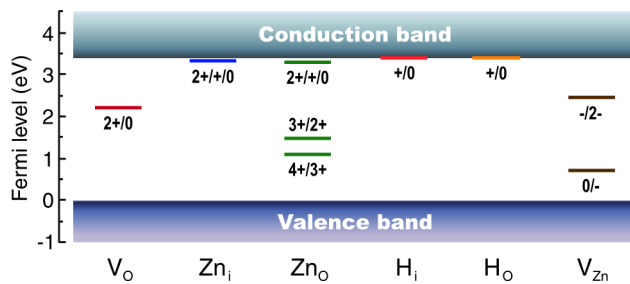


Abb. 1: Wurtzit-Kristallstruktur von ZnO mit den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ .<sup>[11]</sup>

Da die Elementarzelle kein Inversionszentrum enthält, handelt es sich um eine sogenannte polare Kristallklasse. Die Ebenen in [001]-Richtung bestehen entweder aus Kationen (Zn) oder Anionen (O) und sind daher polar. Somit verfügt ZnO über piezoelektronische Eigenschaften. Die Gitterkonstanten von ZnO in der Wurtzit-Struktur liegen im Bereich von 5.2042 - 5.2075 Å für  $c$  und 3.2475 - 3.2501 Å für  $a$ . Diese können je nach Konzentration an freien Elektronen, Defekten und Fremdatomen sowie durch Temperatur und Deformationserscheinungen leicht variieren.<sup>[4]</sup> Wie alle II-VI-Halbleiter kann auch Wurtzit-ZnO unter hydrostatischem Druck von ca. 10 GPa in die NaCl-Struktur umgewandelt werden.<sup>[25]</sup> Hierbei reduziert sich das Volumen der Elementarzelle um ca. 17%. Diese NaCl-Phase ist metastabil und wandelt sich bei Druckerniedrigung wieder in die Wurtzitstruktur um.<sup>[26]</sup> Die Zinkblende-ZnO-Struktur ist ebenfalls metastabil, kann aber durch heteroepitaxiales Wachstum auf kubischen Substraten wie ZnS stabilisiert werden.<sup>[27]</sup>

Die thermischen Eigenschaften von ZnO ergeben sich aus dessen Vibrationseigenschaften. Da die Elementarzelle von Wurtzit-ZnO vier Atome beinhaltet, existieren 12 Phononenmoden: zwei longitudinal-akustische (LA), zwei transversal-akustische (TA), drei longitudinal-optische (LO) und sechs transversal-optische (TO). In Raumtemperatur-Ramanspektren von ZnO-Einkristallen sind transversal-optische Phononen (TO) bei 378 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>) und 410 cm<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>), longitudinale optische Phononen (LO) bei 576 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>) und 588 cm<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>) sowie E<sub>2</sub> Phononen bei 98 cm<sup>-1</sup> und 438 cm<sup>-1</sup> zu sehen.<sup>[28]</sup> Die thermische Leitfähigkeit wird überwiegend durch Vibrationsfreiheitsgrade bestimmt. Der Wärmetransport kann jedoch durch die Phononen-Streuung beeinflusst werden. Durch Punktdefekte wird der Streuanteil erhöht, was zu einer reduzierten, thermischen Leitfähigkeit führt.

Zinkoxid ist ein natürlicher n-Halbleiter. Die Ursache hierfür liegt in der Anwesenheit verschiedener, intrinsischer Punktdefekte.<sup>[29]</sup> Die häufigsten intrinsischen Defekte sind Sauerstoffleerstellen (V<sub>O</sub>), Zinkleerstellen (V<sub>Zn</sub>) und Zink-Zwischengitteratome (Zn<sub>i</sub>). Die Defekte sind elektrisch aktiv und induzieren Niveaus innerhalb der Bandlücke, welche Übergänge zwischen Ladungszuständen zur Folge haben.<sup>[11]</sup> Die Übergangsniveaus  $\epsilon(q/q')$  sind als Fermi-Niveau-Positionen definiert, für welche die Bildungsenergie der Ladungszustände  $q$  und  $q'$  gleich sind. Kann der Defekt thermisch bei Raumtemperatur ionisiert werden, handelt es sich um sog. „shallow transition levels“. Liegt das Übergangsniveau nahe am Valenzband, handelt es sich um ein Akzeptorniveau, befindet es sich in der Nähe des Leitungsbandes um ein Donorniveau. Bei sog. „deep levels“, kann eine Ionisierung nicht bei Raumtemperatur erfolgen. Sauerstoffleerstellen haben eine niedrige Bildungsenergie und sind im neutralen Ladungszustand stabil. Das  $\epsilon(2+/0)$ -Übergangsniveau liegt ca. 1 eV unterhalb des Leitungsbandes (Abb. 2), es handelt sich um ein „deep donor“ Niveau. Sauerstoffleerstellen können somit nicht zur natürlichen n-Leitfähigkeit von ZnO beitragen.



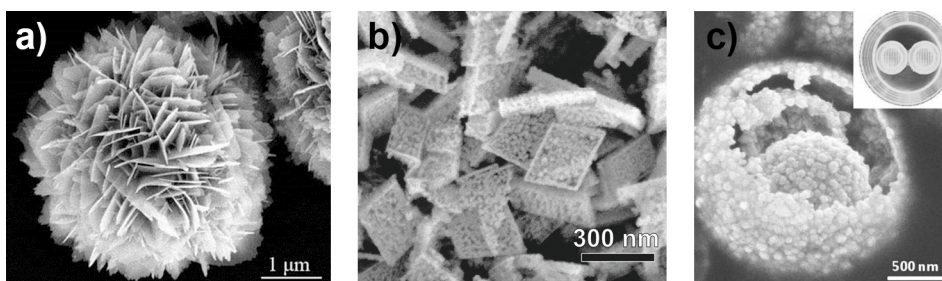
**Abb. 2: Thermodynamische Übergangsniveaus für Defektzustände in Zinkoxid.**<sup>[30]</sup>

Zinkleerstellen haben in n-ZnO die niedrigsten Bildungsenergien und können besonders unter sauerstoffreichen Bedingungen in hohen Konzentrationen auftreten. Sie haben Übergangszustände mit  $\epsilon(0/-) = 0.7$  eV und  $\epsilon(-/2-) = 2.4$  eV oberhalb des Valenzbandes, es handelt sich somit um „deep acceptors“.<sup>[30]</sup> Es wird diskutiert, ob Zinkleerstellen für die grüne Lumineszenz verantwortlich sind, welche oft in ZnO-Materialien beobachtet wird.<sup>[31]</sup> Zink-Zwischengitteratome können in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination vorkommen. Die oktaedrische ist jedoch thermodynamisch stabiler. Die Übergangsniveaus sind „shallow donors“ und befinden sich nahe des Leitungsbandes.<sup>[32]</sup> Zink-Zwischengitteratome sind sehr mobil und haben niedrige Diffusionsbarrieren von ca. 0.57 eV. Jedoch haben sie hohe Bildungsenergien und sind daher in n-ZnO nur in geringen Konzentrationen vorhanden. In der Literatur wird ebenfalls diskutiert, ob Wasserstoffverunreinigungen die n-Leitfähigkeit von Zinkoxidmaterialien bewirken.<sup>[33]</sup> Wasserstoff ist nur im positiven Ladungszustand  $H_i^+$  thermodynamisch stabil, es fungiert als „shallow donor“ (Abb. 2). Er kann außerdem an Sauerstoff binden, dabei entstehen OH-Bindungen mit einer Länge von ca. 0.99 - 1.01 Å.<sup>[32]</sup> Aufgrund seiner geringen Größe und der damit erhöhten Diffusionsbereitschaft ist es technisch nicht möglich, Wasserstoff komplett aus den ZnO-Wachstumsprozessen fernzuhalten.

Die p-Dotierung von ZnO-Materialien ist eine der großen Herausforderungen innerhalb der Halbleiterbranche.<sup>[11]</sup> Da ZnO aufgrund seiner Defekte ein natürlicher n-Halbleiter ist, wird die p-Dotierung bestenfalls kompensiert, eine echte p-Leitfähigkeit wird in den meisten Fällen nicht erreicht. Kleine Dotierungselemente wie Li, Na, K, welche Zinkpositionen besetzen sollen, sind auch auf Zwischengitterplätzen stabil und fungieren somit als Donoren.<sup>[34]</sup> Stickstoff gilt als aussichtsreicher Kandidat für eine p-Dotierung.<sup>[35]</sup> Eine erfolgreiche p-Dotierung wurde bereits in einigen Fällen beobachtet,<sup>[36]</sup> die genaue Ursache der p-Leitfähigkeit ist oft nicht bekannt. Außerdem ist diese nicht über lange Zeiträume konstant und kann sich unter Lichteinwirkung verändern.<sup>[37]</sup> Somit ist es bis heute nicht möglich, verlässliche p/n-Übergänge auf Zinkoxidbasis herzustellen.

### 2.1.1.2 Nanostrukturierte Zinkoxid-Materialien

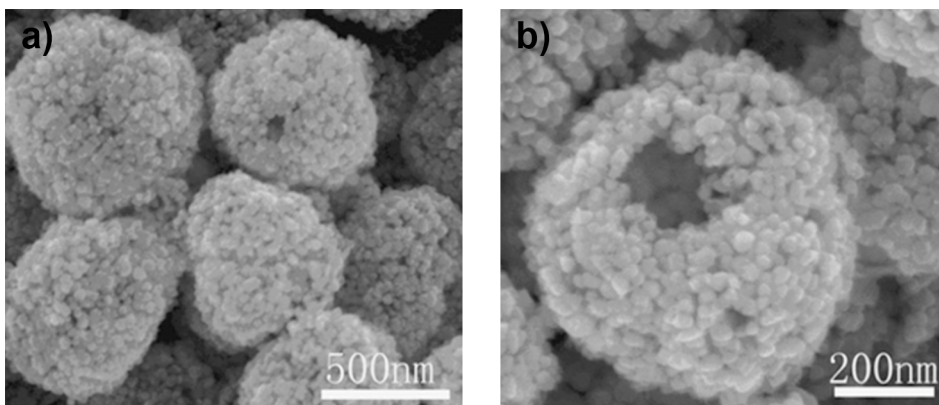
Aufgrund ihrer einzigartigen, optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften sind nanostrukturierte Zinkoxidmaterialien von großer Bedeutung.<sup>[38]</sup> Über verschiedene Techniken wie Solvothermalsynthesen, thermisches Verdampfen oder templat-unterstützte Methoden<sup>[8, 39]</sup> können verschiedene Morphologien wie Nanopartikel,<sup>[40]</sup> Hohlkugeln,<sup>[41]</sup> Nanodrähte,<sup>[42]</sup> Nanoröhren,<sup>[43]</sup> Nanoplättchen<sup>[44]</sup> oder Nanohelizes<sup>[39]</sup> hergestellt werden. Unter den verschiedenen Strukturen nehmen poröse ZnO-Aggregate, welche aus kleinen Bausteinen aufgebaut sind, eine Sonderstellung ein. Diese vereinen die positiven Eigenschaften nano- und mikroskaliger ZnO-Partikel. Sie verfügen wie Nanopartikel über eine große Oberfläche, sind aber genauso wie mikroskalige Partikel einfach zu handhaben und können aufgrund von Streueffekten sichtbares Licht effizienter absorbieren. Daher finden hierarchisch aufgebaute ZnO-Partikel Anwendung in Grätzelzellen,<sup>[9a]</sup> Gassensoren<sup>[9b]</sup> und in der Photokatalyse.<sup>[45]</sup> Über diverse Syntheserouten lässt sich eine Vielzahl an hierarchisch strukturierten Materialien mit unterschiedlichen Morphologien herstellen. Poröse ZnO-Schichten können beispielsweise über Solvothermalsynthesen aus Zinkacetat in Anwesenheit von Ethylenglycol als strukturgebendes Templat hergestellt werden.<sup>[46]</sup> Hierbei entsteht zunächst Hydrozinkit ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO})_2$ ), welches durch Kalzination in ein poröses ZnO-Material umgewandelt werden kann. Über Selbstanordnungsprozesse von Precursorzwischenstufen können ebenfalls poröse Nanoschichten aus Zinkacetat erhalten werden.<sup>[47]</sup> Auch hochkomplexe Morphologien wie Hohlkugeln, welche im Kugellinneren zwei weitere, isolierte Hohlkugeln beherbergen, sind über modifizierte Solvothermalsynthesen zugänglich.<sup>[48]</sup> Ein weniger etablierter Prozess ist die Synthese von hierarchischen Strukturen in der Gasphase. Dilger et al. demonstrierten die Synthese von porösen Materialien aus molekularen Precursoren in der Gasphase. Durch Temperaturgradienten können unterschiedliche Morphologien wie poröse Partikel, Aerogele oder Hohlkugeln hergestellt werden.<sup>[49]</sup>



**Abb. 3: Beispiele für ZnO-Materialien mit hierarchischer Morphologie: Blume (a)<sup>[50]</sup>, Nanorahmen (b)<sup>[47]</sup> und Hohlkugel (c)<sup>[48]</sup>.**

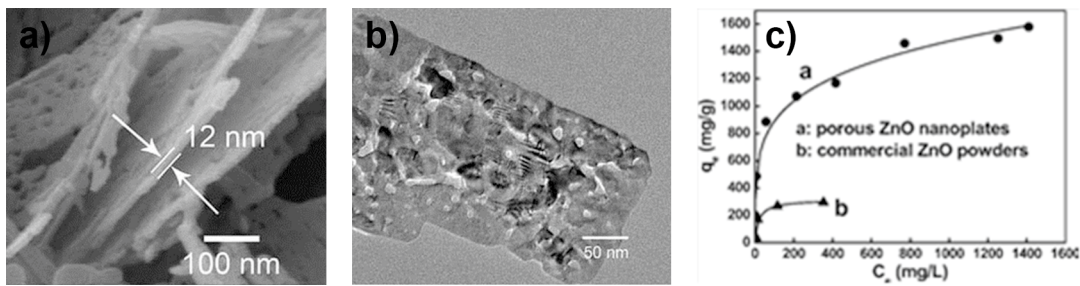
Da Zinkoxidmaterialien toxikologisch unbedenklich sind, werden sie für Dekontaminationsanwendungen in der Abwasseraufreinigung verwendet. Aufgrund der

guten katalytischen Eigenschaften von ZnO-Materialien ist es möglich, Schwermetallionen unter UV-Licht-Bestrahlung via Photoreduktion aus einer wässrigen Lösung zu entfernen. So konnte z.B. gezeigt werden, dass ZnO-Nanopartikel photokatalytisch Cr(IV)- zu Cr(III)-Ionen reduzieren können.<sup>[51]</sup> Diese adsorbieren quantitativ an die ZnO-Oberfläche und lassen sich somit aus der Lösung entfernen. Organische Schadstoffe wie Pentachlorphenol können photokatalytisch zersetzt werden.<sup>[52]</sup> Trotz ihrer großen Oberfläche sind kleine Nanopartikel für diese Anwendungen nicht geeignet. Entweder bilden sich durch Agglomeration größere Aggregate aus oder sie lassen sich nicht aus der Lösung entfernen.<sup>[53]</sup> Hierarchisch strukturierte Partikel haben den Vorteil, dass sie ebenfalls über eine hohe Oberfläche verfügen, jedoch leicht aus einer wässrigen Lösung abgetrennt werden können. Zhao et al. berichteten über poröse, hierarchisch strukturierte ZnO-Hohlkugeln, welche über einen mikrowellenunterstützten Solvothermalprozess hergestellt werden konnten.<sup>[9c]</sup> Die Hohlkugeln haben eine durchschnittliche Größe von 580 nm und bestehen aus selbstangeordneten, ca. 30 nm großen Nanopartikeln.



**Abb. 4: Hierarchisch strukturierte ZnO-Hohlkugeln.**<sup>[9c]</sup>

Aufgrund des hierarchischen Aufbaus besitzen die Partikel eine mesoporöse Struktur mit ca. 23 nm großen Poren, die BET-Oberfläche beträgt 33.6 m<sup>2</sup>/g. Die Eigenschaften der porösen Hohlkugeln wurden in der Schwermetalladsorption am Beispiel von Cr(VI) getestet. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorptionskapazität maßgeblich von der Größe der Oberfläche abhängt, im Falle der porösen ZnO-Hohlkugel beträgt diese 5.11 mg/g. Wang et al. zeigten, dass auch schichtförmige ZnO-Materialien in der Schwermetalladsorption eingesetzt werden können. Die von ihnen synthetisierten porösen Nanoschichten sind einkristallin und von 5-20 nm großen Poren durchzogen.<sup>[46]</sup>



**Abb. 5: Poröse ZnO-Nanoplättchen und deren Kapazitäten in der Cu(II)-Adsorption.<sup>[46]</sup>**

Aufgrund der porösen Struktur haben die Plättchen eine sehr hohe BET-Oberfläche von  $147 \text{ m}^2/\text{g}$  und können große Mengen an Cu(II) adsorbieren. Die Adsorptionskapazität nimmt mit zunehmender Konzentration an Cu(II)-Ionen in Lösung zu, ein Sättigungsverhalten wurde nicht beobachtet. Die porösen Plättchen zeigten eine enorme Adsorptionskapazität von mehr als  $1600 \text{ mg/g}$ . Dies wurde über einen Multilagen-Adsorptionsmechanismus erklärt. Die hydratisierten Cu(II)-Ionen können partiell hydrolysieren und Cu-O-Cu-Bindungen ausbilden. In einer Folgestudie zeigten Wang et al., dass poröse ZnO-Hohlkugeln, deren Oberfläche aus kleinen Nanoplättchen aufgebaut sind, auch große Mengen an giftigen Schwermetallen wie Pb(II), Cd(II) und Ni(II) adsorbieren.<sup>[54]</sup> Ma et al. zeigten ebenfalls anhand von ZnO-Nanoplättchen, dass Hydroxygruppen an der Oberfläche Pb(II)-Ionen aus Lösung adsorbieren.<sup>[55]</sup> Durch hydrothermales Wachstum in Anwesenheit einer Schwefelquelle können die mit Pb(II)-Ionen beladenen Nanoplättchen in ZnO/PbS-Kompositmaterialien umgewandelt werden. Durch Dotierung wird die Funktionalität von hierarchisch strukturierten Partikeln weiter erhöht. Über Solvothermalsynthesen können übergangsmetalldotierte, poröse Nanopartikel dargestellt werden, welche bei Raumtemperatur Ferromagnetismus zeigen.<sup>[56]</sup> Die Dotierung hat hierbei auch Einfluss auf die poröse Struktur. Durch den Einbau von Fremdelementen werden im Kristallgitter Spannungen erzeugt und somit das Kristallwachstum gehemmt.<sup>[57]</sup> Aus diesem Grund sind die dotierten Partikel aus kleineren Kristalliten aufgebaut. Dies hat zur Folge, dass die BET-Oberflächen größer als bei undotierten ZnO-Materialien sind. Durch Dotierung mit Seltenen-Erden wie Eu(III) können die Emissionseigenschaften verändert werden.<sup>[58]</sup> ZnO-Materialien mit solch einer roten Emission sind z.B. für Anwendungen als Biomarker interessant.<sup>[59]</sup> Elektronen-Loch-Paare in Ag-dotierten, hierarchisch aufgebauten ZnO-Partikeln werden effizienter getrennt, daher zeigen diese Materialien höhere Aktivität in der photokatalytischen Farbstoffzersetzung von Rhodamin B.<sup>[60]</sup>

## 2.1.2 „Bandgap-Engineering“ – Variation der Bandlücke durch Kontrolle über die Materialzusammensetzung

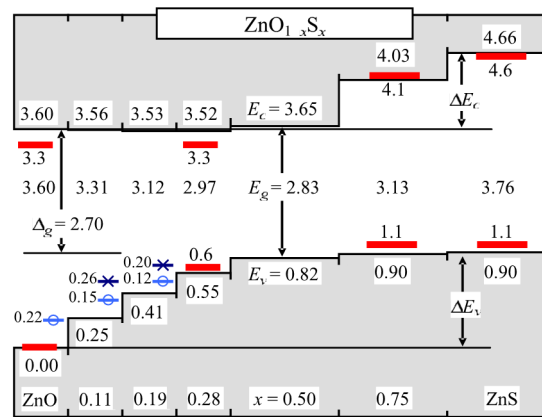
Die optischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien hängen maßgeblich von der Materialzusammensetzung ab. Unter dem Begriff „Bandgap-Engineering“ versteht man die gezielte Modifikation der Bandlückengröße von Halbleitern durch Variation der Zusammensetzung. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn man aus zwei binären Halbleitern AB und AC ternäre, einphasige Mischverbindungen  $AB_{1-x}C_x$  synthetisiert. Die Bandlücke der Mischverbindung liegt im Größenbereich zwischen den Bandlücken der binären Komponenten. Somit ist es möglich, Materialien mit maßgeschneiderten, optischen Eigenschaften herzustellen, welche für eine bestimmte Anwendung benötigt werden. Von großer technologischer Bedeutung sind ternäre und quarternäre Mischverbindungen aus III-V-Halbleitern. Nitrid-Legierungen finden breite Anwendung in der Optoelektronik, da ihre Bandlücke vom UV- bis in den IR-Bereich über die Zusammensetzung variiert werden kann.<sup>[61]</sup> So ist es zum Beispiel bei  $Al_xGa_{1-x}N$  möglich, die Bandlücke linear mit der Zusammensetzung im Bereich zwischen 3.27 eV ( $\alpha$ -GaN) und 5.95 eV ( $\alpha$ -AlN) einzustellen.<sup>[62]</sup> Für ein erfolgreiches Bandgap-Engineering ist es erforderlich, dass die Ionenradien von ähnlicher Größe sind und die Halbleiter in der gleichen Kristallstruktur vorliegen, um Mischungslücken zu vermeiden.

Auch bei Zinkoxid kann durch isovalenzelektronische Substitution des An- oder Kations die Bandlücke verändert werden. Durch Dotierung mit einem Kation wie  $Mg^{2+}$  wird die Bandlücke gezielt vergrößert und eingestellt, sodass diese Materialien Anwendung als Photodetektoren mit definierten „cut-off“ Wellenlängen finden.<sup>[63]</sup> So kann die Bandlücke zwischen  $\sim 3.3$  eV (ZnO) und  $\sim 4.0$  eV ( $Zn_{0.67}Mg_{0.33}O$ ) variiert werden, ab  $x \geq 0.36$  entsteht eine separate MgO-Phase.<sup>[64]</sup> Zwar haben beide Kationen  $Zn^{2+}$  ( $r = 0.60 \text{ \AA}$ ) und  $Mg^{2+}$  ( $r = 0.57 \text{ \AA}$ ) ähnliche Ionenradien, MgO liegt jedoch in der NaCl-Struktur vor, was die begrenzte Mischbarkeit verursacht. Durch Dotierung mit  $Cd^{2+}$  wird die Bandlücke in den sichtbaren Bereich verschoben.<sup>[65]</sup> Kubisches CdO hat eine Bandlücke von lediglich 2.2 eV. Auch in diesem Fall ist die NaCl-Kristallstruktur von CdO dafür verantwortlich, dass einphasige  $Zn_{1-x}Cd_xO$  Materialien nur in einem begrenzten Mischungsbereich von  $0 < x < 0.32$  synthetisiert werden können.<sup>[65]</sup>

Auf der Anionen-Seite wird eine Reduzierung der Bandlücke von ZnO durch Dotierung mit  $Se^{2-}$  oder  $S^{2-}$  realisiert.<sup>[66]</sup> Für einige Materialanwendungen in der Umwelttechnik oder Kosmetikindustrie ist es erforderlich, auf gesundheitsbedenkliche Elemente zu verzichten. Aus toxikologischer Sicht stellt Schwefel im Gegensatz zu Cadmium und Selen ein geeignetes Element für Bandgap-Engineering dar. Auch durch isovalenzelektronische Substitution mit  $S^{2-}$  wird die Bandkante gezielt in den langwelligen Bereich verschoben. Da somit Licht bis in den sichtbaren Spektralbereich hinein absorbiert wird, sind solche Materialien für Anwendungen in Solarzellen,<sup>[67]</sup> in der Photokatalyse,<sup>[68]</sup> oder im UV-Schutz interessant.<sup>[69]</sup> Dünne  $ZnO_{1-x}S_x$  Filme werden über

Abscheidungstechniken wie „pulsed laser deposition“,<sup>[70]</sup> „rf reactive sputtering“,<sup>[71]</sup> „chemical spray pyrolysis“<sup>[67]</sup> oder „atomic layer deposition“<sup>[72]</sup> hergestellt. Meyer et al. gelang es erstmals, einphasige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Filme über den kompletten Zusammensetzungsbereich  $0 \leq x \leq 1$  mittels rf reactive sputtering aus ZnS (Target) und  $\text{O}_2$  (Reaktivgas) herzustellen. Über PXRD wurde gezeigt, dass alle Filme in der Wurtzitmodifikation vorliegen. Mit zunehmendem Schwefelanteil vergrößern sich die Gitterkonstanten, was im Pulverdiffraktogramm an der Verschiebung der Reflexe zu kleineren  $2\theta$  zu sehen ist. Es wurde herausgefunden, dass die Gitterkonstanten der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Filme linear mit  $x$  zunehmen, somit können diese für jede beliebige Zusammensetzung aus den Werten für ZnO und ZnS interpoliert werden. Folglich ist die „Vergard’sche Regel“ erfüllt.<sup>[73]</sup> Diese beschreibt die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten eines ternären Mischkristalls von den prozentualen Anteilen der binären Komponenten. Voraussetzung hierfür ist, dass beide Ausgangskomponenten dieselbe Kristallstruktur besitzen und somit keine Mischphasen vorliegen. Die optischen Eigenschaften der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Filme wurden in der Publikation von Meyer et al. mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und die Größe der Bandlücke aus diesen Daten berechnet. Diese nimmt mit  $x > 0$  zunächst ab, geht bei  $x \approx 0.45$  durch ein Minimum ( $E_{\text{gap}}(\text{ZnO}_{0.55}\text{S}_{0.45}) \approx 2.6 \text{ eV}$ ) und wird mit  $x > 0.45$  wieder größer, bis die Bandlücke von ZnS ( $E_{\text{gap}} = 3.6 \text{ eV}$ ) erreicht ist. In einer späteren Studie von Meyer wurden die Auswirkungen der Sauerstoffsubstitution auf die thermische Leitfähigkeit untersucht.<sup>[74]</sup> Diese resultiert überwiegend aus den Vibrationseigenschaften des Materials. Durch den Einbau von Schwefel in das ZnO Gitter entstehen lokalisierte Vibrationsmoden. Diese dienen als Streuzentren für die ZnO-Phononenmoden und hindern deren Ausbreitung. Für  $x < 0.04$  wird die thermische Leitfähigkeit um eine Größenordnung im Vergleich zu ZnO verringert.  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien sind somit potentielle Thermoelektrika.

Der Zusammenhang zwischen Materialzusammensetzung und Größe der Bandlücke von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien wurde in einer theoretischen Studie näher untersucht. Persson et al. zeigten mittels DFT-Rechnungen, dass die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband mit zunehmendem Schwefelanteil unterschiedlich beeinflusst wird (Abb. 6).<sup>[75]</sup>



**Abb. 6: Theoretische Berechnung der energetischen Lage von Valenz- und Leitungsband in  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien in Abhängigkeit von der Schwefelkonzentration.**<sup>[75]</sup>

Das Valenzband wird für kleine Schwefelkonzentrationen ( $x < 0.3$ ) stark zu höheren Energien verschoben, während sich die energetische Lage des Leitungsbandes kaum verändert. Dies ist auf ZnS-ähnliche Defektzustände zurückzuführen, da das Valenzband von ZnS etwa 1 eV über dem von ZnO liegt. Daraus resultierend wird die Bandlücke, welche über den Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband definiert ist, kleiner. Die lokalen ZnS-Bindungen beeinflussen zunächst nicht das Leitungsband-Minimum, da die niedrigsten ZnS-Zustände etwa 1 eV über denen von ZnO liegen. Für  $x > 0.5$  dominieren diese Zustände jedoch die energetische Lage des Leitungsbandes und somit die Größe der Bandlücke. Das Leitungsband wird zu höheren Energien verschoben, während sich die Lage des Valenzbandes kaum ändert, folglich wird die Bandlücke größer. Persson et al. diskutieren außerdem, ob die starke Valenzbandverschiebung bei niedrigen Schwefelkonzentrationen dazu genutzt werden kann, den p-Leitfähigkeitscharakter von stickstoffdotiertem ZnO zu erhöhen. Für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien liegen  $\text{N}_\text{O}$ -Akzeptorzustände näher an der Valenzbandkante, deshalb verringert sich die Ionisationsenergie von 0.22 eV ( $x = 0$ ) zu ~0.15 eV ( $x = 0.11$ ) und ~0.11 eV ( $x = 0.19$ ). Eine erfolgreiche p-Dotierung wäre von großer Bedeutung für alle elektrischen Bauteile wie z.B. Solarzellen und LEDs, bei welchen aktive p-n-Übergänge benötigt werden.<sup>[67]</sup>

Die Tatsache, dass dünne  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Filme über Sputter-Techniken hergestellt werden können, bedeutet nicht automatisch, dass diese thermodynamisch stabil sind oder über thermodynamisch kontrollierte Bulk-Synthesen zugänglich sind. Locmelis et al. synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Bulkmaterialien in Form von Einkristallen und Pulvern über eine chemische Transportreaktion bei 900 °C.<sup>[76]</sup> ZnO und ZnS wurden als Ausgangsmaterialien verwendet, die Zusammensetzung der Mischung wurde variiert. Bei einem ZnO/ZnS-Ausgangsverhältnis von 95:5 konnte über die Transportreaktion phasenreines  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  mit  $x = 0.05$  hergestellt werden. Ein Ausgangsverhältnis von 80:20 ergab  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  mit  $x = 0.96$ , also sauerstoffdotiertes ZnS. Über die Transportreaktion

wurde also ZnO hergestellt, welches maximal 5% Schwefel enthält, oder ZnS mit einem maximalen Sauerstoffanteil von 4%. Bei den Materialien mit  $0.05 < x < 0.96$  liegen zwei Phasen vor.  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien mit  $0 < x < 0.05$  sind also thermodynamisch stabil bei 900 °C. Umgekehrt ist auch die Löslichkeit von ZnO in ZnS nur für  $0.96 < x < 1$  gegeben. Die begrenzte Löslichkeit ist darauf zurückzuführen, dass sich die Anionenradien erheblich unterscheiden und eine vollständige Mischbarkeit nicht zu erwarten ist. Die von Meyer et al. synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Filme lagen folglich in einem metastabilen Zustand vor.

$\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Bulkmaterialien mit reduzierter Bandlücke sind vor allem für Anwendungen in der Katalyse und im UV-Schutz interessant. Um diese Materialien über einem großen Zusammensetzungsbereich herstellen zu können, müssen kinetisch kontrollierte Synthesewege gewählt werden. Festphasensynthesen, welche aufgrund der eingeschränkten Diffusion nur bei sehr hohen Temperaturen ablaufen, sind somit nicht zielführend. Auch der Mangel an  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln mit definierter Morphologie hemmt die Erschließung neuer Anwendungsgebiete. Deshalb besteht ein großes Interesse daran neue Synthesemethoden für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien zu entwickeln.

### 2.1.3 Transparente, leitfähige ZnO-Materialien

Für viele optoelektronische Bauteile wie Flüssigkristallbildschirme werden transparente Elektroden verwendet, welche aus einem transparenten, leitfähigen Oxid (TCO für „transparent conducting oxide“) bestehen. Besonders Indiumzinnoxid (ITO für „indium tin oxide“) zeichnet sich durch seine hervorragenden, optischen und elektronischen Eigenschaften aus. Es verfügt innerhalb der TCOs über die bestmögliche Leitfähigkeit, ist im sichtbaren Spektralbereich transparent, reflektiert IR-Strahlung und ist zudem thermisch stabil und chemisch inert.<sup>[77]</sup> Der Bedarf an ITO für Anwendungen in Flachbildschirmen, Alkalibatterien und Dünnsolarzellen ist in den letzten Jahren drastisch angestiegen.<sup>[78]</sup> Aufgrund der relativ geringen, natürlichen Häufigkeit von Indium wird in der nahen Zukunft eine Knappheit erwartet. Der Preis für Indium ist in den letzten Jahren um das Zehnfache angestiegen. Daher besteht ein großer Bedarf an alternativen TCO-Materialien.<sup>[77]</sup> Ein Ansatz besteht darin, den Indiumanteil in Mischoxiden zu verringern. So sind Multikomponent-Oxide aus den binären Verbindungen ZnO,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  für praktische Anwendungen die besten Kandidaten (Abb. 7).

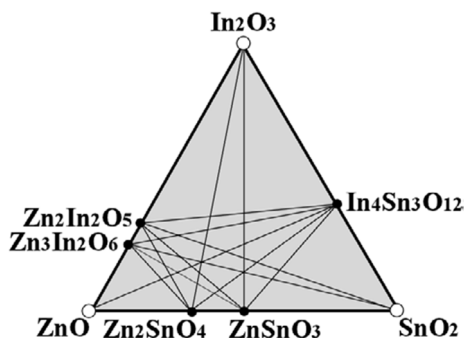


Abb. 7: Geeignete TCO-Halbleiter für transparente Dünnschicht-Elektroden.<sup>[78]</sup>

Auch dotierte, binäre Verbindungen sind von großer Bedeutung. Unter den Zinkoxidmaterialien sind Aluminium und Gallium dotiertes Zinkoxid (AZO und GZO) die aussichtsreichsten TCO-Kandidaten.<sup>[7]</sup> Diese können als dünne Filme mit Widerständen im Bereich  $10^{-4} \Omega$  hergestellt werden. Fluor dotiertes Zinkoxid (FZO) gilt ebenfalls als ITO-Ersatzmaterial, jedoch sind die physikalischen Abscheidungs-techniken noch nicht so weit entwickelt wie im Falle von AZO und GZO. Dünne FZO-Filme zeichnen sich durch eine Lichtdurchlässigkeit von mehr als 90% im sichtbaren Bereich und durch einen Widerstand von lediglich  $4.8 \cdot 10^{-4} \Omega$  aus.<sup>[79]</sup> FZO-Filme sind somit vielversprechende Materialien für transparente Elektroden

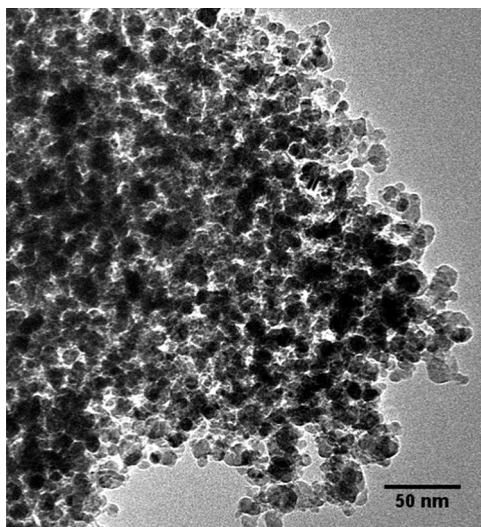
TCO-Nanopartikel sind ebenfalls von großem kommerziellem Interesse. Sie können über kostengünstigere Verfahren in Lösung hergestellt werden und finden potentiell Anwendung in flexiblen, elektronischen Bauteilen wie elektronisches Papier, Displays oder Solarzellen.<sup>[80]</sup> AZO-Nanopartikel verfügen über interessante, elektronische Eigenschaften. So zeigen diese beispielsweise Oberflächenplasmonen-Absorption im Infrarot-Bereich in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration.<sup>[81]</sup>

## 2.1.4 Zinkoxid in der heterogenen Katalyse

### 2.1.4.1 Methanolsynthese

Die heterogen katalysierte Methanolsynthese ist von großer technologischer Bedeutung, da Methanol ein Rohstoff für viele wichtige chemische Verbindungen wie Formaldehyd, Essigsäure, Methacrylsäuremethylester (MMA), Dimethylterephthalat (DMT) oder Methyl-*tert*-butylether (MTBE) ist.<sup>[82]</sup> Außerdem gilt Methanol als alternativer Brennstoff, es verfügt über die doppelte volumetrische Energiedichte von flüssigem Wasserstoff, kann aber unter einfacheren Bedingungen transportiert und gelagert werden. Methanol ist ein geeignetes Molekül für die Energiespeicherung und kann in Methanolfuelzellen für die Energiegewinnung genutzt werden.<sup>[83]</sup> Hierbei entstehen lediglich  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Abfallprodukte. Methanol wird industriell über heterogene Katalyse aus Synthesegas ( $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$ ) bei erhöhtem Druck (50 bis 100 bar) und erhöhter Temperatur (200-300 °C) über Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren hergestellt.

Der weltweite Bedarf liegt bei ca. 50 Megatonnen pro Jahr. Da  $\text{CO}_2$  ein verbreitetes Treibhausgas ist, stellt die Methanolsynthese einen wichtigen Prozess dar, um das „Abfallprodukt  $\text{CO}_2$ “ zu binden und in einen wichtigen Rohstoff umzuwandeln. Industrielle Cu/ZnO-Katalysatoren werden über Co-Präzipitationsmethoden hergestellt und bestehen aus porösen Aggregaten von Cu- und ZnO-Nanopartikeln. Der Cu-Anteil beträgt  $> 50 \text{ mol}\%$ .



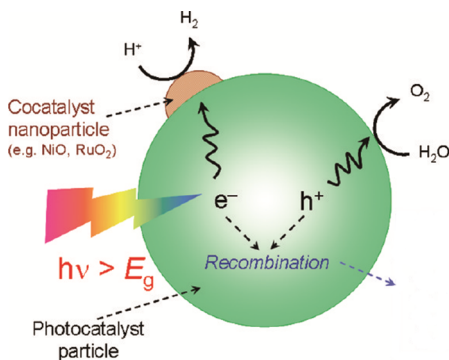
**Abb. 8: TEM-Aufnahme von einem technischen Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.<sup>[84]</sup>**

Zusätzlich enthalten Industriekatalysatoren bis zu 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dieses dient als strukturgebendes Trägermaterial und verbessert die thermische Stabilität. Dadurch werden Sinterprozesse an den katalytisch aktiven Cu-Nanopartikeln verhindert.<sup>[85]</sup> Der genaue Mechanismus der Methanolsynthese ist bislang nicht geklärt und wird kontrovers diskutiert. Man geht davon aus, dass elementares Kupfer die aktive Komponente darstellt, da ein linearer Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der spezifischen Cu-Oberfläche in Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen besteht.<sup>[85]</sup> Jedoch weisen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren eine deutlich geringere Aktivität auf. Daher vermutet man einen synergistischen Effekt zwischen ZnO und Cu. Defekte können hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Es wurde gezeigt, dass ZnO-Materialien mit einer größeren Defektdichte an Sauerstoffleerstellen über eine verbesserte, katalytische Aktivität verfügen.<sup>[86]</sup> Auch in Cu/ZnO-Systemen spielen diese Defekte eine große Rolle. Man geht davon aus, dass unter reduzierender Gasatmosphäre  $\text{ZnO}_x$ -Spezies auf die Cu-Partikel diffundieren. Diese in-situ gebildete Oberfläche soll das aktive Zentrum der Methanolsynthese darstellen.<sup>[87]</sup> Erst kürzlich wurde gezeigt, dass auch Al-Ionen einen Einfluss auf die Defektdichte der ZnO-Phase und somit auf die katalytische Aktivität haben. Miao et al. berichteten, dass Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Materialien, welche unter denselben Bedingungen wie in der industriellen Katalysatorsynthese hergestellt wurden, bis zu 4 mol% Aluminium in der ZnO-Phase enthalten.<sup>[88]</sup> Unter reduzierender Gasatmosphäre wandern die Al-Ionen

an die ZnO-Oberfläche und modifizieren dessen Oberflächeneigenschaften.<sup>[84]</sup> Aluminium wirkt als elektronischer Promotor. Die induzierten Defekte verändern die Reduzierbarkeit des Metalloxids. Somit wird die Bildung von  $\text{ZnO}_x$ -Spezies erleichtert, was die Anzahl katalytisch aktiver Zentren auf der Cu-Oberfläche erhöht und sich positiv auf die katalytische Aktivität auswirkt.<sup>[89]</sup>

#### 2.1.4.2 Photokatalytische Wasserspaltung

Wasserstoff wird in der Zukunft eine wichtige Rolle als Energiequelle spielen, da er in Brennstoffzellen zur Energiegewinnung genutzt werden kann. Wasserstoff wird heutzutage überwiegend aus fossilen Brennstoffen über „steam reforming“ hergestellt. Bei dem Prozess wird jedoch  $\text{CO}_2$  emittiert. Die photokatalytische Wasserspaltung ist ein umweltfreundlicher Ansatz zur Wasserstoffgewinnung, bei dem Sonnenlicht als Energiequelle genutzt wird. In Abb. 9 sind chemische Reaktionen dargestellt, welche an der Oberfläche eines heterogenen Katalysators ablaufen.



**Abb. 9:** Schematische Darstellung der Prozesse, welche während der photokatalytischen Wasserspaltung an einem heterogenen Photokatalysator ablaufen.<sup>[90]</sup>

Der Photokatalysator absorbiert Photonen mit einer Energie, welche größer ist als die Bandlücke. Dadurch wird ein Elektron in das Leitungsband angeregt und es entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Die photogenerierten Ladungsträger, welche nicht rekombinieren, wandern an die Oberfläche. Wassermoleküle werden durch die Elektronen zu  $\text{H}_2$  reduziert und durch die Löcher zu  $\text{O}_2$  oxidiert. Die Reduktion findet an einem Co-Katalysator statt. Dieser ist entweder ein Edelmetall (Pt, Rh) oder ein Übergangsmetalloxid ( $\text{NiO}_x$ ,  $\text{RuO}_2$ ) und reduziert die Aktivierungsenergie für die Gasentwicklung.<sup>[91]</sup> Damit die Reaktionen ablaufen können, muss der Photokatalysator zwei Bedingungen erfüllen. Zum einen muss das Leitungsband negativer als das Redoxpotential von  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  (0 V) und das Valenzband positiver als das Redoxpotential von  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1.23 V) sein. Zum anderen sollte die Bandlücke  $< 3.0$  V betragen, damit ein großer Teil des Sonnenlichtspektrums ausgenutzt werden kann.<sup>[92]</sup> Feste Lösungen aus ZnO und GaN erfüllen diese Anforderungen. Die Bandlücke liegt je nach Zusammensetzung im Bereich 2.6 - 2.8 eV.  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ -Materialien können große Mengen an Wasserstoff produzieren und

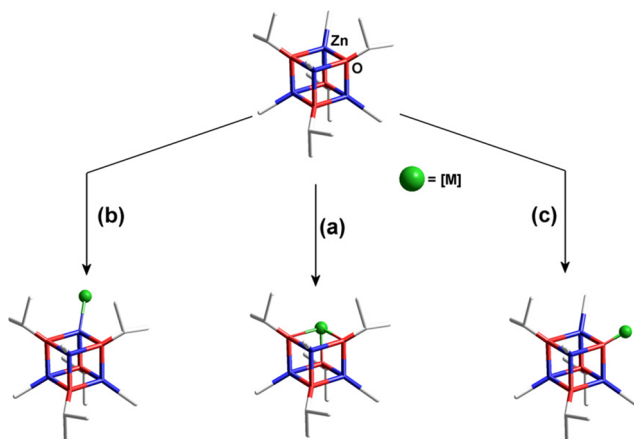
sind über einen langen Zeitraum photokatalytisch aktiv; das  $H_2/O_2$ -Verhältnis beträgt 2. Wenn die photokatalytische Reaktion in einer wässrigen Lösung durchgeführt wird, welche ein Reduktionsmittel bzw. „Opferreagenz“ wie z.B. Alkohole oder Sulfidionen enthält, werden diese anstelle des Wassers von den photogenerierten Löchern oxidiert. Diese Reaktion ist ebenfalls für die Wasserstoffproduktion von Bedeutung, wenn als Reduktionsmittel Verbindungen verwendet werden, welche aus Biomasse oder industriellen Abfallprodukten gewonnen werden. Auch Metallsulfide können als Katalysatormaterialien in der photokatalytischen Wasserspaltung eingesetzt werden. In Anwesenheit eines Opferreagenzes kann die Photokorrosion, also die Oxidation von  $S^{2-}$  zu elementarem Schwefel, unterdrückt werden.<sup>[92]</sup>

### 2.1.5 Molekulare Precursoren für dotierte Zinkoxidmaterialien

Die Darstellung funktionaler Materialien auf Basis molekularer Single-Source-Precursoren stellt eine besonders vielversprechende Synthesemethode innerhalb der Materialchemie dar. Single-Source-Precursoren sind Vorstufen für anorganische Materialien. Hierbei wird die Materialzusammensetzung bereits auf molekularer Ebene über das Verhältnis der einzelnen Elemente zueinander definiert. Im Gegensatz zu traditionellen Festphasenreaktionen ist hierbei ein hoher Massentransport gewährleistet, sodass auf hohe Reaktionstemperaturen verzichtet werden kann. Auf diese Weise ist es möglich Feststoffe zu synthetisieren, welche sich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes befinden; metastabile Zusammensetzungen oder Kristallstrukturen sind somit zugänglich.

Alkylzinkalkoxide mit Heterokubanstruktur des Typs  $[RZnOR']_4$  enthalten einen „ $Zn_4O_4$ “-Kern; sie repräsentieren Zinkoxid auf molekularer Ebene. Die organischen Gruppen werden über thermische Zersetzungsreaktionen oder durch Hydrolyse abgespalten; somit können ZnO-Materialien auf direktem Wege synthetisiert werden. Die hohe Reaktivität molekularer Precursoren ermöglicht es, die Materialsynthesen bei milden Bedingungen durchzuführen und direkten Einfluss auf Nukleations- und Wachstumsprozesse zu nehmen.<sup>[93]</sup> Auf diese Art und Weise können ZnO-Materialien mit metastabiler Kristallstruktur<sup>[94]</sup> oder verschiedensten Morphologien wie z.B. Aerogele,<sup>[95]</sup> poröse Filme,<sup>[96]</sup> anisotrope Nanopartikel<sup>[97]</sup> und Hohlkugeln<sup>[49b]</sup> dargestellt werden.

Auch für dotierte ZnO-Materialien existieren molekulare Precursoren mit Kubanstruktur. Diese enthalten neben Zink und Sauerstoff ein weiteres, metallisches Dotierungselement (Abb. 10).



**Abb. 10:** Schematische Darstellung zur Modifikation eines  $[\text{MeZnO-}i\text{-Pr}]_4$ -Heterokubans mit einem weiteren Metallatom: a) durch Substitution eines Zn-Atoms; b) über eine Zn-[M]-Bindung; c) über eine O-[M]-Bindung.<sup>[10]</sup>

Das bimetallische Kuban  $[\text{Me}_3\text{Zn}_3\text{K}(\text{thf})\text{O-}t\text{-Bu}_4]$  wird durch Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit Kalium-*tert*-Butanolat in THF dargestellt.<sup>[98]</sup> Hierbei befindet sich im Kubus ein Kalium anstelle eines Zink-Atoms (Abb. 10a). Durch Reaktion mit  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{NaBPh}_4$  kann das Kalium-Atom gegen Lithium oder Natrium ausgetauscht werden.<sup>[99]</sup> Diese Kubane werden durch Thermolyse in bimetallische ZnO-Materialien umgewandelt. Durch Reaktion von  $\text{Zn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  mit MeOH kann das Kuban  $[(\text{CO})_5\text{MnZnOMe}]_4$  synthetisiert werden, welches Zn-[M]-Bindungen enthält (Abb. 10b).<sup>[100]</sup> Diese Verbindung eignet sich als Single-Source-Precursor für  $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ -Materialien.<sup>[101]</sup> Heterokubane, welche O-[M]-Bindungen enthalten (Abb. 10c) erhält man über die Reaktion von  $\text{ZnMe}_2$  mit Metallhydroxiden wie z.B.  $\text{Me}_3\text{SnOH}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiOH}$ .<sup>[102]</sup> Aus Precursormischungen von  $[\text{MeZnOSnMe}_3]_4$  und  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  können dünne Filme aus Zinn dotierten ZnO-Materialien hergestellt werden, welche in Feldeffekttransistoren Anwendung finden.<sup>[102a]</sup>

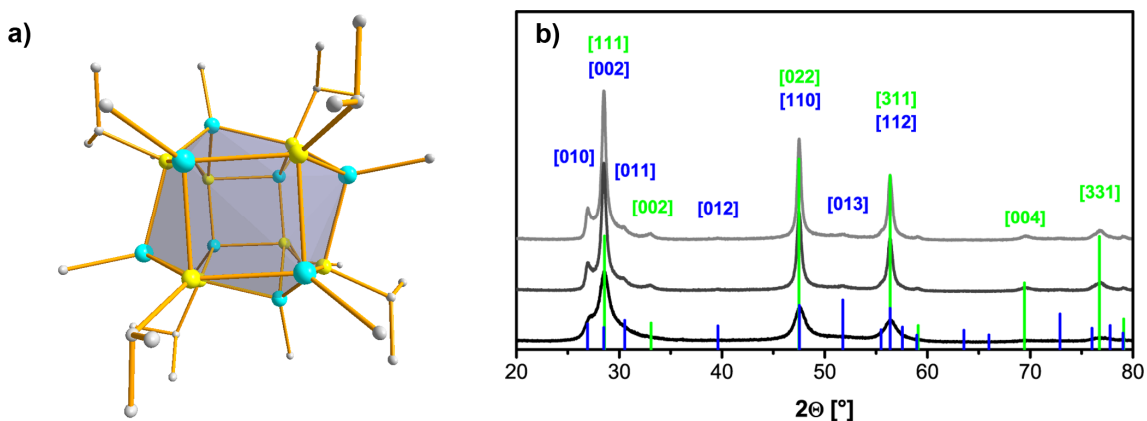
Auch komplex aufgebaute Precursoren werden für die Synthese von bimetallischem Zinkoxid verwendet. Das heterobimetallische Biskuban  $[\text{Me}_6\text{MgZn}_6(\text{OR})_8]$  ist ein Single-Source-Precursor für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Materialien.<sup>[103]</sup> Bei dieser Struktur sind zwei Kuben über ein Magnesiumatom eckenverknüpft. Es wird über eine Reaktion zwischen  $\text{MgMe}_2$ ,  $\text{ZnMe}_2$  und einem linearen Alkohol dargestellt.

Zusammenfassend kann berichtet werden, dass es in der Literatur bereits einige Beispiele für molekulare Precursoren für bimetallische ZnO-Materialien gibt. Jedoch existieren keine Beispiele für Single-Source-Precursoren, aus welchen Chalkogen- oder Halogen dotierte ZnO-Materialien dargestellt werden. Dies mag daran liegen, dass bei der thermischen Zersetzung potentieller Precursormoleküle flüchtige Gase entstehen könnten, welche das Dotierungselement enthalten und es somit deutlich schwieriger ist, ein ZnO-Material mit einem Nichtmetall anstelle eines Metalls zu dotieren. Dieses Beispiel veranschaulicht, dass das Forschungsgebiet der Precursorchemie noch lange

nicht erschöpft ist und weiterhin viele Möglichkeiten bestehen, neue Single-Source-Precursoren für dotierte ZnO-Materialien entwickeln zu können.

## 2.2 Vorarbeiten

Im Rahmen der Masterarbeit wurden erste Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von dotierten ZnO Materialien aus molekularen Precursoren erworben. Ein Teil der Arbeit handelt von der Darstellung schwefeldotierter ZnO Materialien aus metallorganischen Verbindungen. Diese  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien wurden aus speziellen Precursormischungen bestehend aus einem ZnO- und einem ZnS-Precursor synthetisiert. Als ZnO-Precursor wurde das Alkylzinkalkoxid  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  gewählt, da dieses aufgrund seines flüssigen Aggregatzustandes gleichzeitig die Rolle des Lösungsmittels für den ZnS-Precursor übernehmen konnte.

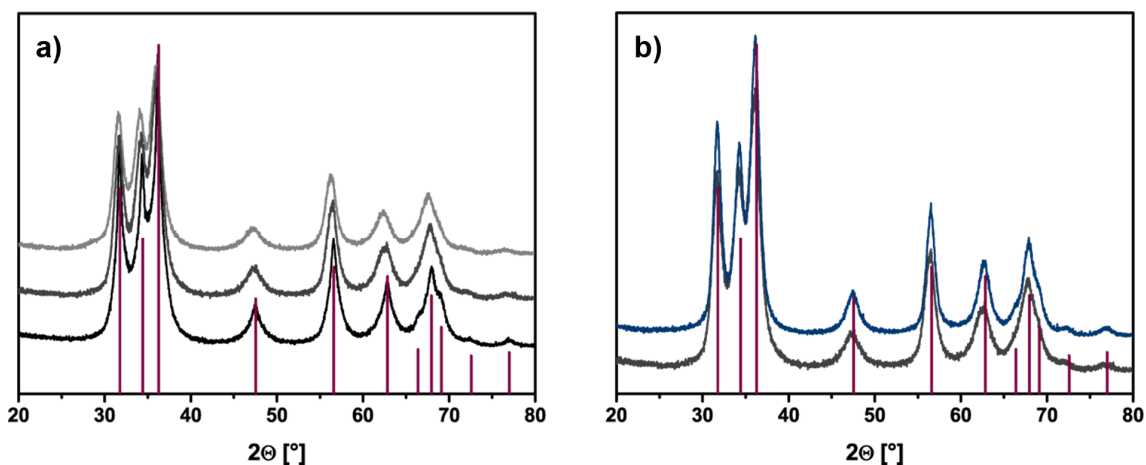


**Abb.11:** (a) Kristallstruktur von  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ ; (b) PXRD der thermischen Zersetzungsprodukte aus  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ :  $T = 250^\circ\text{C}$  (schwarz),  $450^\circ\text{C}$  (dunkelgrau),  $650^\circ\text{C}$  (grau); Pattern: ZnS-Wurtzit (blau, ICDD: 01-079-2204) und Sphalerit (grün, ICDD: 00-005-0566),  $[hkl]$ : Millersche Indizes der Netzebenen.

Die Verbindung  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  wurde als potentieller ZnS-Precursor synthetisiert (Abb.11a). Um zu überprüfen, ob diese tatsächlich ein geeigneter Precursor für ZnS-Materialien ist, wurde sie bei verschiedenen Temperaturen unter Inertgasatmosphäre zersetzt. Wie im Pulverröntgendiffraktogramm in Abb.11b zu erkennen ist, können alle Beugungsreflexe den ZnS-Modifikationen Sphalerit und Wurtzit zugeordnet werden, die Verbindung  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  ist somit ein Precursor für ZnS.

Bei der Synthese von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien wurde die Verbindung  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  in  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  gelöst; über das Mischungsverhältnis konnte die Schwefelkonzentration variiert werden. Durch thermisches Zersetzen der Precursormischung unter Inertgasatmosphäre wurden erfolgreich  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien hergestellt. Der Schwefelgehalt im Material entspricht der Menge, welche über das Precursormischungsverhältnis definiert wurde. Die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien liegen alle in

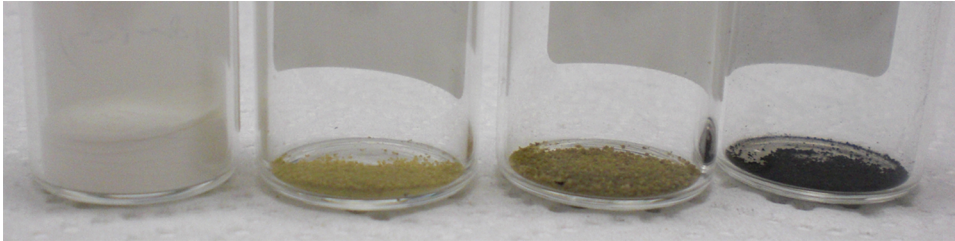
der hexagonalen Wurtzitphase vor (Abb. 12a). Eine separate ZnS-Phase existiert nicht, daher ist davon auszugehen, dass der Schwefel erfolgreich in das ZnO-Kristallgitter eingebaut wurde. Die Reflexe der dotierten Materialien sind zu kleineren  $2\Theta$  verschoben. Dies liegt daran, dass bei der Substitution von Sauerstoff durch Schwefel die Elementarzelle aufgeweitet wird, da Schwefel einen deutlich größeren Ionenradius hat. Die vergrößerten Netzebenenabstände äußern sich im Diffraktogramm in einer Reflexverschiebung zu kleineren  $2\Theta$  und sind ein Beweis für die erfolgreiche Sauerstoffsubstitution.



**Abb. 12:** (a) PXRD der Zersetzungsprodukte aus Precursormischungen mit  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ -Anteilen von 0% (schwarz), 2.5% (dunkelgrau) und 5.0% (grau); (b) PXRD des Zersetzungsproduktes aus der Precursormischung mit 2.5 mol%  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  vor und nach der Behandlung mit  $\text{O}_2$ . Pattern: ZnO-Referenz (ICDD: 01-070-8070).

Die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien wiesen jedoch erhebliche Verunreinigungen aufgrund von Kohlenstoffrückständen auf und waren daher schwarz. Durch nachträgliches Kalzinieren unter Sauerstoffatmosphäre konnten diese entfernt und Materialien mit einer hohen Reinheit gewonnen werden. Kristallinität und Materialzusammensetzung wurden dadurch nicht beeinflusst (Abb. 12b).

Durch isovalenzelektronische Substitution konnten die optischen Eigenschaften von ZnO-Materialien verändert werden. Erwartungsgemäß führte die Schwefeldotierung zu einer Rotverschiebung der Absorptionskante.



**Abb. 13: ZnO Materialien: von links: ZnO Standard,  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien aus Precursormischung mit 2.5 und 5 mol %  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ , rechts:  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien mit Kohlenstoffverunreinigungen.**

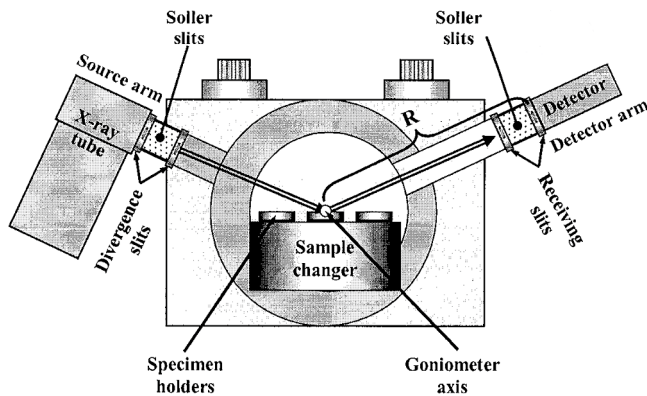
Die synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  Materialien weisen eine gelbe Farbe auf (Abb. 13) und sind somit in der Lage sichtbares Licht mit einer Wellenlänge  $> 380$  nm zu absorbieren, was auf eine erfolgreiche Verkleinerung der Bandlücke zurückzuführen ist.

## 2.3 Relevante analytische Methoden

### 2.3.1 Pulverröntgendiffraktometrie

Die Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD für „powder X-ray diffraction“) beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Sie ist eine gängige Methode, um Informationen über Kristallstruktur und Kristallinität von pulverförmigen Materialien zu erhalten.<sup>[104]</sup> Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen im selben Größenbereich wie übliche Atomgrößen und interatomare Abstände liegt, kommt es zu Beugungserscheinungen an den Kristalliten.

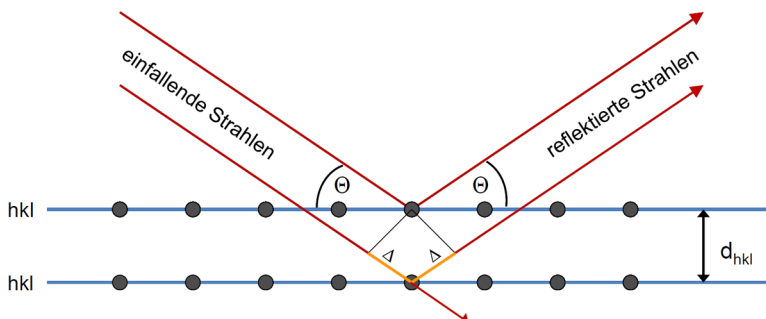
In der Pulverdiffraktometrie werden üblicherweise  $\text{Cu-K}_\alpha$  Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von  $1.54 \text{ \AA}$  eingesetzt; diese werden in einer Röntgenröhre erzeugt.<sup>[105]</sup> Die Elektronen werden an der Kathode emittiert und durch Hochspannung (30-60kV) auf die Cu-Anode beschleunigt. Hierbei werden Elektronen aus der kernnahen K-Schale herausgelöst. Die Löcher werden durch Elektronen der L- ( $\text{K}_\alpha$ ) oder M-Schale ( $\text{K}_\beta$ ) gefüllt. Es wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, welche die Röntgenröhre durch ein Berylliumfenster verlässt und auf die Probe geleitet wird. Nach Wechselwirkung mit dieser werden die gebeugten Röntgenstrahlen mit einem Detektor erfasst.



**Abb. 14: Schematische Darstellung eines Pulverdiffraktometers mit Bragg-Brentano Geometrie.**<sup>[105]</sup>

Bei einem klassischen Aufbau (Bragg-Brentano Geometrie) sind Röntgenquelle und Detektor an Armen befestigt, welche sich in gleichen Winkeln ( $\Theta$  bzw.  $2\Theta$ ) vertikal um die Probe im Goniometerzentrum bewegen (Abb. 14). Deshalb werden Punktdetektoren, wie z.B. Szintillationszähler verwendet, welche auf Photomultipliern basieren.

Bei der Pulverdiffraktometrie werden Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen von Atomen in Kristallen gestreut. Befindet sich ein solches Streuzentrum tiefer im Kristall, so muss der Strahl einen längeren Weg zurücklegen, um dorthin zu gelangen und die Wegstrecke ist länger, bis der Streustrahl den Kristall verlassen hat. Dies führt zu Gangunterschieden zwischen Strahlen, welche unterschiedlich tief in den Kristall eindringen. Der Gangunterschied ist sowohl vom Einstrahlungswinkel als auch von den Atomabständen untereinander abhängig. In einem kristallinen Festkörper besitzen die Atome eine feste, räumliche Anordnung in der Elementarzelle, welche sich periodisch im Kristall wiederholt. Dies kann bildlich durch ein Gitter mit verschiedenen Reflektionsebenen veranschaulicht werden (Abb. 15). Beträgt der Gangunterschied der Streustrahlen an den unterschiedlichen Reflektionsebenen bei einem bestimmten Winkel ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so kommt es zur positiven Interferenz.



**Abb. 15: Illustration der Bragg-Gleichung: Reflexion von Röntgenstrahlen am Gitter.**

Die winkelabhängige Beugung an kristallographischen Netzebenen kann deshalb mit Hilfe der Bragg-Gleichung beschrieben werden.<sup>[105]</sup>

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

**n = natürliche Zahl (0,1,2...)**  
 **$\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung**  
**d = Netzebenenabstand**  
 **$\Theta$  = Bragg-Winkel**  
 **$2\Delta$  = Gangunterschied**

Für alle anderen Winkel besitzen die Streustrahlen einen Gangunterschied, welcher nicht einem Vielfachen von  $\lambda$  entspricht; es tritt somit keine positive Interferenz auf. Da die Kristallite in einem Pulver unterschiedlich orientiert sind, liefert jede Gruppe von Netzebenen einen eigenen Kegel aus Beugungsstrahlen, jeweils mit einem eigenen Öffnungswinkel. Mit einem Detektor werden die Intensitäten bei verschiedenen Bragg-Winkeln gemessen und in einem Diffraktogramm dargestellt. Über die Bragg-Gleichung können die Netzebenenabstände direkt aus den Winkeln berechnet werden, bei welchen Reflexe auftreten. Die Lage der Reflexe gibt Auskunft darüber, in welchem Kristallsystem die Probe vorliegt, dies kann bei Verbindungen mit bekannten Strukturen durch Vergleich mit bereits existierenden Diffraktogrammen aus der Datenbank ICDD („International Centre for Diffraction Data“) ermittelt werden. Aus den Netzebenenabständen können außerdem die genauen Gitterkonstanten berechnet werden. Die Lage von Netzebenen im Kristallsystem wird über die Millerschen Indizes eindeutig festgelegt. Jedes Zahlentriplett (hkl) bezeichnet eine spezifische Netzebene. Bei einem hexagonalen Kristallsystem ist der Zusammenhang zwischen Millerschen Indizes, Netzebenenabstand und Gitterkonstanten über folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Bei einem hexagonalen Kristallsystem kann die Gitterkonstante c aus dem Netzebenenabstand des [002]-Reflexes über  $c = 2 \cdot d$ , die Gitterkonstante a aus dem Netzebenenabstand des [110]-Reflexes  $a = 2 \cdot d$  berechnet werden.

Mit abnehmender Kristallitgröße nimmt die Breite der Reflexe zu. Mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung ist es möglich, diese aus den Reflexhalbwertsbreiten zu berechnen.<sup>[106]</sup>

$$\tau_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}}$$

**$\tau$  = mittlere Kristallitgröße in Richtung hkl**  
**K = numerische Konstante, 0.93 bei sphärischen Kristalliten**  
 **$\beta_{hkl}$  = Halbwertsbreite des hkl-Reflexes [rad]**  
 **$\Theta_{hkl}$  = Winkel des hkl-Reflexmaximums [rad]**  
 **$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung**

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Diffraktogramme mit Computerprogrammen zu simulieren und daraus die Kristallitgrößen zu ermitteln. Mit dem Programm TOPAS wird die Peakform über Gauss- und Lorentzfunktionen angepasst. Der Simulationsalgorithmus basiert auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Kristallitgrößen werden aus den integralen Breiten der simulierten Reflexe berechnet.

### 2.3.2 Physisorption

Physisorptionstechniken liefern Informationen über Oberfläche und Porengrößenverteilung von porösen Materialien.<sup>[107]</sup> Hierbei wird das Volumen eines adsorbierten Gases in Abhängigkeit des relativen Drucks bei konstanter Temperatur in Form von Isothermen gemessen. Die Methode basiert auf physikalischen Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen und Probenoberfläche. Hierbei handelt es sich um Van-der-Waals-Kräfte, die Gasmoleküle werden an der Porenoberfläche physisorbiert. Diese Kräfte sind im Bereich des Übergangs von flüssiger zu gasförmiger Phase besonders groß. Physisorptionsmessungen werden daher standardmäßig mit Stickstoff bei dessen Siedetemperatur durchgeführt. In einem typischen Physisorptionsexperiment wird der relative Druck  $p/p_0$  schrittweise von 0 bis 1 erhöht und das adsorbierte Gasvolumen gemessen; die Isotherme lässt sich hierbei in drei Bereiche unterteilen. Bei niedrigem Druck bildet sich zunächst eine Monolage von Gasmolekülen an der Oberfläche aus. Dieser Bereich der Isotherme wird über die Langmuir-Beziehung mit folgender Formel beschrieben:

$$V_{ads} = \frac{V_m b P}{1 + b P}$$

**$V_{ads}$  = adsorbiertes Volumen**

**$V_m$  = Volumen des Gases bei Monolagenbedeckung**

**$P$  = Druck**

**$b$  = empirische Konstante**

Durch Umformen von Formel 4 und Auftragung nach  $P/V_{ads}$ , kann eine Geradengleichung erhalten werden.

$$\frac{P}{V_{ads}} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$$

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt lassen sich  $b$  und  $V_m$  ermitteln; die Langmuir-Oberfläche kann nach Formel 6 berechnet werden.

$$s = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0}$$

**$\sigma$  = Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls:  $16.2 \cdot 10^{20} \text{ m}^2$**   
 **$N_A$  = Avogadrokonstante**  
 **$V_0$  = molares Volumen**  
 **$m$  = Probenmasse**

An der Monolage können weitere Gasmoleküle adsorbieren. Die Ausbildung von Multilagenn wird nach der von Brunauer, Emmet und Teller benannten BET-Theorie durch die BET-Gleichung (Formel 7) beschrieben.

$$V_{ads} = \frac{V_m C P}{(P - P_0) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad \text{mit } C \propto e^{\frac{H_m - H_c}{RT}}$$

**$H_m$  = Adsorptionsenthalpie der Monolage**  
 **$H_c$  = Kondensationsenthalpie**

Nach Auftragung von  $P/[V_{ads}(P_0 - P)]$  gegen  $P/P_0$  erhält man aus Formel 7 wieder eine Gerade. Die Gleichung kann weiterhin unter der Annahme vereinfacht werden, dass der Achsenabschnitt ungefähr bei  $P/[V_{ads}(P_0 - P)] = 0$  liegt und  $C \gg 1$  ist, sodass  $C - 1 \approx C$  gilt. Es wird folgende Formel erhalten:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \approx \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Aus dieser Gleichung kann  $V_m$  ermittelt werden, mit Hilfe von Formel 6 lässt sich daraus die BET-Oberfläche  $s$  berechnen.

Bei weiterer Druckerhöhung füllen sich die Poren vollständig mit dem Adsorbens. Hierbei steigt das adsorbierte Gasvolumen in der Isotherme durch die Kondensation sprunghaft an. Dieser Prozess kann durch die Kelvin-Gleichung beschrieben werden:

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2\gamma V_0 \cos\theta}{RT r_m}$$

**$\gamma$  = Oberflächenspannung des Adsorbens**  
 **$\theta$  = Kontaktwinkel für Poren ( $\theta < 90^\circ$ )**  
 **$r_m$  = Kelvinradius**

Der Sättigungsdampfdruck hängt von der Krümmung der Oberfläche ab. An konkaven Flächen wie z.B. Porenwänden ist dieser erniedrigt. Somit kondensiert das Gas schon bei geringem Druck. Kleine Poren verfügen über eine größere Krümmung und werden daher bei niedrigerem Druck als große Poren befüllt. Daher kann aus dem adsorbierten Gasvolumen bei entsprechendem Druck auf den Porenradius geschlossen werden. Unter der Annahme, dass in porösen Materialien zylinderförmige Poren vorliegen, wird der Kelvinradius durch die Krümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  beschrieben.

$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Durch die Adsorption von mehrlagigen Schichten auf der Porenoberfläche ist der vorhandene Durchmesser kleiner als der eigentliche Porendurchmesser. Daher wird der Korrekturparameter  $t$  eingeführt, um den Kelvinradius anzupassen:

$$t = 0.43 \left( \frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ nm}$$

Bei leeren, zylindrischen Poren ist  $r_2 = \infty$ , weshalb der Kelvinradius nur von  $r_1$ , also dem eigentlichen Kelvinradius  $r$  abhängt. Wenn für Stickstoff als Adsorbens der Kontakwinkel  $\Theta = 0$  angenommen wird und somit  $\cos(\Theta) = 1$  gilt, lässt sich die Kelvin-Gleichung folgendermaßen umformen:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\gamma V_0}{RT(r - T)}$$

Bei der Desorption ist die Pore am Anfang vollständig gefüllt, daher gilt nicht  $r_2 = \infty$ , sondern  $r_1 = r_2$ . Die Kelvin-Gleichung wird für die Desorption somit folgendermaßen beschrieben:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_0}{RT(r - T)}$$

Da sich für die Adsorption und die Desorption zwei unterschiedliche, druckabhängige Gleichungen ergeben, tritt eine Hysterese auf. Die beiden Formeln beziehen sich jedoch nur auf ein ideales Material mit monodispersen, zylinderförmigen Poren. Bei einem realen Material ist der Unterschied zwischen Adsorption und Desorption daher geringer. Dennoch können aus Lage und Form der Hysterese Informationen über Porengröße und -geometrie erhalten werden. Mit der BJH-Methode ist es möglich Porengrößenverteilungen auf Grundlage der Kelvingleichung zu berechnen.<sup>[108]</sup>

Entsprechend dem vorliegenden Porensystem können die Physisorptionsisothermen verschiedenen IUPAC klassifizierten Isothermen zugeordnet werden (Abb. 16). Die am häufigsten vorkommenden Isothermen sind solche vom Typ I, II oder IV. Typ-I Isotherme sind charakteristisch für mikroporöse Materialien; die Gasadsorption findet bei niedrigem Druck statt. Bei Typ II-Isothermen handelt es sich um unporöse oder makroporöse Materialien. Bei niedrigem Druck wird eine Monolage adsorbiert, mit steigendem Druck kommt es zur Multilagenadsorption.

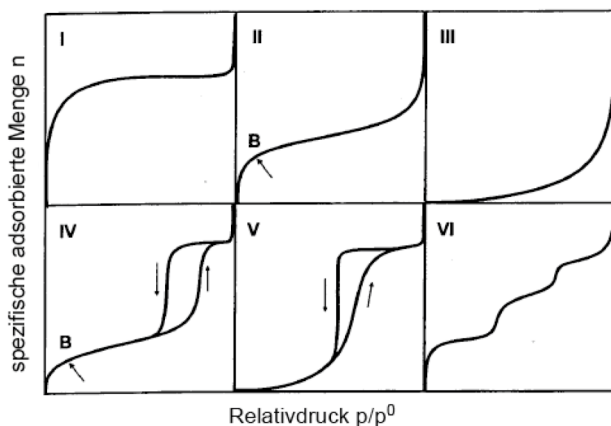


Abb. 16: Physisorptionsisothermen nach IUPAC-Klassifikation.<sup>[107b]</sup>

Typ-IV-Isothermen sind charakteristisch für mesoporöse Materialien. Im niedrigen Druckbereich ähneln sie Typ-I-Isothermen. Im mittleren Druckbereich steigt das adsorbierte Gasvolumen aufgrund der Kapillarkondensation stark an; die Isothermen zeigen eine charakteristische Hysterese.

### 2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht eine Abbildung von nanoskaligen Objekten mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Die Elektronen werden hierbei mit einer Spannung von 120-200 kV in Richtung Anode beschleunigt und auf eine Probe fokussiert. Ein Bild ergibt sich durch Streuung und Absorption der Elektronen beim Durchdringen der Probe. Die elastisch gestreuten Elektronen werden zur Bilderzeugung genutzt.<sup>[109]</sup> Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht es, hochauflösende Bilder von kleinen Objekten, wie z.B. Nanopartikeln, zu erhalten. Der kleinste Bildabstand, welcher von Mikroskopen aufgelöst werden kann, ist über folgende Gleichung definiert:

$$\delta = \frac{0.6 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin\beta}$$

$\lambda$  = Wellenlänge

$\mu$  = Brechungsindex des Mediums

$\beta$  = halber objektseitiger Öffnungswinkel

$\mu \sin\beta$  = numerische Apertur

Nach der de-Broglie-Gleichung  $\lambda = h/p$  mit  $p = m_0v$  kann jedem Teilchen, also auch einem Elektron, eine Wellenlänge zugeordnet werden. Die Wellenlänge eines Elektrons wird durch dessen kinetische Energie bestimmt und hängt somit indirekt von der Beschleunigungsspannung des Elektronenmikroskops ab:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{1/2}}$$

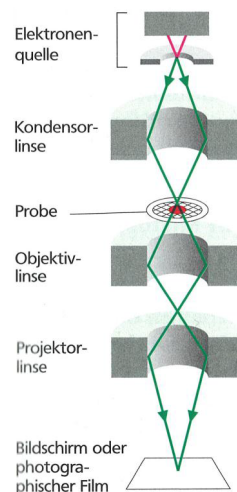
**h = Planck'sches Wirkungsquantum**

**m<sub>0</sub> = Elektronenmasse**

**e = Elementarladung (1.602·10<sup>-19</sup> C)**

**V = Beschleunigungsspannung**

Mit hochauflösenden Elektronenmikroskopen (HR-TEM), welche über Beschleunigungsspannungen von 200-400 kV verfügen, ist somit eine atomare Auflösung möglich. Ein typisches Transmissionselektronenmikroskop besteht aus drei Komponenten: einer Beleuchtungsanlage, den Objektivlinsen und einem Abbildungssystem.

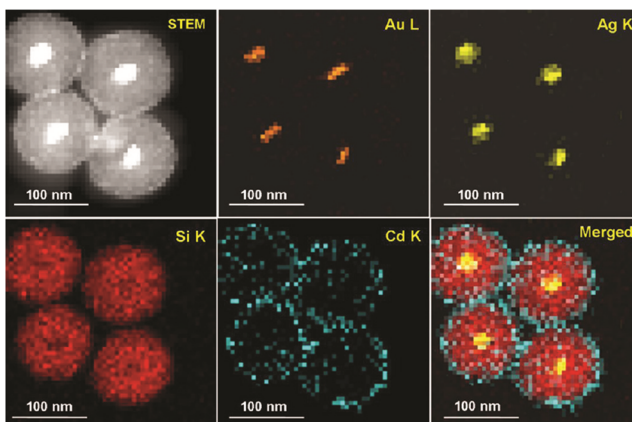


**Abb. 17: Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.**<sup>[110]</sup>

Die Beleuchtungsanlage beinhaltet Kathode und Kondensorlinsen. Durch Anlegen einer Spannung an der Kathode werden Elektronen erzeugt und Richtung Anode beschleunigt. In der Kondensorlinse wird der Strahl gebündelt und auf die Probe fokussiert. Die Objektivlinsen bilden das Herzstück des Transmissionselektronenmikroskops; hier findet die Bilderstellung statt. Im Abbildungssystem werden diese Bilder durch Linsen vergrößert und auf eine CCD-Kamera fokussiert.

Moderne Mikroskope können auch über einen STEM-Modus („scanning transmission electron microscope“) verfügen. Hierbei wird die Probe mit einem sehr schmalen Elektronenstrahl  $\ll 5$  nm „abgerastert“. Die Elektronen können in unterschiedlichen Winkeln gestreut werden. BF-Detektoren („bright-field“) erfassen Elektronen, welche gar nicht oder nur in sehr schmalen Winkeln gestreut werden. HAADF-Detektoren („high-angle annular dark field“) registrieren hingegen Elektronen, welche in größeren Winkeln gestreut werden. Dies ermöglicht auch die Unterscheidung von chemischen Elementen, da Streuwinkel und Intensität von der Ordnungszahl abhängen.

Auch andere Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Material können für die Probenanalyse genutzt werden. Mit Hilfe von EDX-Detektoren wird die emittierte Röntgenstrahlung genutzt, um Informationen über die Probenzusammensetzung zu erhalten. Durch Wechselwirkung mit einfallenden, hochenergetischen Elektronen können Elektronen aus der inneren K-Schale des Atoms herausgeworfen werden. Dieses Loch wird durch Elektronen der L-Schale gefüllt; die Energiedifferenz wird durch Röntgenstrahlen emittiert. Da die Energie der Strahlung elementspezifisch ist, kann die Probenzusammensetzung ermittelt werden. EDX-Messungen werden üblicherweise im STEM-Modus durchgeführt. Indem jedem Element eine andere Farbe zugeordnet wird, kann die Elementverteilung im sogenannten „elemental mapping“ orts aufgelöst dargestellt und bildlich veranschaulicht werden (Abb. 18).



**Abb. 18: Beispiel für STEM-EDX elemental mapping an Hybridnanopartikeln.<sup>[111]</sup>**

Über EDX-Messungen können flächenbegrenzte Bereiche („area analysis“), punktförmige Stellen („point analysis“) oder kurze Strecken („linescans“) an Proben bezüglich ihrer Zusammensetzung ortsselektiv analysiert werden.

Ähnlich wie bei der Röntgenbeugung werden auch Elektronen an Kristallebenen gestreut. Die Elektronenbeugung (ED für „electron diffraction“) ist heutzutage ein wesentlicher Bestandteil der Transmissionselektronenmikroskopie und ermöglicht es, die Kristallstruktur von kleinen Partikeln zu ermitteln.<sup>[109]</sup> Genauso wie in der Pulverdiffraktometrie (Kapitel 2.3.1) kann die Elektronenbeugung an Netzebenen mit Hilfe der Bragg-Gleichung beschrieben werden. Die Elektronenbeugung ist eine sehr lokale Methode, daher können nur einzelne Partikel analysiert werden. Ein großer Vorteil besteht darin, dass die Elektronenbeugung auch bei hohen Vergrößerungen angewendet werden kann. Somit ist es möglich, diese an sehr kleinen Ausschnitten, wie z.B. lokalen Kristalldomänen oder einem einzelnen Nanopartikel, durchzuführen.

### 2.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM für „scanning electron microscopy“) ist eine elektronenmikroskopische Methode, um Bilder von Oberflächen und Partikeln mit hoher Schärfentiefe aufnehmen zu können. Hierbei wird ein Elektronenstrahl mit 15-30 kV auf die Probe fokussiert und rückgestreute oder sekundäre Elektronen detektiert.<sup>[112]</sup> Der Elektronenstrahl rastert die Probe Punkt für Punkt ab. Aus der jeweiligen Signalstärke wird ein Bild erzeugt. Durch Detektion der Sekundärelektronen ist es möglich, die Topografie der Probe zu erfassen. An Kanten von Partikeln entstehen mehr Sekundärelektronen als an Flächen, welche senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert sind. Die Sekundärelektronen werden von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst. Über den Intensitätsunterschied kann die Topographie abgebildet werden. Auch rückgestreute Elektronen können zur Bilderzeugung genutzt werden. Hierbei hängt die Intensität des Signals von der Ordnungszahl ab, da schwere Elemente für eine stärkere Rückstreuung verantwortlich sind als leichte. Nicht-leitfähige Proben müssen mit einer leitfähigen Schicht wie z.B. Gold bedampft werden, um zu verhindern, dass sich die Proben aufladen und Messartefakte entstehen.

Genauso wie in der Transmissionselektronenmikroskopie entstehen auch in der Rasterelektronenmikroskopie elementspezifische Röntgenstrahlen durch Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe, welche über EDX-Detektoren erfasst und zur Elementaranalyse genutzt werden können.

### 2.3.5 UV/Vis-Spektroskopie

Mit der UV/Vis-Spektroskopie können elektronische Übergänge durch Absorption elektromagnetischer Strahlung beobachtet werden. Die Energien von Strahlung im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Spektralbereich liegen im selben Größenbereich wie der Energieabstand zwischen den höchsten besetzten Orbitalen (HOMO) und den niedrigsten unbesetzten Orbitalen (LUMO) vieler Substanzen.<sup>[113]</sup> Bei Halbleitern entspricht dieser Übergang der Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband. Ist die Energie der elektromagnetischen Strahlung kleiner als die Bandlücke, so finden keine Übergänge statt, es wird keine Strahlung absorbiert. Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um die Bandlücke von Halbleitern aus den Absorptionsspektren zu bestimmen. Da pulverförmige Materialien einen großen Lichtanteil reflektieren, werden UV/Vis-Messungen an Festkörpern üblicherweise in Reflexion statt in Absorption durchgeführt. Hierbei wird das Licht horizontal auf die Probe geleitet und das diffus reflektierte Licht durch zwei halbkugelförmige Spiegel in einer Ulbrichtkugel gesammelt und auf den Detektor projiziert. Die Kubelka-Munk Beziehung stellt einen Zusammenhang zwischen Absorption und diffuser Reflexion dar, welcher über folgende Gleichung gegeben ist<sup>[114]</sup>:

$$F = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

**F = Kubelka-Munk-Faktor**

**K = Absorptionskoeffizient**

**S = Streukoeffizient**

**R<sub>∞</sub> = Relatives Reflexionsvermögen**

Um die Größe der optischen Bandlücke bestimmen zu können, wird  $F^\alpha$  ( $\alpha = 1/2$  für ZnO) gegen die Energie der Strahlung (in eV) aufgetragen. Es wird der lineare Teil der Messkurve bei  $y \approx 0$  extrapoliert. Der Schnittpunkt mit der Wendetangente liefert die Bandlücke in eV.

### 3 Motivation und Zielsetzung

Die Dotierung ist ein wichtiges Hilfsmittel, um die Funktionalität von Halbleitermaterialien zu erhöhen. In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel von Zinkoxid untersucht werden, wie dotierte ZnO-Materialien aus molekularen Precursoren dargestellt werden können und welchen Einfluss kontrollierte Dotierung auf verschiedene Materialeigenschaften hat. Dieses Wissen soll gezielt eingesetzt werden, um funktionale Materialien für bestimmte Anwendungen zu entwickeln. Die Verwendung molekularer Single-Source-Precursoren hat sich bei der Synthese verschiedenster ZnO-Materialien als besonders wertvoll erwiesen. Die hohe Reaktivität molekularer Precursoren bringt den Vorteil, dass Materialsynthesen bei kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden können und es somit möglich ist, direkten Einfluss auf Nukleations- und Wachstumsprozesse zu nehmen.<sup>[93]</sup> Auch bei der Synthese dotierter bzw. ternärer Metalloxide erweisen sich molekulare Single-Source-Precursoren als besonders geeignet. Aufgrund der milden Bedingungen bei der Materialsynthese sind Zusammensetzungen zugänglich, welche über thermodynamisch kontrollierte Prozesse nicht realisierbar sind.<sup>[115]</sup> Bei Single-Source-Precursoren ist die spätere Materialzusammensetzung bereits auf molekularer Ebene festgelegt. Um dennoch dotierte Materialien über einen breiten Zusammensetzungsbereich flexibel herstellen zu können, müssen neue Syntheserouten etabliert werden. Dies beinhaltet neben der Synthese neuartiger Single-Source-Precursoren auch die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von molekularen Verbindungen in Precursormischungen. Die Precursorchemie stellt innerhalb der Materialwissenschaften ein passendes Forschungsgebiet dar, um basierend auf molekularen Verbindungen neue Synthesestrategien für funktionale Materialien zu eröffnen.

Die Kontrolle über die Materialzusammensetzung spielt bei der Synthese ternärer Verbindungen eine entscheidende Rolle. Im Rahmen der Masterarbeit wurde am Beispiel von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  gezeigt, dass dotierte bzw. ternäre Materialien auch aus molekularen Precursormischungen hergestellt werden können. Hierfür wurde die Verbindung  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  als ZnO- und die Verbindung  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  als ZnS-Precursor eingesetzt. Darauf basierend soll in der Doktorarbeit eine Konzentrationsreihe an  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien dargestellt werden, um die Eigenschaften systematisch in Abhängigkeit von der Zusammensetzung analysieren zu können. Hierbei soll untersucht werden, ob die Materialzusammensetzung über die Precursormischungen eingestellt werden kann und wie der Schwefel in das Kristallgitter eingebaut wird. Unter dem Begriff „Bandgap-Engineering“ soll demonstriert werden, wie über dieses Verfahren die optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung gezielt variiert werden können. Des Weiteren soll veranschaulicht werden, dass solch anorganische Materialien, welche Licht im kompletten UV-Bereich absorbieren, auch

potentielle Verwendung im Sonnenschutz finden können. Da jedoch nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Nanostruktur von großer Bedeutung für solch eine Anwendung ist, müssen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien mit einer einheitlichen, definierten Morphologie zugänglich gemacht werden. Hierfür soll eine Methode entwickelt werden, welche die Synthese isolierter Partikel mit sphärischer Morphologie ermöglicht.

Für Anwendungen in der Katalyse ist nicht nur die Materialzusammensetzung und die Morphologie entscheidend, sondern auch die Strukturierung auf Nanoebene und die Größe der Materialoberfläche. Daher sollen im zweiten Kapitel die Konzepte der Materialzusammensetzung über Dotierung und die Variation der inneren Oberfläche über Nanostrukturierung zusammengebracht werden. Zu diesem Zweck soll zunächst eine Synthese für sphärische, nanostrukturierte ZnO-Materialien aus molekularen Precursoren über einen Aerosol-Spray-Prozess etabliert werden. Diese Technik soll mit den im vorherigen Kapitel gesammelten Kenntnissen auf dem Gebiet der Materialzusammensetzung kombiniert werden, um poröse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien herzustellen. Hierbei soll auch auf den Einfluss des Dotierungselements auf den Kristallisationsprozess eingegangen und ermittelt werden, welche Rolle dieser bei der Erzeugung poröser Strukturen spielt. Anschließend soll untersucht werden, ob sich poröse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien für Anwendungen im Umweltbereich wie der photokatalytischen Zersetzung organischer Schadstoffmoleküle oder der Adsorption von Schwermetallionen aus Abwässern eignen. Auch abseits schwefeldotierter Materialien besteht ein großer Bedarf an funktionalen, porösen Systemen. Daher soll ermittelt werden, ob die Synthesestrategie auch auf die Darstellung anderweitig dotierter, poröser Systeme übertragen werden kann. Dies soll am Beispiel nanostrukturierter  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Materialien gezeigt werden. Hierbei soll untersucht werden, ob durch eine gezielte Aluminium-Dotierung die thermische Stabilität von Nanostrukturen erhöht werden kann. Dies ist besonders für Anwendungen von großer Bedeutung, welche bei hohen Temperaturen stattfinden, da unerwünschte Sinterprozesse zu einem Verlust der Morphologie und katalytisch aktiver Oberflächen führen. Poröse, dotierte ZnO-Nanopartikel sind ideale Ausgangsmaterialien für eine weitere Steigerung der Komplexität hinsichtlich der Materialzusammensetzung. Halbleiter/Metall-Nanokomposite verfügen über interessante, synergistische Effekte an der Grenzfläche. Über Adsorption von Kupferionen in das Porensystem soll ein  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$ -Nanokomposit erzeugt werden und in der heterogen katalysierten Methanolsynthese getestet werden.

Mit Hilfe molekularer Precursoren können Materialien hergestellt werden, welche auf anderem Wege oft nicht zugänglich sind. Chlor und Iod haltige ZnO-Materialien sind potentielle ITO-Ersatzmaterialien, jedoch gestaltet sich eine kontrollierte Dotierung aufgrund der großen Ionenradien von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{I}^-$  schwierig. Hierbei stellt die Precursormethode eine alternative Synthesestrategie dar. Bis heute existieren für solche Zwecke keine geeigneten Verbindungen, daher sollen zunächst halogenhaltige Single-

Source-Precursoren synthetisiert werden, welche in dotierte ZnO-Materialien überführt werden können. Bereits auf molekularer Ebene müssen Zn-Hal-Bindungen geknüpft werden, um die Wahrscheinlichkeit für den Einbau der Halogenide in die ZnO-Matrix zu erhöhen. Ausgehend von den erhaltenen Verbindungen soll ermittelt werden, welche maximalen Dotierungskonzentrationen über die Precursormethode zugänglich sind. Basierend auf diesem Wissen sollen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt werden, um den Einfluss der Dotierung auf verschiedene Materialeigenschaften systematisch untersuchen zu können. Hierbei soll insbesondere der Einfluss der Chlor-Dotierung auf die elektronischen Eigenschaften pulverförmiger ZnO-Materialien mit modernen, analytischen Methoden untersucht werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 „Bandgap-Engineering“ am Beispiel Schwefel dotierter ZnO-Materialien

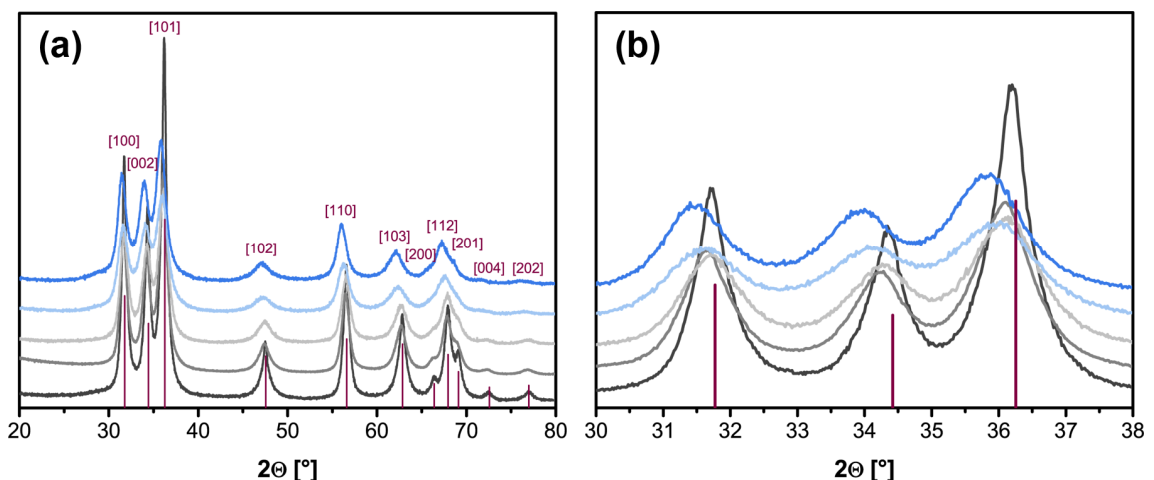
Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, kann durch isovalenzelektronische Dotierung die optische Bandlücke von ZnO-Materialien gezielt variiert werden. Eine Dotierung mit Schwefel führt zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke, dadurch vergrößert sich der spektrale Bereich an Licht, welcher von den Materialien absorbiert werden kann.

Halbleitermaterialien wie Zinkoxid und Titandioxid werden aufgrund ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit in Sonnenschutzmitteln eingesetzt. Beide Materialien decken aufgrund ihrer günstigen Absorptionseigenschaften ( $E_{\text{gap ZnO}} \approx 3.3 \text{ eV}$ ,<sup>[4]</sup>  $E_{\text{gap TiO}_2} \approx 3.2 \text{ eV}$ <sup>[116]</sup>) den gesamten UV-B Bereich (280-315 nm) ab. Um vollständigen Schutz im UV-A Bereich (315-400 nm) gewährleisten zu können, werden der Sonnencreme organische Farbstoffmoleküle zugesetzt. Dies ist jedoch nicht ohne Risiken, da solche Moleküle nicht über lange Zeiträume photostabil sind oder durch die anorganische Komponente photokatalytisch zersetzt werden. Solche Abbauprodukte können zu Hautirritationen führen und sind potentiell karzinogen.<sup>[117]</sup> Naturkosmetik-Hersteller verzichten daher auf solche chemischen Zusätze und verwenden nur mineralische Pigmente wie  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  als Absorber. Da jedoch nach den EU-Empfehlungen von 2006 mit steigendem Lichtschutzfaktor auch der UV-A Schutz vergrößert werden soll, können Naturkosmetik-Hersteller keine Sonnenschutzpräparate mit hohen Lichtschutzfaktoren anbieten. Es besteht also ein großes Interesse daran, anorganische Pigmente mit verbesserten Absorptionseigenschaften im langwelligen UV-Bereich zu entwickeln. Das System  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  stellt hierfür eine geeignete Lösung dar. Durch die Dotierung mit Schwefel kann die Bandlücke von  $\text{ZnO}$  gezielt verkleinert werden. Ein weiterer Vorteil ist die toxikologische Unbedenklichkeit solcher Materialien.

Im Rahmen der Masterarbeit wurden erste Erkenntnisse auf dem Gebiet der Schwefel dotierten  $\text{ZnO}$ -Materialien gewonnen. Diese  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien wurden aus speziellen, molekularen Precursoren hergestellt. Im Rahmen der Doktorarbeit sollen die optischen und physikalischen Eigenschaften des Systems  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  näher untersucht werden. Damit die Materialien im Sonnenschutz angewendet werden können, müssen diese eine definierte Morphologie aufweisen, um eine Dispersion in einem flüssigen Medium wie z.B. in einer Creme zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke sollen sphärische, isolierte  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel hergestellt und kolloidal stabilisiert werden.

### 4.1.1 ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>- Materialien mit definierter Zusammensetzung - Veränderung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, werden ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien aus molekularen Precursormischungen, bestehend aus dem ZnO-Precursor [MeZnOEtOMe]<sub>4</sub> und dem ZnS-Precursor [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub>, synthetisiert. Um den Einfluss der Dotierung auf die Materialeigenschaften genauer zu untersuchen können, wurden zunächst Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Zu diesem Zweck wurde der Anteil des ZnS-Precursors [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub> in der Precursormischung gezielt variiert. Es wurden Mischungen mit 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 und 10 mol% [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub> synthetisiert und durch thermisches Zersetzen bei 450 °C im Rohröfen unter Inertgasatmosphäre in das entsprechende ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien umgewandelt. Da die Materialien große Mengen an Kohlenstoffverunreinigungen enthalten, wurden diese für 24 Stunden bei 350 °C unter einem O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gasmisch (,dry air“) kalziniert. Um Informationen über Kristallstruktur und Kristallinität zu ermitteln, wurden die Materialien mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Wie in Abb. 19 zu sehen ist, liegen alle Materialien in der für ZnO typischen Wurtzitkristallstruktur vor.



**Abb. 19:** (a) PXRD von den Zersetzungsprodukten aus Precursormischungen mit [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub> Anteilen von 0.5% (dunkelgrau), 1.0% (grau) und 2.5% (hellgrau), 5.0% (hellblau), 10.0 % (blau); (b) Ausschnitt von  $2\Theta = 30\text{-}38^\circ$ . Pattern: ZnO-Referenz (ICDD: 01-070-8070).

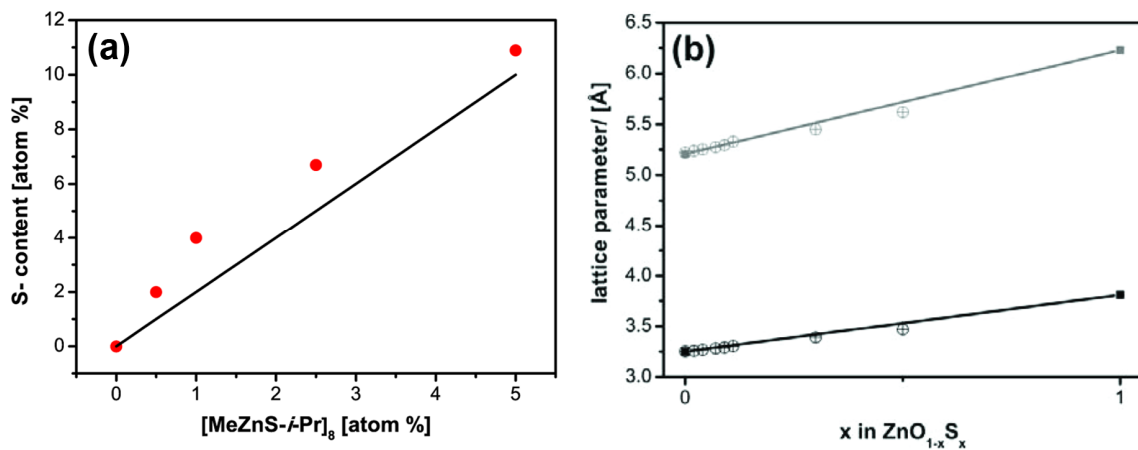
Lediglich bei der 10% Probe liegt ein kleiner Anteil ZnS-Phase vor, was an der Schulter bei  $2\Theta \approx 28^\circ$  zu erkennen ist. Bei einer eingesetzten Precursormenge von  $< 10\%$  werden reine, einphasige Materialien in der Wurtzitmodifikation erhalten. Wie in Abb. 19b zu erkennen ist, sind alle Reflexe der ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien im Vergleich zur ZnO-Referenz zu kleineren  $2\Theta$  verschoben. Dies ist auf eine erfolgreiche Sauerstoffsubstitution im

Kristallgitter zurückzuführen. Nehmen die größeren Schwefelionen  $S^{2-}$  ( $r = 184$  pm) den Platz der kleineren Sauerstoffionen  $O^{2-}$  ( $r = 140$  pm) im Kristallgitter ein, so kommt es zu einer Aufweitung der Netzebenenabstände, welche sich in einer Reflexverschiebung im Pulverdiffraktogramm äußert.

**Tabelle 1: Relative Precursormenge an  $[MeZnS-i-Pr]_8$  im Vergleich zur theoretisch erwarteten und der über EDX ermittelten Materialzusammensetzung, sowie der aus den PXRD-Daten ermittelten Kristallitgröße.**

<i>relative Precursormenge</i> $[MeZnS-i-Pr]_8$ [mol%]	$ZnO_{1-x}S_x$ (theoretisch)	$ZnO_{1-x}S_x$ (EDX)	<i>Kristallitgröße</i> $D_{cryst [110]}$ [nm]
0	$ZnO_{1.00}S_{0.00}$	$ZnO_{1.00}S_{0.00}$	15.2
0.5	$ZnO_{0.99}S_{0.01}$	$ZnO_{0.98}S_{0.02}$	10.4
1.0	$ZnO_{0.98}S_{0.02}$	$ZnO_{0.96}S_{0.04}$	7.8
2.5	$ZnO_{0.95}S_{0.05}$	$ZnO_{0.933}S_{0.067}$	6.7
5.0	$ZnO_{0.90}S_{0.10}$	$ZnO_{0.891}S_{0.109}$	5.0

Die Zusammensetzung der Materialien wurde mittels EDX ermittelt (Tabelle 1, Spalte 3). Mit zunehmendem Precursoranteil an  $[MeZnS-i-Pr]_8$  nimmt auch der Schwefelanteil im Material zu.



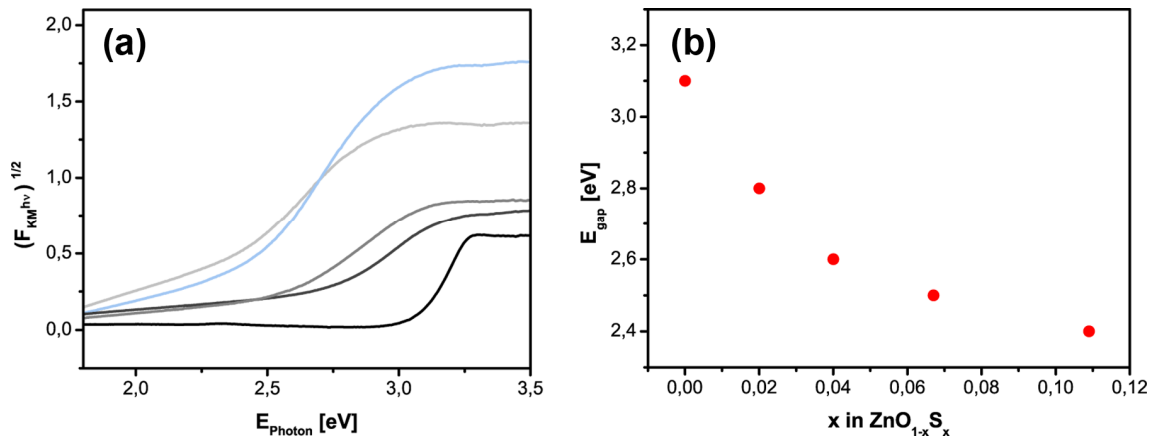
**Abb. 20: (a) experimentell ermittelte Schwefelkonzentration in Abhängigkeit von der eingesetzten Precursormenge (rot) und theoretisch erwartete Materialzusammensetzung (schwarz); (b) Größe der Gitterkonstanten  $a$  (schwarz) und  $c$  (grau) in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung; Symbol: experimentelle Daten, Gerade: theoretisch erwartete Werte, welche sich aufgrund der Zusammensetzung aus der Vegard'schen Regel ergeben.<sup>[73]</sup>**

In Abb. 20a ist die eingesetzte Precursormenge gegen die Materialzusammensetzung aufgetragen. Der in den Materialien enthaltene Schwefelgehalt stimmt weitestgehend mit dem über die Precursormenge eingestellten, theoretischen Wert überein. Somit ist die

Synthesroute über die Verwendung molekularer Precursormischungen hervorragend geeignet, um Materialien mit definierter Zusammensetzung herzustellen. Kleine Abweichungen lassen sich durch Wägeungenauigkeiten oder Sublimation des flüchtigen ZnO-Precursors während des Zersetzungsprozesses erklären. Aus den Reflexlagen im Pulverdiffraktogramm können die Netzebenenabstände  $d$  über die Bragg-Gleichung ermittelt werden (Kapitel 2.3.1). Aus der [110]-Netzebene lässt sich die Gitterkonstante  $a$  über die Beziehung  $a = 2 \cdot d_{[110]}$  berechnen. Die Gitterkonstante  $c$  ergibt sich auch aus  $c = 2 \cdot d_{[002]}$ . In Abb. 20b sind die beiden Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung aufgetragen. Erwartungsgemäß wird die Elementarzelle mit zunehmendem Schwefelgehalt größer. Die experimentell ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Vergard'schen Regel.<sup>[73]</sup> Diese besagt, dass es in festen Lösungen einen linearen Zusammenhang zwischen der Größe der Gitterkonstanten und der Materialzusammensetzung gibt. Aus den literaturbekannten Gitterkonstanten von ZnO und ZnS lassen sich diese für jede beliebige Materialzusammensetzung  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0 < x < 1$ ) theoretisch ermitteln.

Bei genauerer Betrachtung des Pulverdiffraktogramms in Abb. 19 ist zu erkennen, dass die Beugungsreflexe mit zunehmendem Schwefelgehalt breiter werden, die Kristallinität nimmt also ab. Die Kristallitgrößen wurden mit dem Programm TOPAS aus der integralen Breite des [110]-Reflexes ermittelt (Tabelle 1). Mit zunehmendem Dotierungsgrad nimmt die Kristallinität deutlich ab. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur beobachtet.<sup>[57, 118]</sup> Man geht davon aus, dass die Dotierungselemente Verzerrungen im Kristallgitter verursachen und somit das Kristallwachstum hindern.

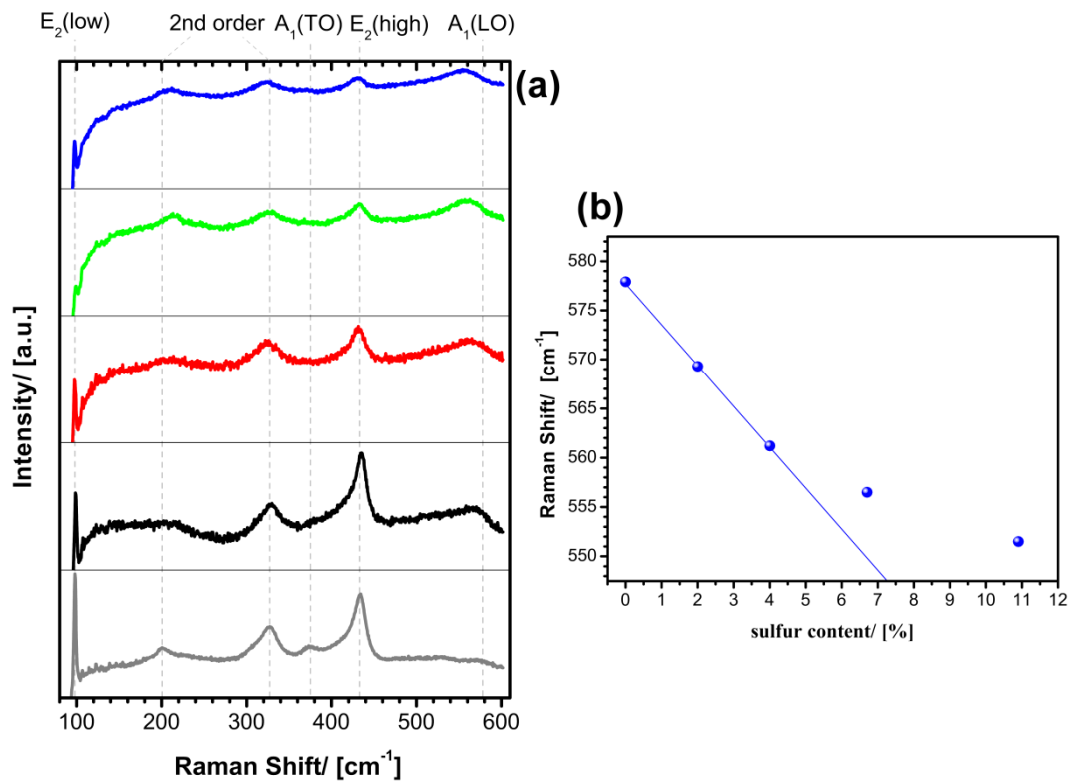
Um die Auswirkungen der Schwefeldotierung auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden UV/Vis Messungen in diffuser Reflexion durchgeführt (Abb. 21a). Es ist zu sehen, dass die Bandkanten der dotierten Materialien im Vergleich zur ZnO-Referenz deutlich in den langwelligen Bereich verschoben sind. Mit zunehmendem Schwefelanteil nimmt die Rotverschiebung zu, die Größe der optischen Bandlücke wird somit kleiner. Aus den UV/Vis-Spektren können die Bandlücken in der Kubelka-Munk-Auftragung näherungsweise ermittelt werden (Kapitel 2.3.5). Hierzu wird der lineare Teil der Messkurve bei niedrigen Wellenlängen mit  $y \approx 0$  extrapoliert; der Schnittpunkt mit der Wendetangenten liefert die Bandlücke in Elektronenvolt.



**Abb. 21:** (a) UV/Vis- Spektren von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>- Materialien (Kubelka-Munk-Auftragung): ZnO (schwarz), ZnO<sub>0.98</sub>S<sub>0.02</sub> (dunkelgrau), ZnO<sub>0.96</sub>S<sub>0.04</sub> (grau), ZnO<sub>0.933</sub>S<sub>0.067</sub> (hellgrau) und ZnO<sub>0.891</sub>S<sub>0.109</sub> (hellblau); (b) Größe der Bandlücke  $E_{\text{gap}}$  in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung.

In Abb. 21b ist die Größe der Bandlücke in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung aufgetragen. Die Bandlücke wird mit zunehmendem Schwefelgehalt kleiner; die Materialien absorbieren einen größeren Spektralbereich an sichtbarem Licht. Die Probe mit der höchsten Schwefelkonzentration ZnO<sub>0.891</sub>S<sub>0.109</sub> hat mit 2.4 eV die kleinste Bandlücke. Vergleicht man diese Werte mit Daten von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Filmen aus der Literatur,<sup>[71]</sup> so fällt auf, dass die Bandlücke für die gegebene Zusammensetzung etwas zu klein bestimmt worden ist. Dies liegt daran, dass die Bandkanten der ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien aufgrund von Absorption im langwelligen Bereich stark verbreitert sind. Dies ist auf die Zunahme von ZnS ähnlichen Zuständen und dem damit zu höheren Energien verschobenen Valenzband zurückzuführen (Kapitel 2.1.2). Da die Reflexion im sichtbaren Bereich unmittelbar nach der Bandkante nicht auf 0 abfällt, ist die Extrapolation sehr ungenau. Daher sind die Größen der Bandlücken, welche aus den UV/Vis-Spektren bestimmt wurden, nur grobe Näherungen. Die Tendenz, dass sich mit zunehmendem Schwefelgehalt die Position der Bandkante in den sichtbaren Bereich verschiebt und somit die Größe der Bandlücke abnimmt, ist jedoch eindeutig zu erkennen. Die veränderten Absorptionseigenschaften erklären auch die gelbliche Farbe der ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien, da diese im Gegensatz zu reinem ZnO sichtbares Licht absorbieren.

Aufgrund von Massen-, Elektronegativitäts- und Größenunterschieden zwischen O<sup>2-</sup> und S<sup>2-</sup>, hat die Schwefeldotierung auch einen Einfluss auf die Vibrationseigenschaften. Um Auswirkungen auf die Gitterschwingungen genauer zu untersuchen, wurden Raman-Messungen an den ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien durchgeführt (Abb. 22).



**Abb. 22:** (a) Raumtemperatur-Raman-Spektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  mit  $x = 0$  (grau), 0.02 (schwarz), 0.04 (rot), 0.07 (grün) und 0.11 (blau); (b) Raman-Verschiebung der  $A_1(\text{LO})$  Mode in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Raman-Spektren von reinen, hexagonalen ZnO-Materialien werden typischerweise von der charakteristischen  $E_2(\text{high})$  Mode bei  $437 \text{ cm}^{-1}$  dominiert.<sup>[66]</sup> Bei der undotierten Probe ist die  $E_2$  Mode sehr ausgeprägt, verliert aber mit zunehmendem Schwefel-Gehalt an Intensität und verbreitert sich. Die Phononenfrequenzen von Mischverbindungen hängen von der Zusammensetzung ab. Die  $A_1(\text{LO})$  Mode von ZnO befindet sich bei einer Frequenz von  $578 \text{ cm}^{-1}$ . Mit zunehmendem Schwefelgehalt verschiebt sich diese zu kleineren Wellenzahlen (Abb. 22b). Dieses Verhalten ist charakteristisch für ternäre Materialien<sup>[66]</sup>. Bis zu einer Schwefelkonzentration von 4 % ist dieses Verhalten streng linear. Dies ist typisch für ein Zwei-Moden-Verhalten. Es existieren also zwei separate Moden für die beiden Möglichkeiten an benachbarten Atomen. Dies gilt als weiterer Beweis, dass Schwefel erfolgreich in das ZnO-Kristallgitter eingebaut wurde. Die ZnS-Mode  $A_1(\text{LO}) = E_1(\text{LO})$  bei  $350 \text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund der geringen Intensitäten nicht sichtbar. Zusammenfassend gelang es, einphasige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Bulkmaterialien im Bereich  $0 \leq x \leq 0.109$  über ein neuartiges Syntheseverfahren herzustellen. Hierfür wurden molekulare Precursormischungen verwendet, welche sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Da diese aufgrund niedriger Zersetzungstemperaturen bei sehr milden Reaktionsbedingungen zum Material umgewandelt werden können, wurden erstmals

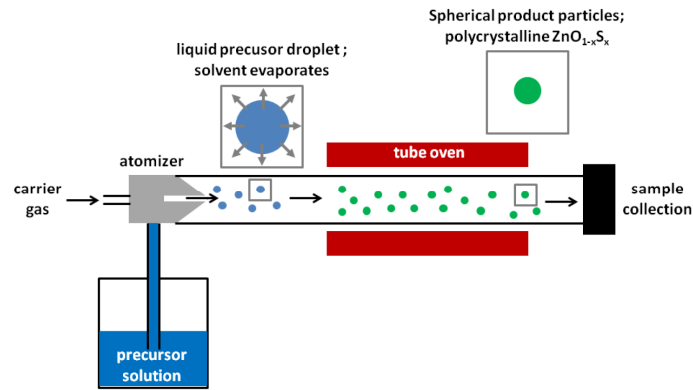
ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Bulkmaterialien über diesen großen Zusammensetzungsbereich synthetisiert. Die milden Reaktionsbedingungen ermöglichen es, eine temperaturbedingte Phasenseparation zu vermeiden. Dies verdeutlicht die Überlegenheit der gewählten Synthesemethode über bereits etablierte, thermodynamisch kontrollierte Verfahren. Die Materialzusammensetzung wurde gezielt über das Mischungsverhältnis der molekularen Precursoren eingestellt. Dies stellt einen weiteren Fortschritt zu literaturbekannten Synthesemethoden dar, da es nun möglich ist, Materialien mit der gewünschten Zusammensetzung gezielt synthetisieren zu können

#### **4.1.2 Gasphasensynthese und kolloidale Stabilisierung von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>- Nanopartikel**

In Kapitel 4.1.1 wurde gezeigt, dass ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Materialien mit definierter Zusammensetzung und maßgeschneiderten, optischen Eigenschaften aus molekularen Precursormischungen synthetisiert werden können. Diese pulverförmigen Materialien bestehen aus unstrukturierten, agglomerierten Nanopartikeln (Abb. A 3). Dies ist jedoch für eine potentielle Anwendung im Sonnenschutz von Nachteil, da solche Partikel nicht in einer flüssigen Phase dispergiert werden können. Daher ist es unabdingbar, isolierte ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel mit einer definierten Morphologie zu synthetisieren. Diese sollen über ein Aerosol-Spray-Verfahren hergestellt und anschließend in einem Lösungsmittel kolloidal stabilisiert werden.

##### **4.1.2.1 Synthese von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikeln in der Gasphase über ein Aerosol-Spray-Verfahren**

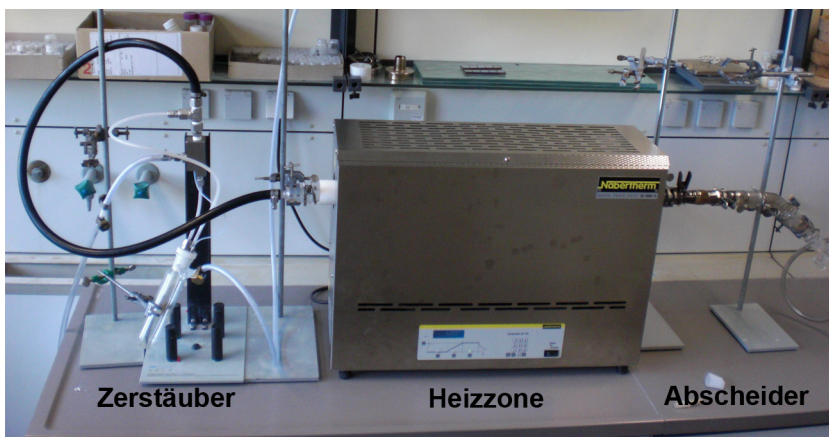
Metalloxid-Nanopartikel lassen sich einfach und effizient über Aerosolverfahren aus Salzen wie Nitraten oder Acetaten herstellen.<sup>[119]</sup> Die meist wässrige Lösung wird mittels Ultraschall oder einer Zerstäuberdüse in ein Aerosol überführt und in einen Ofen geleitet, wo sich die Partikel ausbilden. Der Aufbau, welcher für die Synthese der ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel verwendet wurde, ist schematisch in Abb. 23 dargestellt.



**Abb. 23: Schematische Darstellung des Aerosol-Aufbaus.**<sup>[69]</sup>

Die Precursorlösung wird mittels eines inerten Trägergases über eine Düse zerstäubt und in einen Ofen geleitet. Dort wird das Lösungsmittel verdampft; es entsteht ein Aerosol aus polydispersen Precursortröpfchen. Die Precursormoleküle zersetzen sich aufgrund der hohen Temperatur und kristallisieren zu sphärischen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln. Diese werden auf einem Filter abgeschieden. Die Größen der einzelnen Partikel resultieren aus den vorherigen Tröpfchengrößen im Aerosol.

Um das Verfahren auch für luftempfindliche Ausgangsverbindungen wie die Heterokubane nutzen zu können, musste die Anlage für den Schutzgasbetrieb angepasst werden.



**Abb. 24: Aufbau der verwendeten Aerosolanlage.**

Deshalb wurde die Ansaugvorrichtung in ein speziell angefertigtes Teflon-übergangsstück integriert, welches auf einem herkömmlichen Schlenkkolben angebracht werden kann (Abb. 24). Nun ist es möglich, die Precursorlösung unter strikter Inertgasatmosphäre anzusaugen und im Sprayblock zu zerstäuben. Das Aerosol wird in einen beheizten Rohrfen geleitet. Die fertigen Partikel werden auf Filtern am Rohrende abgeschieden.

Für die Präparation der Precursorlösung wurden die Verbindungen  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  in Toluol gelöst. Der Anteil des ZnS-Precursors betrug 5.0 mol% bezüglich des ZnO-Precursors. Toluol wurde als Lösungsmittel gewählt, da sich beide Komponenten sehr gut darin lösen, es chemisch inert ist und sich bei den hohen Temperaturen ( $T_{\text{Ofen}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht zersetzt. Das auf den Filtern abgeschiedene Produkt wurde mittels SEM untersucht (Abb. 25).

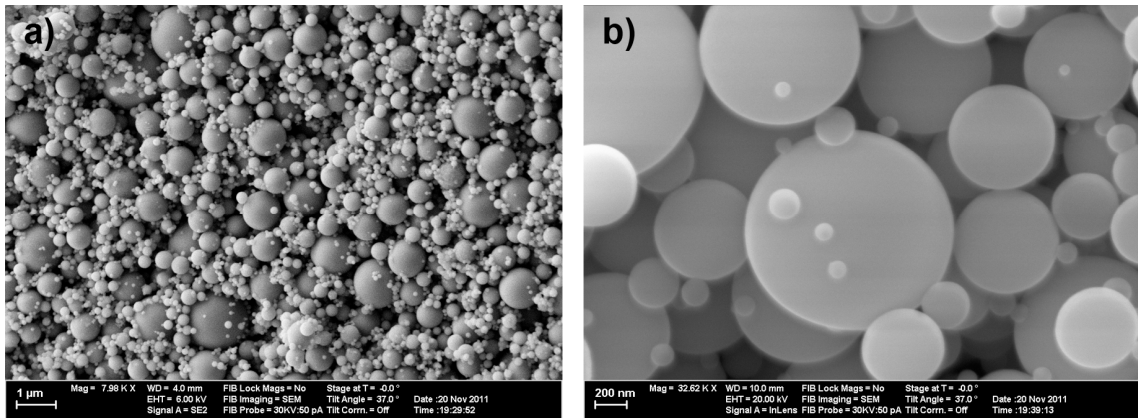


Abb. 25: SEM Aufnahmen von über den Aerosolprozess synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.

Die Nanopartikel liegen als isolierte, sphärische Partikel vor und haben eine Größe von  $\sim 50\text{-}1000 \text{ nm}$ . Die Polydispersität resultiert aus der Größenverteilung der Tröpfchen im Aerosol und kann über die Synthese nicht beeinflusst werden. Alle Partikel haben eine exakte, kugelförmige Morphologie mit einer glatten Oberfläche. Die TEM-Aufnahme in Abb. 26a zeigt, dass die Partikel keinen hohen Kontrast aufweisen und daher leicht transparent erscheinen.

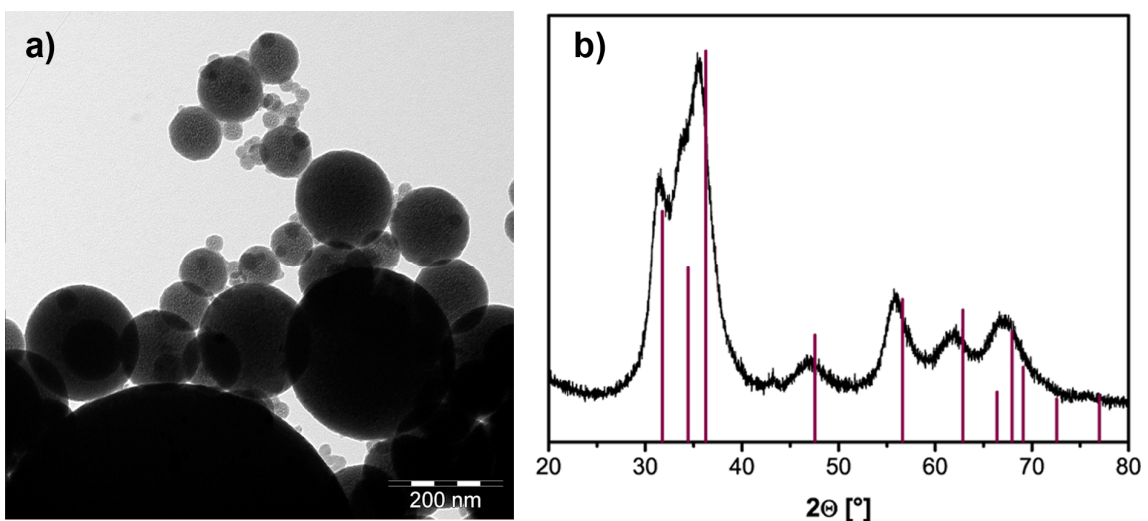
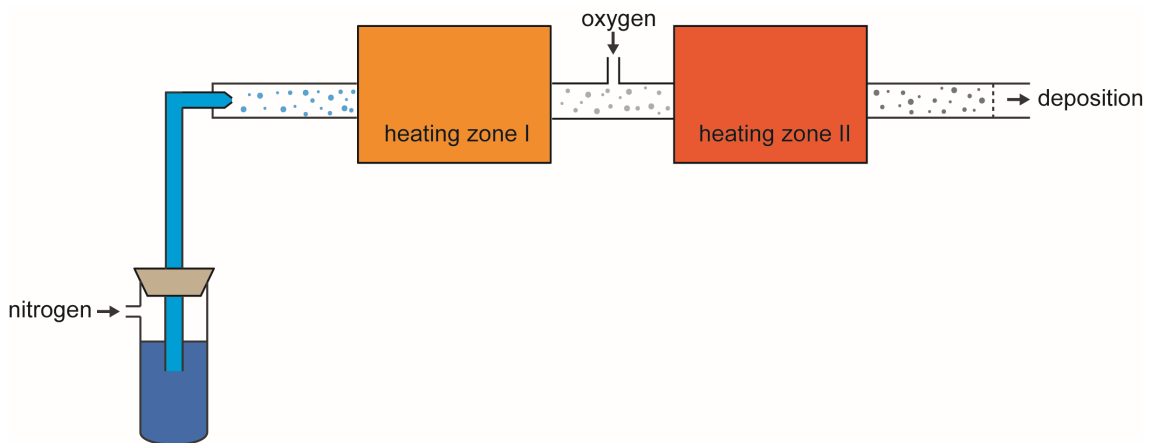


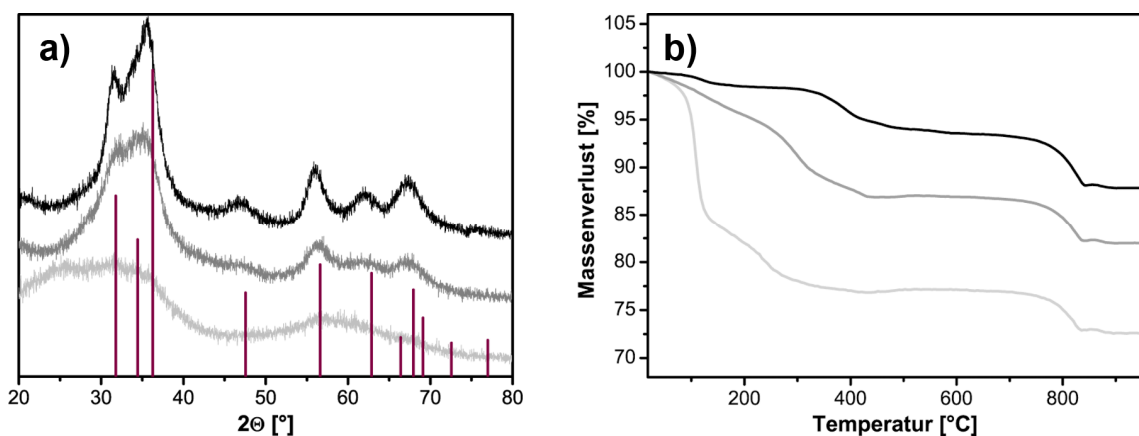
Abb. 26: (a) TEM-Aufnahme; (b) PXRD von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln. Pattern: ZnO-Referenz (ICDD: 01-070-8070).

Dies deutet auf Porosität hin, wurde durch Physisorptionsmessungen jedoch nicht bestätigt. Vermutlich ist die geringe Kristallinität für den mangelnden Kontrast verantwortlich. Abb. 26b zeigt ein Pulverdiffraktogramm der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel. Alle Beugungsreflexe sind sehr breit; die aus dem [110]-Reflex berechnete Kristallitgröße beträgt lediglich  $\sim 3$  nm. Alle Reflexe sind deutlich zu kleineren  $2\Theta$  verschoben. Dies ist auf den erfolgreichen Einbau von Schwefel in das Kristallgitter zurückzuführen. Die genaue Schwefekonzentration der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel wurde mittels EDX ermittelt und beträgt  $x = 0.097$ . Diese entspricht somit der über die Precursormischung eingestellten Schwefelmenge. Der Aerosol-Spray-Prozess ist somit sehr gut für die Synthese von sphärischen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln geeignet. Um die Kristallinität zu erhöhen, wurde der Aerosol-Aufbau um einen weiteren Ofen mit  $T = 500$  °C erweitert. Leider führte dies nur zu einer geringfügig verbesserten Kristallinität ( $D_{\text{cryst [110]}} \approx 4$  nm) (Abb. A 4). Als Nachteil der Aerosolsynthese ist zu nennen, dass die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Partikel stark mit Kohlenstoff verunreinigt sind. Dies ist auf die gewählten Synthesebedingungen, Thermolyse unter Inertgasatmosphäre, zurückzuführen. Im Gegensatz zu den  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Pulvern aus Kapitel 4.1.1 konnten die Kohlenstoffverunreinigung nicht vollständig durch nachträgliches Kalzinieren bei 350-400 °C entfernt werden. Zwar blieb die Morphologie der isolierten, sphärischen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Partikel erhalten (Abb. A 5), der Kohlenstoffanteil wurde jedoch nur von 8.9 wt% auf 3.9 wt% reduziert; der Schwefelgehalt blieb konstant. Vermutlich ist der Kohlenstoff zwischen den kleinen Kristalliten eingeschlossen. Da dieser wahrscheinlich graphitähnlichen Charakter aufweist, müssen höhere Temperaturen aufgebracht werden, um ihn vollständig zu entfernen. Temperaturen von  $> 400$  °C sollen jedoch vermieden werden um eine Phasenseparation und eine Oxidation des Schwefels zu flüchtigem  $\text{SO}_2$  zu verhindern. Aufgrund der Kohlenstoffreste haben die Materialien eine graue Färbung. Somit sind diese für Anwendungen im Sonnenschutz nicht geeignet. Da nachträgliches Kalzinieren nicht zielführend ist, müssen die Reaktionsbedingungen modifiziert werden. Um die Bildung von graphitähnlichen Kohlenstoffrückständen zu verhindern, müssen hohe Temperaturen während des Zersetzungsprozesses vermieden werden. Bleibt die Organik während der Reaktion weitestgehend intakt, so sollte sich diese durch nachträgliches Kalzinieren bei milden Temperaturen entfernen lassen. Um die Aerosolsynthese bei niedrigen Temperaturen durchführen zu können, wurde der Aufbau der Anlage erweitert (Abb. 27).



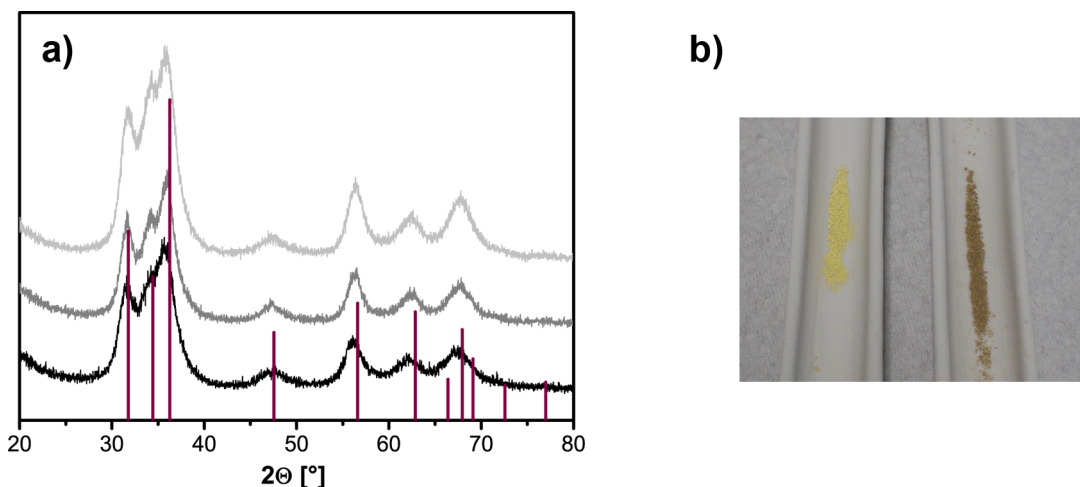
**Abb. 27: Schematische Darstellung der erweiterten Aerosolanlage.**

Die Precursorlösung wurde zunächst zerstäubt und in den ersten Ofen (Heizzone 1) eingeleitet. Die Temperatur wurde mit 150 °C so gewählt, dass das Lösungsmittel gerade verdampft, die Precursormoleküle sich jedoch noch nicht zersetzen. In Heizzone 2 fand nun der Zersetzungs- und Kristallisationsprozess statt. Um die thermische Zersetzung zu unterstützen, wurde zwischen den beiden Heizzonen Sauerstoff eingeleitet. Die optimalen Reaktionsbedingungen mussten zunächst in einer Messreihe ermittelt werden. Die Temperatur in Heizzone 1 blieb konstant, während die Temperatur in Heizzone 2 zwischen 250-500 °C variiert wurde. Die Proben, welche unmittelbar nach dem Aerosolprozess isoliert wurden, unterscheiden sich auch optisch (Abb. A 6). Während die 250 °C Probe farblos ist, hat die 350 °C Probe eine gelbliche Farbe, die 500 °C Probe ist braun. Wie das Pulverdiffraktogramm in Abb. 28a zeigt, führen die höheren Reaktionstemperaturen erwartungsgemäß zu kristallineren Produkten. Während die 250 °C Probe amorph vorliegt, ist die 350 °C Probe deutlich kristalliner; die typischen Wurtzit-Reflexe sind im Diffraktogramm zu erkennen. Die Reflexe der 500 °C Probe sind nochmals deutlich schmäler, folglich sind die Kristallite größer.



**Abb. 28: (a) PXR und (b) TGA von über den Aerosol-Prozess (mit unterschiedlichen Temperaturen in Heizzone II) synthetisierten Partikel: 250 °C (hellgrau), 350 °C (grau) und 500 °C (schwarz).**

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der geringen Kristallinitäten ist anzunehmen, dass die Materialien noch große Mengen an organischen Bestandteilen enthalten. Um die Anteile an Restorganik und deren Zersetzungstemperaturen zu bestimmen, wurden TGA-Messungen unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt (Abb. 28). Alle Proben zeigen einen Massenverlust im Bereich von 100-350 °C. Die 250 °C Probe weist insgesamt den größten Massenverlust auf, die 500 °C Probe den kleinsten. Der Massenverlust resultierte aus organischen Anteilen, welche oxidiert werden und in Form von CO<sub>2</sub> aus dem Material entweichen. Bei den Proben, welche bei höheren Temperaturen synthetisiert wurden, ist auch die Zersetzungstufe zu höheren Temperaturen verschoben. Die 250 °C Probe hat zwei Zersetzungstufen. Der erste Massenverlust von 15% tritt bei ca. 100 °C auf; der zweite mit ca. 8% folgt bei 200 °C. Vermutlich sind viele organische Gruppen der Precursormoleküle bei der Partikelsynthese intakt geblieben und können bei relativ milden Temperaturen entfernt werden. Sehr flüchtige Verbindungen verlassen das Material bereits bei ca. 100 °C, weniger flüchtige bei etwas höheren Temperaturen. Die 500 °C Probe enthält vermutlich bereits graphitähnlichen Kohlenstoff, dieser wird erst bei einer sehr hohen Temperatur von ca. 385 °C oxidiert. Ein weiterer Massenverlust von ca. 5% tritt bei allen Proben bei 800°C auf. Bei dieser Temperatur wird vermutlich der eingebaute Schwefel oxidiert und entweicht in Form von SO<sub>2</sub> aus dem Material. ZnS-Materialien in der Wurtzitmodifikation reagieren unter Sauerstoffatmosphäre bereits bei 750°C zu ZnO, die Sphaleritmodifikation sogar bei ca. 500°C.<sup>[120]</sup> Da die Oxidation von Verunreinigungen und Schwefel in unterschiedlichen Temperaturbereichen stattfindet, sollte es möglich sein die Organik durch Temperaturbehandlung entfernen zu können, ohne dass sich der Schwefelanteil im Material gravierend verringert. Deshalb wurden die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Nanopartikel nachträglich 10 Stunden bei 300 °C kalziniert und anschließend mittels PXRD untersucht (Abb. 29a).



**Abb. 29:** (a) PXRD von über den Aerosol-Prozess synthetisierten Partikel nach Kalzinieren bei 300 °C. Temperatur von Heizzone II während Synthese: 250 °C (hellgrau), 350 °C (grau, Abb. b: links), 500 °C (schwarz, Abb. b: rechts).

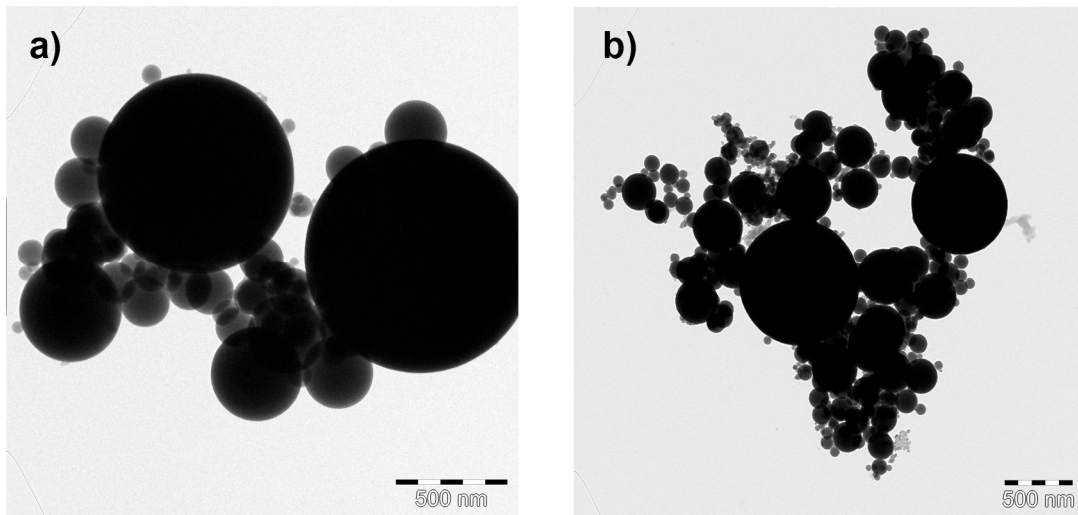
Im Vergleich mit Abb. 28a kann man erkennen, dass sich die Kristallinität durch das Kalzinieren deutlich erhöht hat. Alle Proben haben nun eine Kristallitgröße von  $D_{\text{cryst [110]}} \approx 4\text{-}5$  nm. Die Reflexe sind deutlich zu kleineren  $2\Theta$  verschoben, was dafür spricht, dass die Materialien noch große Mengen an Schwefel enthalten. Die 500 °C Probe enthält noch ca. 2.3 wt % Kohlenstoffverunreinigungen und ist daher braun (Abb. 29b). Diese ließen sich auch durch weiteres Kalzinieren nicht entfernen. Die gewählten Syntheseparameter sind somit nicht zielführend. Die 350 °C Probe enthält lediglich < 1 wt % Kohlenstoff. Dieser scheint die optischen Eigenschaften nicht zu beeinflussen, die Probe hat eine für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien charakteristische, gelbe Farbe. Die Schwefelanteile aller Proben wurden vor und nach dem Kalzinieren mittels EDX ermittelt und sind in zusammengefasst.

Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2: Schwefelgehalt der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel vor und nach dem Kalzinieren.**

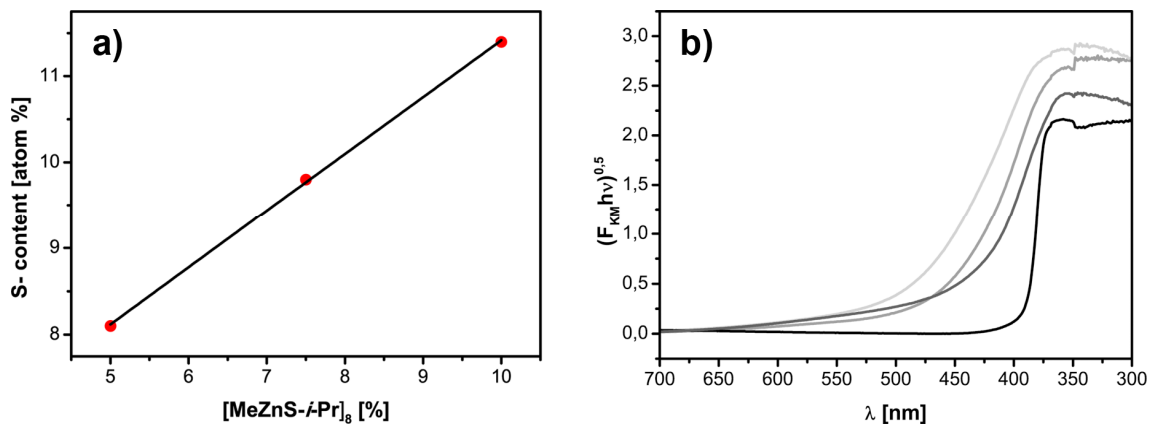
<i>Temp Heizzone II [°C]</i>	<i>S- Gehalt vor dem Kalzinieren (at %)</i>	<i>S- Gehalt nach dem Kalzinieren bei 300 °C (at %)</i>
<b>250</b>	11.2	4.3
<b>350</b>	8.6	8.1
<b>500</b>	8.6	8.3

Die 250 °C Probe hatte vor dem Kalzinieren den größten Schwefelanteil. Da dieses Material jedoch nahezu amorph vorlag und der Schwefel nicht im Kristallgitter „stabilisiert“ wurde, gingen während des Kalzinierens große Mengen verloren. Die 350 °C Probe enthielt 8.6 % Schwefel. Während des Kalzinierens reduzierte sich dieser Anteil geringfügig auf 8.1 %. Man kann also schlussfolgern, dass der Aerosolprozess mit einer Temperatur von 350 °C in Heizzone II die besten Resultate lieferte. Dieses Material enthielt auch nach dem Kalzinieren große Mengen an Schwefel und keine störenden Kohlenstoffverunreinigungen. Um zu überprüfen, ob sich das nachträgliche Kalzinieren negativ auf die Morphologie auswirkte, wurden die Partikel mittels TEM untersucht. Abb. 30 zeigt die synthetisierten Nanopartikel vor (a) und nach dem Kalzinieren (b) bei 300 °C.



**Abb. 30:** TEM Aufnahmen von über den Aerosol-Prozess (Heizzone II = 350 °C) synthetisierten Partikeln vor (a) und nach dem Kalzinieren bei 300 °C (b).

Die Morphologie der Nanopartikel wurde durch das Kalzinieren nicht beeinflusst. Die Partikel liegen weiterhin isoliert vor, es treten keine Agglomerationserscheinungen auf. Zusammenfassend gelang es, den Aerosolprozess soweit zu optimieren, dass die gewünschten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel ohne Verunreinigungen hergestellt werden konnten. Mit einer optimalen Temperatur von 350 °C in Heizzone II und durch nachträgliches Kalzinieren wurden optisch reine, sphärische  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel erhalten. Diese können im Sonnenschutz oder in der Photokatalyse verwendet werden. Als kleiner Nachteil der Synthesemethode ist zu nennen, dass die Schwefelkonzentration im Material lediglich 8.1 % anstatt der über die Precursormenge eingestellten 10% beträgt. Deshalb wurde untersucht, wie sich eine Konzentrationserhöhung des  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ -Precursors im Aerosolprozess auf die Zusammensetzung des späteren Materials auswirkt. Der Anteil an  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  wurde in der Precursorlösung von 5% auf 7.5% bzw. 10% erhöht. Die Zusammensetzung der Nanopartikel wurde nach dem Kalzinieren mittels EDX ermittelt. In Abb. 31a ist die Materialzusammensetzung in Abhängigkeit von der Precursormenge dargestellt.



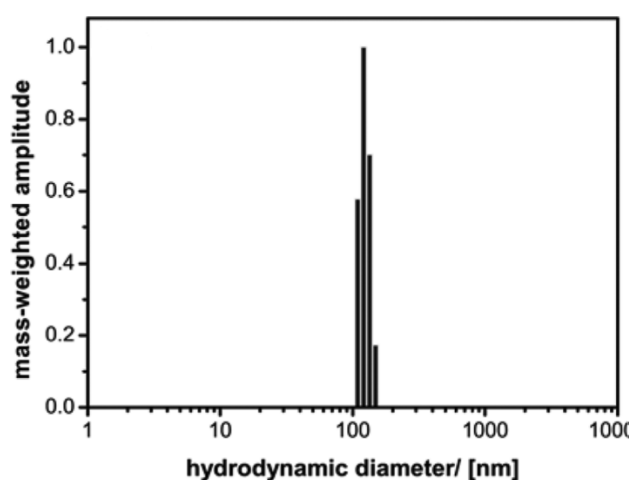
**Abb. 31:** a) experimentell ermittelte Schwefelkonzentration in Abhängigkeit von der eingesetzten Precursormenge (rot) und linearer Fit (schwarz); b) UV/Vis- Spektren von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>- Materialien (Kubelka-Munk-Auftragung): ZnO (schwarz), ZnO<sub>0.919</sub>S<sub>0.081</sub> (dunkelgrau), ZnO<sub>0.902</sub>S<sub>0.098</sub> (grau) und ZnO<sub>0.886</sub>S<sub>0.114</sub> (hellgrau).

Erhöht man den Anteil des [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub>-Precursors, so vergrößert sich auch der Schwefelanteil im späteren Material. Auf diese Art und Weise kann die Zusammensetzung der Materialien gezielt variiert werden. Bei einem Precursoranteil von 10% können ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel mit dem bestmöglichen Schwefelanteil von  $x = 11.4\%$  synthetisiert werden. Abb. 31b zeigt UV/Vis-Spektren der ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Erwartungsgemäß verschiebt sich die Bandkante mit zunehmendem Schwefelanteil in den langwelligen Bereich; alle ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel absorbieren nun auch sichtbares Licht. So zeigt die ZnO<sub>0.886</sub>S<sub>0.114</sub>-Probe bei 400 nm fast 100% Absorption. Die ZnO-Referenz absorbiert bei dieser Wellenlänge jedoch kaum. Somit sind die ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel für Anwendungen im Sonnenschutz bestens geeignet, da im Gegensatz zu herkömmlichen ZnO- oder TiO<sub>2</sub>-Materialien der gesamte UV-A Bereich abgedeckt wird.

#### 4.1.2.2 Kolloidale Stabilisierung von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikeln in einem flüssigen Medium

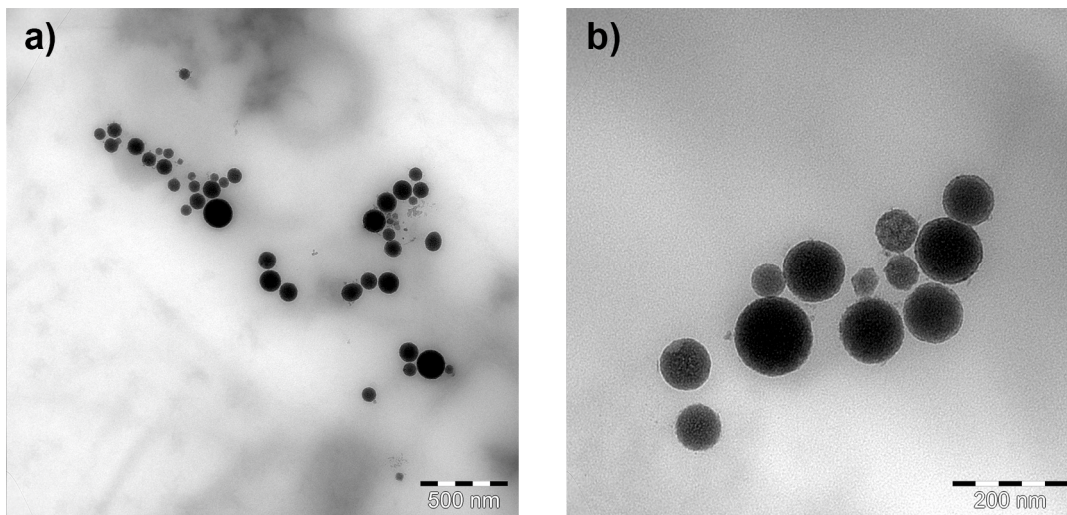
Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, wurden ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel mit den gewünschten, optischen Eigenschaften synthetisiert. Für eine erfolgreiche Anwendung im Sonnenschutz reicht dies jedoch nicht aus. Versucht man die Partikel in einem flüssigen Medium wie z.B. einer Creme zu dispergieren, so würden diese aufgrund von Van-der-Waals-Anziehungskräften agglomerieren und sedimentieren. Um diese Wechselwirkungen zu überwinden, müssen die Partikelgrenzflächen stabilisiert werden. Bei einer sterischen Stabilisierung in einem organischen Lösungsmittel wird die Partikeloberfläche mit langen Alkyl- oder Polymerketten modifiziert.<sup>[121]</sup> Bei starker Annäherung überwiegt der repulsive Teil des Wechselwirkungspotentials.<sup>[122]</sup> Phosphonsäuregruppen eignen sich als Anker-moleküle für Alkylketten, da diese sehr gut

an die Oberfläche von Metalloxiden adsorbieren.<sup>[123]</sup> Für die Oberflächenfunktionalisierung wurden die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in Anwesenheit von Octadecylphosphonsäure für eine Stunde in THF mittels Ultraschall dispergiert. Um die überschüssige Phosphonsäure zu entfernen, mussten die Partikel mehrmals zentrifugiert und redispersiert werden. Da die großen Partikel eine ähnliche Abmessung wie die Wellenlängen von sichtbarem Licht haben, induzieren diese unerwünschte Streueffekte. Da dies zu einer Trübung der Lösung führen würde, müssen die großen Partikel abgetrennt werden. Dies wurde durch eine Filtration mit einem Spritzenfilter realisiert. Da die Porengröße des Filters 45  $\mu\text{m}$  betrug, konnten große Partikel und Agglomerate abgetrennt werden. Die überbleibende, kolloidale Lösung wurde mittels DLS untersucht (Abb. 32).



**Abb. 32: DLS Daten von oberflächenfunktionalisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.**

Abb. 32 zeigt die über DLS Messungen ermittelte Partikelgrößenverteilung der kolloidal stabilisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel. Diese haben einen durchschnittlichen, hydrodynamischen Radius von ca. 120 nm. Dies wurde über TEM-Messungen bestätigt. Wie in Abb. 33 zu sehen ist, entspricht die ungefähre Partikelgrößenverteilung jener, welche über DLS ermittelt wurde. Außerdem ist zu sehen, dass die Partikel isoliert vorliegen. Die sterisch anspruchsvollen, unpolaren Gruppen an der Oberfläche verhindern, dass sich die Partikel zu nahe kommen und agglomerieren. Durch die Oberflächenmodifizierung erhält man eine kolloidal stabile Lösung von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln. Da diese in einem organischen Lösungsmittel kolloidal stabilisierbar sind, sollte es auch möglich sein die oberflächenmodifizierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in einer Creme zu dispergieren und somit ein neuartiges Sonnenschutzpräparat entwickeln zu können.



**Abb. 33: TEM Aufnahmen von oberflächenfunktionalisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.**

Zusammenfassend gelang es sphärische, polydisperse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in der Gasphase herzustellen. Der Aerosol-Spray-Prozess wurde modifiziert, sodass es nun möglich ist, auch luftempfindliche Precursorverbindungen einzusetzen. Die gesamte Synthese wurde in zwei separate Schritte aufgeteilt: zuerst die Darstellung von nahezu amorphen Partikeln über den Aerosolprozess und anschließend die Kristallisation, welche durch nachträgliches Kalzinieren erfolgte. Da die Precursormoleküle einen hohen Organikanteil enthalten, musste die Aerosolsynthese optimiert werden, sodass die Materialien keine Kohlenstoffverunreinigungen aufweisen. Über eine systematische Untersuchung des Zersetzungsprozesses konnte gezeigt werden, dass es zielführend ist, die Aerosolsynthese bei milden Bedingungen ablaufen zu lassen, sodass die organischen Anteile nahezu intakt sind und während des Kristallisationsschrittes vollständig entfernt werden können. Auf diese Weise wurden  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel mit hoher Reinheit und einer definierten Morphologie synthetisiert. Über die Zusammensetzung der Precursurlösung war es außerdem möglich, die Schwefelkonzentration in den Nanopartikeln und somit die optischen Eigenschaften zu variieren. Da die Bandlücke im Vergleich zu undotierten ZnO Materialien deutlich kleiner ist, zeigen die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel ein verbessertes Absorptionsvermögen im langwelligen UV-Bereich. Des Weiteren gelang es, die Partikel durch Oberflächenmodifikation mit Octadecylphosphonsäure in einem organischen Lösungsmittel kolloidal zu stabilisieren. Dies ist essentiell für eine Anwendung im Sonnenschutz, da auch hier die anorganische Komponente in einer organischen Substanz, also einer Creme, dispergiert werden muss. Da die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel sowohl im UV-B als auch im UV-A Bereich Licht absorbieren, könnte in einer Sonnencreme, welche auf diesen Materialien basiert, komplett auf organische UV-A-Absorbermoleküle verzichtet werden. Somit wurde demonstriert, dass es durchaus möglich ist, einen vollmineralischen Sonnenschutz mit hohem Lichtschutzfaktor zu entwickeln.

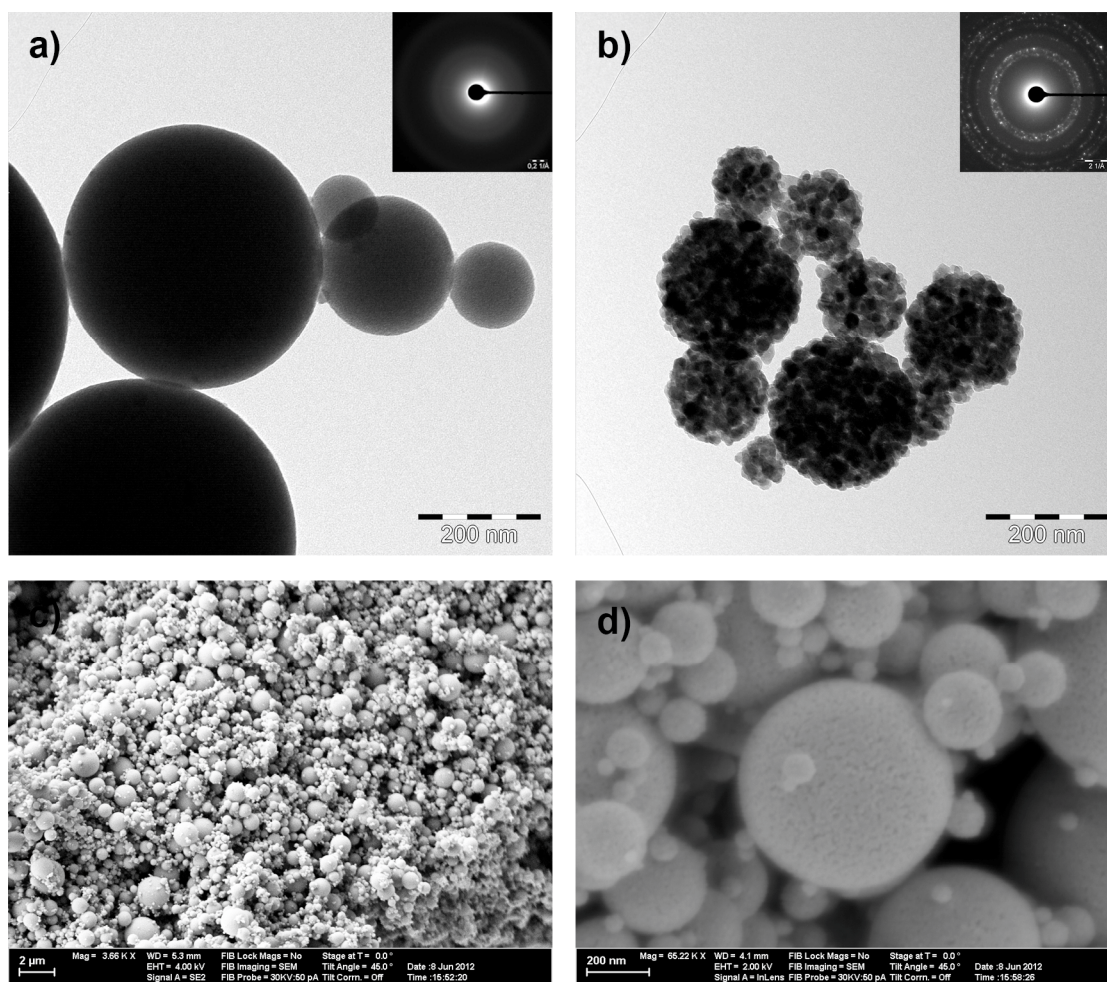
## 4.2 Einfluss der Dotierung auf die Eigenschaften von mesoporösen ZnO-Nanopartikeln

In der klassischen Silizium-Halbleiterindustrie dient Dotierung meist dazu, die elektrische Leitfähigkeit gezielt zu verbessern. Auch über den Einfluss der Dotierungselemente auf die elektronischen Eigenschaften von verschiedenen binären Halbleitermaterialien ist schon viel bekannt. Über die Veränderung der optischen Eigenschaften durch den Einbau von Fremdelementen gibt es ebenfalls viele Studien. Weniger Aufmerksamkeit wird hingegen dem Einfluss der Dotierung auf Kristallinität und Morphologie entgegengebracht. Obwohl bekannt ist, dass Fremdelemente das Kristallwachstum beeinflussen können und oft Materialien mit geringerer Kristallinität entstehen, wurde diesem Effekt bisher wenig Beachtung entgegengebracht. Es existieren nur wenige Beispiele die zeigen, wie sich Dotierung auf die Morphologie von Halbleitermaterialien auswirkt. Auch gibt es keine systematischen Studien die belegen, wie eingebaute Fremdelemente die thermische Stabilität von Nanostrukturen beeinflussen. Im Folgenden soll systematisch untersucht werden, ob mittels Dotierung gezielt Einfluss auf die Kristallinität genommen werden kann, um hochporöse Systeme zu erzeugen. Außerdem soll gezeigt werden, dass es mit Hilfe eines geeigneten Dotierungselementes möglich ist, die thermische Stabilität von porösen Nanostrukturen zu erhöhen.

### 4.2.1 Synthese poröser ZnO- Nanopartikel in der Gasphase über ein templatunterstütztes Aerosol- Spray- Verfahren

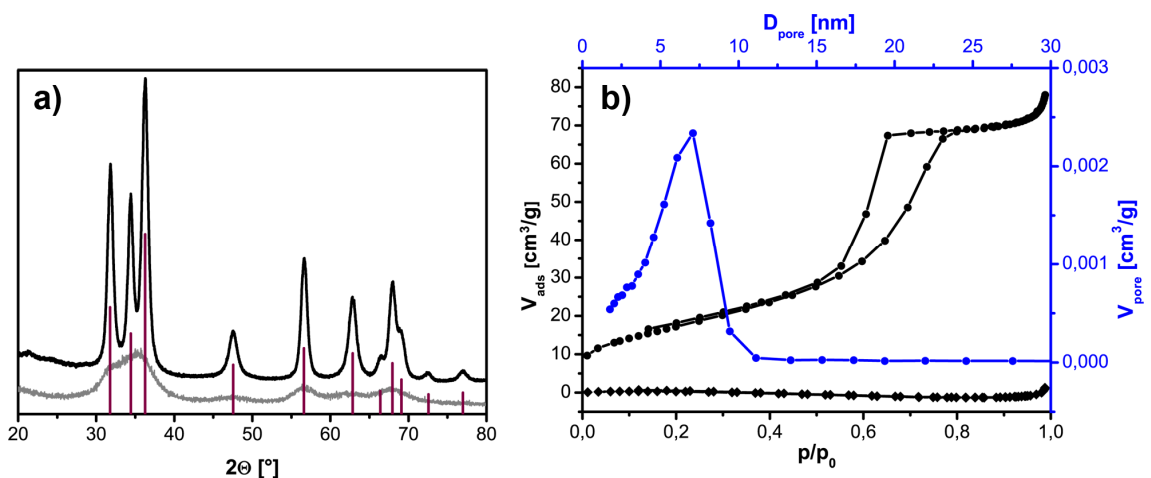
In Kapitel 4.1.2 wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist, aus molekularen Precursoren über einen Aerosol-Spray-Prozess dotierte ZnO-Materialien herzustellen. In der Silikatchemie wird ein ähnliches Verfahren, der sogenannte EISA-Prozess („evaporation induced self-assembly“) verwendet, um mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel herzustellen.<sup>[124]</sup> Die Poren werden hierbei über die Selbstanordnung von tensidischen Templatmolekülen generiert. Zunächst soll untersucht werden, ob es durch den Einsatz von geeigneten Templatmolekülen ebenfalls möglich ist, poröse ZnO-Partikel über den Aerosol-Spray-Prozess herzustellen. Aufgrund der empfindlichen Precursormoleküle wird dieser im Gegensatz zum EISA-Prozess unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Daher müssen spezielle Templatmoleküle verwendet werden, welche auch eine Selbstanordnung in organischen Lösungsmitteln zeigen. Deshalb wurde Brij 58 gewählt (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH), ein Polyethylenglykolether mit einer langen Alkylkette. Dieser ist auch in unpolaren, organischen Lösungsmitteln löslich und bildet mizellartige Strukturen aus.<sup>[125]</sup> In einem ersten Schritt soll untersucht werden, ob poröse, undotierte ZnO-Materialien über den Aerosol-Spray-Prozess hergestellt werden können. Hierfür wurde eine Precursorlösung verwendet, welche neben dem ZnO-Precursor

[MeZnOEtOMe]<sub>4</sub> auch 10 mol% Brij 58 enthält. Der Aufbau der Aerosolanlage entspricht dabei demjenigen aus Abb. 27. Die optimierten Synthesebedingungen aus Kapitel 4.1.2.1 wurden ebenfalls übernommen. Die TEM-Aufnahme in Abb. 34a zeigt Partikel, welche nach dem templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess isoliert wurden. Auch diese Partikel liegen als polydisperses Ensemble vor. Wie auf dem Elektronenbeugungsbild zu erkennen ist, sind die Nanopartikel nahezu amorph. Die TGA- Messungen in Abb. A 7a bestätigt die Vermutung, dass diese Materialien noch große Mengen an organischen Bestandteilen enthalten. Der erste Massenverlust ist vermutlich auf die organischen Reste des Precursors zurückzuführen. Die Temperatur des zweiten Massenverlustes stimmt mit der Zersetzungstemperatur von Brij 58 überein; im Material sind daher noch größere Templatmengen enthalten. Die IR-Spektren in Abb. A 7b bestätigen ebenfalls die Anwesenheit von Templatmolekülen. Um die organischen Anteile zu entfernen, wurden die Partikel für 10 Stunden bei 300 °C kalziniert.



**Abb. 34:** TEM Bilder von über den templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess synthetisierten ZnO-Nanopartikeln vor (a) und nach dem Kalzinieren (b); (c) und (d): SEM-Bilder der kalzinierten ZnO-Nanopartikel.

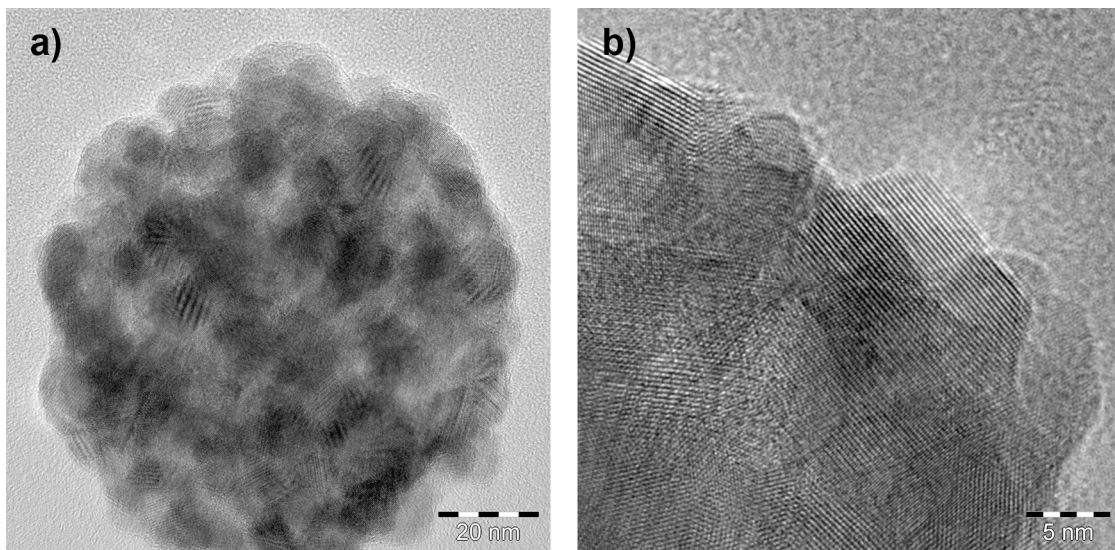
Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 34b-d zeigen die ZnO-Nanopartikel nach der thermischen Behandlung. Die Partikel haben ihre sphärische Morphologie beibehalten. Jedoch ist in Abb. 34d zu sehen, dass diese im Gegensatz zu den in Kapitel 4.1.2 vorgestellten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln eine sehr raue Oberfläche aufweisen, welche auf Porosität hindeutet. Die TEM-Aufnahme in Abb. 34b zeigt, dass die ZnO-Partikel hierarchisch aus kleineren Kristalliten aufgebaut sind. Auf dem Elektronenbeugungsbild ist zu sehen, dass diese eine hohe Kristallinität aufweisen. Diese Annahmen werden durch die Pulverdiffraktogramme in Abb. 35a bestätigt. Direkt nach dem Aerosol-Spray-Prozess ist die Probe nahezu amorph, erst nach dem Kalzinieren sind die charakteristischen Wurtzit-Reflexe zu sehen. Die Kristallitgröße, welche über die integrale Breite des [110]-Reflexes berechnet wurde, beträgt  $D_{\text{cryst [110]}} \approx 9.2$  nm.



**Abb. 35:** (a) PXRD von amorphen (grau) und porösen ZnO-Nanopartikeln (schwarz); (b) schwarz:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen von amorphen (Raute) und porösen (Kreis) ZnO-Nanopartikeln; blau: BJH-Porengrößenverteilung von porösen ZnO-Nanopartikeln.

Die Physisorptionsisothermen in Abb. 35b entsprechen klassischen IUPAC Typ-IV-Isothermen; somit liegt ein mesoporöses Material vor. Die spezifische Oberfläche wurde über die BET-Methode berechnet und beträgt  $63.6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dies ist ein angemessener Wert für poröse ZnO-Materialien.<sup>[49a, 95, 126]</sup> Die HR-TEM-Aufnahmen in Abb. 36 zeigen, dass die porösen Partikel aus ca. 10 nm kleinen Kristalliten aufgebaut sind und bestätigt die über PXRD ermittelte, durchschnittliche Kristallitgröße. Die porösen Partikel sind aus willkürlich angeordneten Kristalliten aufgebaut. ZnO zeigt schon bei niedrigen Temperaturen  $< 300$  °C eine starke Tendenz zur Kristallisation. Aus diesem Grund ist der strukturgebende Einfluss des Templats relativ gering. Die BJH-Porengrößenverteilung in Abb. 35b zeigt dennoch eine enge Verteilung mit einem Maximum bei einer Porengröße von  $D_{\text{pore}} \approx 7$  nm. Diese ist deutlich größer als zu erwarten wäre, wenn der Porendurchmesser nur über die Templatgröße von Brij 58 festgelegt würde ( $D_{\text{pore}}(\text{exp}) \approx 4$  nm).<sup>[127]</sup> Im Kristallisationsprozess fungiert das Templat als Platzhalter zwischen den einzelnen Kristalliten. Da diese locker gepackt sind, kann man

die Hohlräume dazwischen als Mesoporen betrachten. Die spezifischen Oberflächen der einzelnen Kristallite summieren sich zu einer großen BET-Oberfläche auf.



**Abb. 36: HR-TEM Aufnahmen von einem porösen ZnO-Nanopartikel.**

Es wurde gezeigt, dass der Aerosol-Spray-Prozess auch hervorragend für die Synthese mesoporöser Materialien anwendbar ist. Das verwendete Templat Brij 58 erwies sich als sehr geeignet, da es nach der Synthese vollständig über Kalzination aus dem Material entfernt werden konnte. Zwar ging aufgrund der starken Kristallisationstendenz von ZnO der strukturgebende Einfluss des Templats verloren, dennoch haben die Materialien einheitliche Porengrößen im Mesobereich. Auch die BET-Oberfläche von  $63.6 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt in einem für hierarchisch strukturierte ZnO-Materialien guten Bereich.

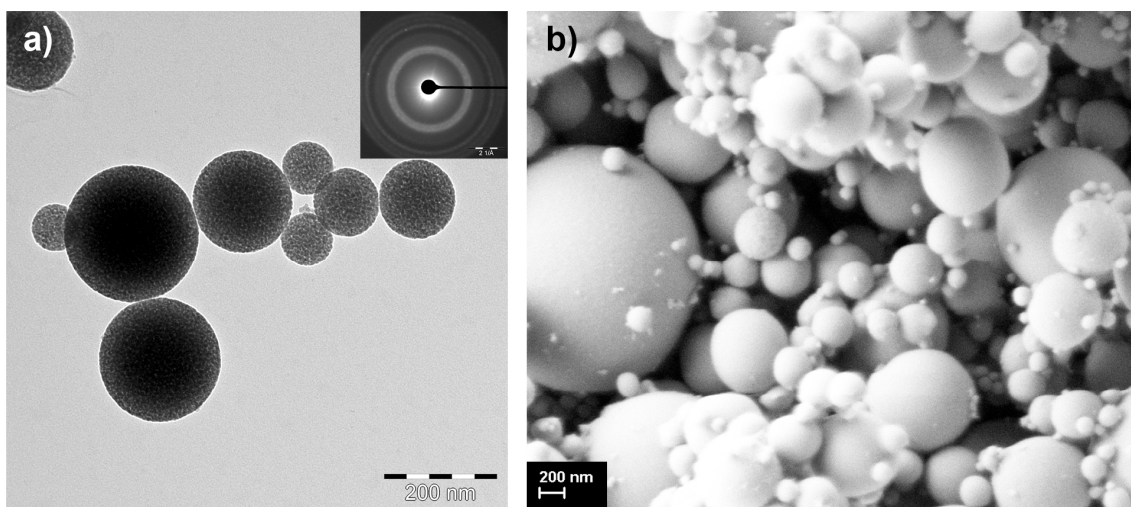
#### **4.2.2 Funktionelle Eigenschaften von mesoporösen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln**

In Kapitel 4.2.1 konnte gezeigt werden, dass poröse ZnO-Partikel über den templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess hergestellt werden können. Im Folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluss die Dotierung, in diesem Fall mit Schwefel als Fremdatom, auf die Bildung poröser Strukturen hat. Poröse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel sind besonders für Anwendungen in der Photokatalyse interessant. Aufgrund der reduzierten Bandlücke wird ein größerer Anteil des Sonnenlichts absorbiert. Zusätzlich verfügen solche Partikel wegen der großen, spezifischen Oberfläche über viele katalytisch aktive Zentren und sollten daher eine verbesserte, katalytische Aktivität aufweisen.  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel sind toxikologisch unbedenklich und eignen sich daher auch für umwelttechnische Anwendungen wie der photokatalytischen Zersetzung organischer

Schadstoffe oder für die Absorption und Photoreduktion von Schwermetallen in Abwässern.

#### 4.2.2.1 Synthese mesoporöser $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ - Nanopartikel in der Gasphase

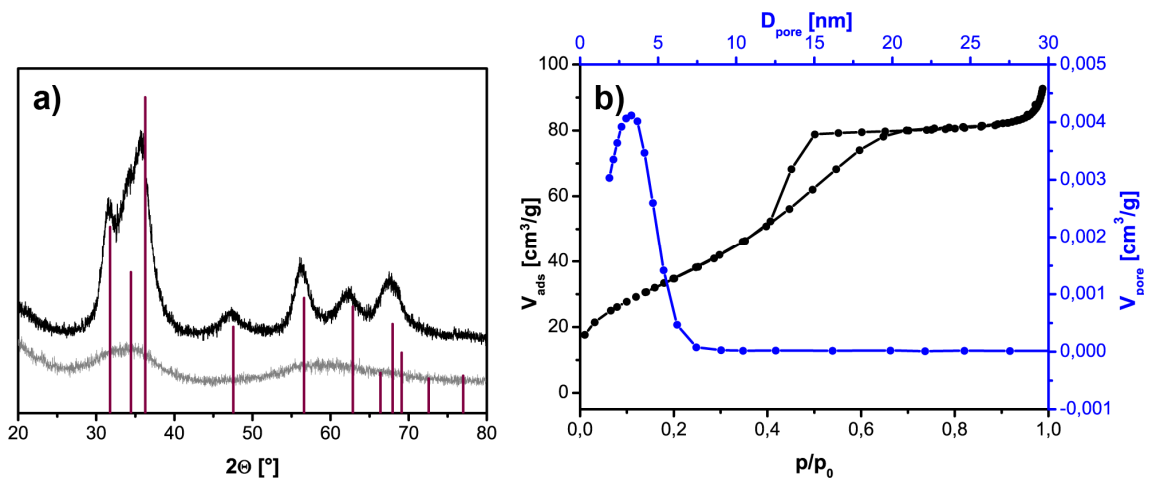
Die Synthese von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln erfolgte unter identischen Bedingungen wie die Synthese der  $\text{ZnO}$ -Partikel. Lediglich der  $\text{ZnS}$ -Precursor  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  wurde der Precursurlösung hinzugefügt. Wie in der elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 37 zu sehen ist, liegen ebenfalls polydisperse, sphärische Partikel vor.



**Abb. 37:** a) TEM und b) SEM Aufnahme von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.

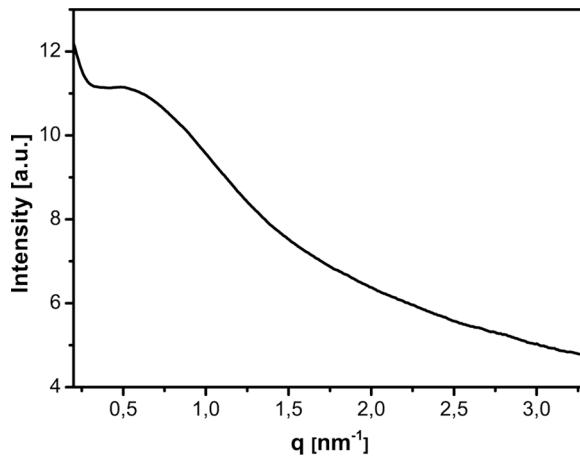
In der TEM-Aufnahme in Abb. 37a weisen die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel einen deutlich schwächeren Bildkontrast auf. Dies liegt daran, dass sie aus deutlich kleineren Kristalliten aufgebaut sind. Diese Annahme wird durch die SEM Aufnahme in Abb. 37b bestätigt. Im Gegensatz zu den reinen  $\text{ZnO}$ -Nanopartikeln haben die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel eine sehr glatte Oberfläche. Um Informationen über die Kristallinität zu erhalten, wurden PXRD-Messungen durchgeführt. Die Diffraktogramme in Abb. 38a zeigen, dass die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel vor dem Kalzinieren ebenfalls amorph sind. Erst nach der Temperaturbehandlung sind die typischen  $\text{ZnO}$ -Wurtzitreflexe zu sehen. Diese sind aufgrund des Schwefeleinbaus zu kleineren Winkeln verschoben. Die Kristallitgröße wurde aus der integralen Breite des [110]-Reflexes berechnet. Diese beträgt lediglich  $D_{\text{cryst [110]}} \approx 3.3 \text{ nm}$ ; es liegt somit ein nanokristallines Material vor. Im Vergleich haben die undotierten Nanopartikel eine Kristallitgröße von  $\sim 9.2 \text{ nm}$ . An dieser Stelle wird der Einfluss der Dotierung auf die Kristallinität deutlich. Durch den Schwefeleinbau wird diese deutlich verringert. Dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 4.1.1 beobachtet. Mit zunehmendem Schwefelanteil nimmt die Kristallitgröße ab. Um zu untersuchen, wie sich die verringerte Kristallinität auf andere Materialeigenschaften, wie spezifische

Oberfläche und Porengrößenverteilung, auswirkt wurden  $N_2$ -Physisorptionsisothermen aufgenommen (Abb. 38b).



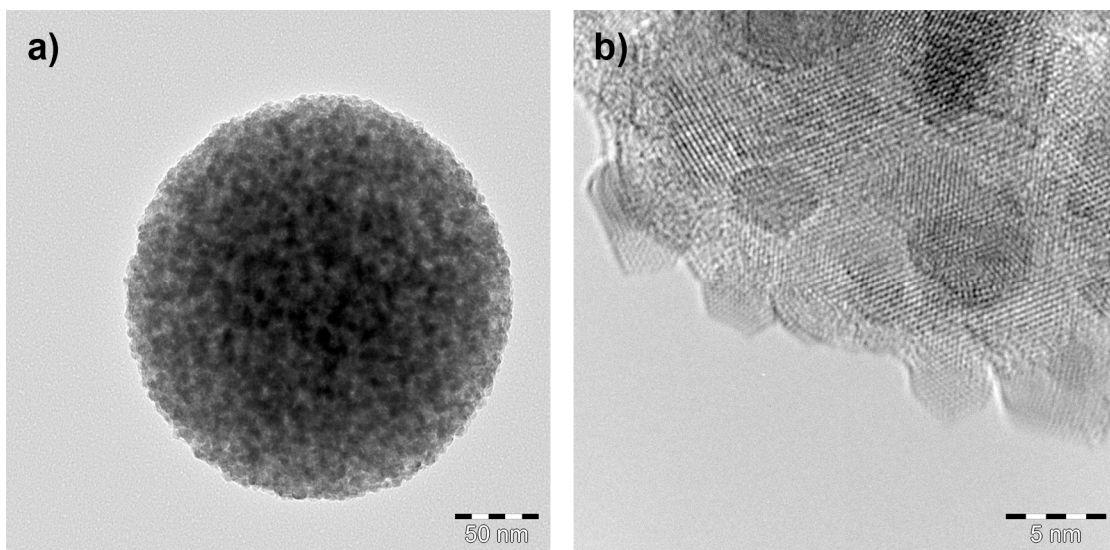
**Abb. 38:** a) PXRD von amorphen (grau) und porösen  $ZnO_{1-x}S_x$ -Nanopartikeln (schwarz); b)  $N_2$ -Physisorptionsisothermen (schwarz) und BJH-Porengrößenverteilung (blau) von porösen  $ZnO_{1-x}S_x$ -Nanopartikeln.

Die Isothermen zeigen ein charakteristisches Typ-IV-Verhalten; es handelt sich ebenfalls um ein mesoporöses Material. Aufgrund des steilen Anstieges des adsorbierten Gasvolumens bei niedrigem Druck kann man erkennen, dass die spezifische Oberfläche deutlich größer ist als die der ZnO-Partikel. Die berechnete BET-Oberfläche beträgt nun  $132 \text{ m}^2/\text{g}$  und ist somit mehr als doppelt so groß wie die des undotierten Materials. Dieser Wert ist auch im Vergleich zu den Oberflächen von literaturbekannten, porösen ZnO-Partikeln sehr gut.<sup>[49a, 56-57, 126b]</sup> Die Kapillarkondensation ist zu niedrigem Druck verschoben. Es liegen somit kleinere Mesoporen als in den ZnO-Partikeln vor. Die BJH-Porengrößenverteilung ist sehr schmal und zeigt ein Maximum bei einer Porengröße von  $D_{\text{pore}} \approx 3.3 \text{ nm}$ . Nun liegt die Porengröße in einem ähnlichen Bereich wie die von porösen Silikaten, welche unter Verwendung von Brij 58 hergestellt wurden. Jedoch weisen die porösen  $ZnO_{1-x}S_x$ -Nanopartikel im Gegensatz zu Silikatmaterialien keine Strukturierung mit einem hochgeordneten Porensystem auf. Der Grund hierfür liegt in der Verwendung eines nichtwässrigen Reaktionsmediums, welches die Selbstanordnung der Templatmoleküle negativ beeinflussen kann. Außerdem handelt es sich bei dem hier angewandten Aerosolprozess um eine thermische Zersetzungsreaktion der Precursormoleküle und nicht um einen Kondensationsmechanismus wie im Falle der Silikatchemie. Dies hat zur Folge, dass auch Templatmoleküle während der Synthese zersetzt werden und somit nicht für die Strukturbildung zur Verfügung stehen. Das SAXS-Diffraktogramm in Abb. 39 zeigt daher nur eine schwache Strukturierung. Über die Lage des Maximums wurde aus dem Streuwert der durchschnittliche Abstand zwischen den Hohlräumen berechnet. Dieser beträgt ca. 12 nm.



**Abb. 39:** SAXS-Diffraktogramm von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.

Die HR-TEM-Aufnahmen in Abb. 40 ermöglichen einen genauen Blick auf einen einzelnen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel. Dieser ist aus kleinen, ca. 3-4 nm großen Kristalliten aufgebaut. Der Wert stimmt näherungsweise mit dem aus den PXRD-Daten ermitteltem Wert überein.

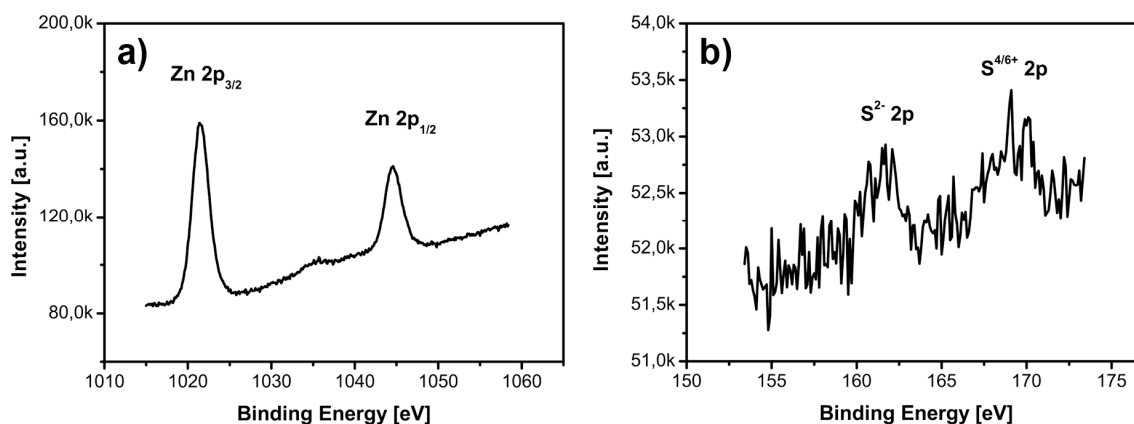


**Abb. 40:** HR-TEM-Aufnahme eines porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikels.

Die Kristallite haben keine einheitliche Form und sind willkürlich angeordnet. Ein strukturiertes Porensystem ist somit nicht vorhanden. Die einzelnen Kristallite sind klein und locker gepackt; daher verfügen die Partikel über enorme innere Oberflächen. Dies erklärt die hohe BET-Oberfläche aus den Physisorptionsdaten. Die Dotierung hat somit einen positiven Einfluss auf die Porosität. Gezielte Dotierung ermöglicht es, die spezifische Oberfläche von porösen ZnO-Materialien deutlich zu vergrößern.

Um einen Nachweis über die erfolgreiche Schwefeldotierung zu erbringen, wurden die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel mittels ortsbegrenzter EDX-Spektroskopie untersucht (Abb. A 9). Die Konzentration des Dotierungselements beträgt 9.5 % und entspricht somit dem

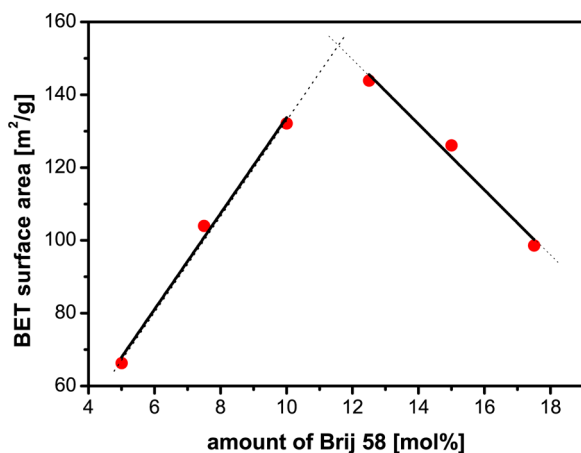
Schwefelgehalt, welcher im Aerosolprozess für die eingesetzte Menge an  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  erwartet wurde (Abb. 31 in Kapitel 4.1.2.1). Um Informationen über den Oxidationszustand des Schwefels zu bekommen, wurden XPS-Messungen durchgeführt.



**Abb. 41: XPS-Spektrum von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.**

In Abb. 41a sind die typischen Photoelektronenpeaks der Zink-Elektronen in den 2p-Orbitalen zu sehen, aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung sind zwei Signale vorhanden. Die gemessenen Bindungsenergien entsprechen den üblichen Werten für ZnO in der Wurtzitmodifikation<sup>[128]</sup>. Überraschenderweise sind in Abb. 41b zwei verschiedene Signale für die Schwefel-Elektronen in den 2p-Orbitalen zu sehen. Die Bindungsenergie von  $\sim 161.6$  eV entspricht einem Schwefelion mit der Oxidationsstufe -2.<sup>[129]</sup> Dieses substituiert das Sauerstoffion im Kristallgitter. Die zweite Spezies entspricht Schwefel in der Oxidationsstufe +4/6,<sup>[129]</sup> dies sind vermutlich Sulfit- oder Sulfationen an der Kristallitoberfläche. Da XPS eine oberflächennahe Analytikmethode ist und die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel eine sehr große spezifische Oberfläche haben, wird der oxidierte Anteil im XPS-Spektrum überrepräsentiert. Eine realistische, quantitative Auswertung der beiden Spezies ist daher nicht möglich.

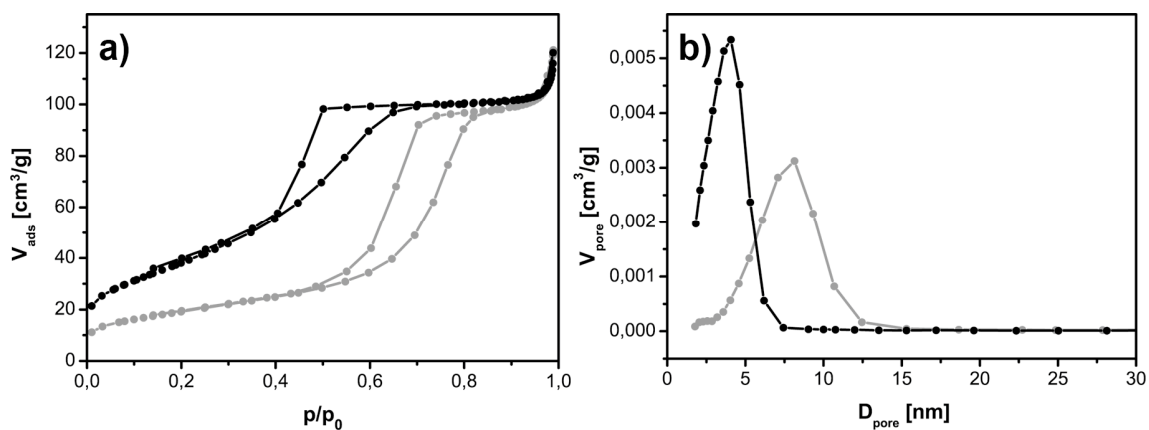
Brij 58 hat sich als geeignetes Templat für die Synthese poröser  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel erwiesen. Um zu überprüfen, ob die spezifische Oberfläche gezielt über die Templatmenge eingestellt werden kann, wurden Aerosolsynthesen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Templat in der Precursurlösung durchgeführt. Die BET-Oberfläche wurde über  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen bestimmt. In Abb. 42 ist die BET-Oberfläche in Abhängigkeit von der eingesetzten Templatmenge dargestellt.



**Abb. 42: BET-Oberfläche der porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in Abhängigkeit von der eingesetzten Templatmenge (rot) und linearer Fit der Daten (schwarz).**

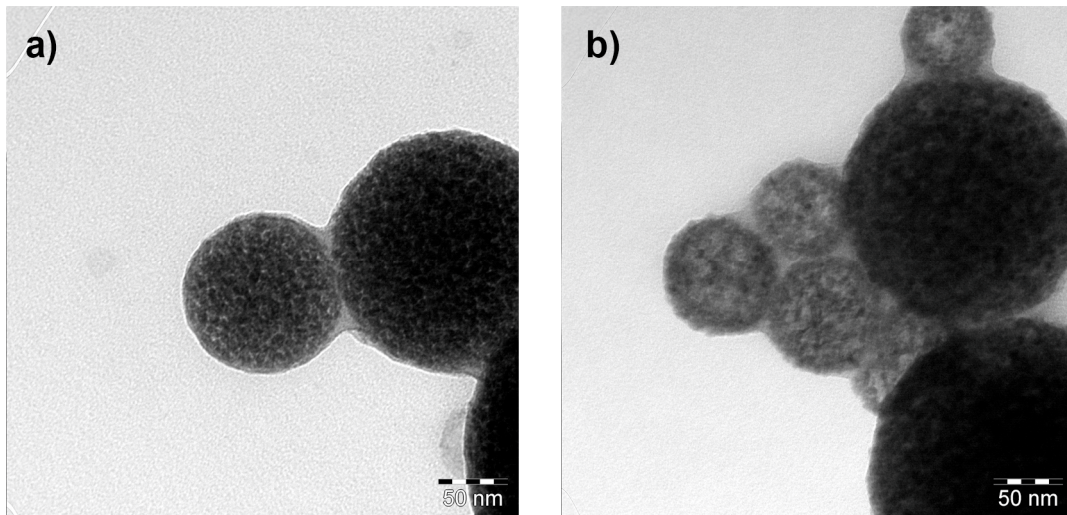
Die spezifische Oberfläche nimmt zunächst linear mit der Templatkonzentration zu. Die größte BET-Oberfläche von  $144 \text{ m}^2/\text{g}$  wurde bei einer Templatmenge von  $12.5 \text{ mol}\%$  erhalten. Bei Konzentrationen von  $> 12.5 \text{ mol}\%$  nimmt diese jedoch wieder ab. Somit ist es möglich  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel mit beliebigen BET-Oberflächen  $< 144 \text{ m}^2/\text{g}$  gezielt über Variation der Templatmenge herzustellen.

Das Precursorsystem  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4 / [\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  hat sich als sehr geeignet für die Synthese poröser  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien herausgestellt. Ein großer Vorteil des flüssigen ZnO-Precursors ist, dass dieser gleichzeitig die Rolle des Lösungsmittels übernimmt. Unerwünschte Trocknungseffekte, welche zur Entmischung der Precursoren führen, werden vermieden, sodass keine Phasenseparation erfolgt und man ein homogenes, dotiertes Material erhält. In der Gasphase sind diese Vorteile jedoch nicht von essentieller Bedeutung. Aufgrund der kurzen Verweildauer im Reaktor, ist die Zeitspanne zwischen dem Verdampfen des Lösungsmittels (Heizzone I), also dem Eintrocknen der Precursormischung und dem thermischen Zersetzen (Heizzone II) sehr kurz. Durch die kinetische Kontrolle sind Probleme mit Phasentrennungen von untergeordneter Rolle. Daher sollte es möglich sein, auch eine feste Precursormischung für die Aerosolsynthese zu verwenden. Im Folgenden wird daher untersucht, wie sich die Verwendung des festen ZnO-Precursors  $[\text{MeZnO-}i\text{-Pr}]_4$  auf Materialeigenschaften, wie Morphologie und Porosität, auswirkt. Daher wurden in einem Referenzexperiment poröse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel aus  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4 / [\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  bzw.  $[\text{MeZnO-}i\text{-Pr}]_4 / [\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ -Mischungen unter identischen Bedingungen synthetisiert; Templatmenge und Mischungsverhältnis waren in beiden Fällen gleich. Die Physisorptionsmessungen in Abb. 43 zeigen deutliche Unterschiede in der Porosität.



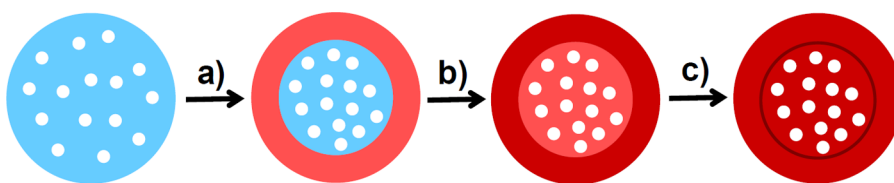
**Abb. 43 a)  $\text{N}_2$ -Physorptionsisothermen und (b) Porengrößenverteilung von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln, synthetisiert aus einem flüssigen (schwarz) und einem festen Precursorsystem (grau).**

Das adsorbierte Gasvolumen bei niedrigem Druck ist im Falle der festen Precursormischung deutlich geringer; die Partikel haben eine kleinere spezifische Oberfläche. Diese beträgt mit  $69.7 \text{ m}^2/\text{g}$  gerade mal die Hälfte der BET-Oberfläche von den Partikeln aus dem flüssigen Precursorgemisch. Die Hysterese ist zu höherem Druck verschoben. Somit haben die neuen Materialien im Vergleich zu den Partikeln, welche aus einer flüssigen Precursormischung hergestellt wurden, größere Poren. Die BJH-Porengrößenverteilung Abb. 43b zeigt eine deutlich breitere Verteilung; das Maximum liegt bei einem durchschnittlichen Porendurchmesser von  $D_{\text{pore}} \approx 8 \text{ nm}$ . Das Pulverdiffraktogramm in Abb. A 10a zeigt auch im Falle der festen Precursormischung keine separate ZnS-Phase; die Verweildauer im Reaktor ist also kurz genug dies zu verhindern. Die Kristallitgröße ist mit  $D_{\text{cryst}} [110] \approx 4.3 \text{ nm}$  (flüssige Precursormischung) und  $4.6 \text{ nm}$  (feste Precursormischung) für beide Materialien nahezu gleich. Jedoch ist im letzten Falle keinerlei Strukturierung vorhanden, wie das SAXS-Diffraktogramm in Abb. A 10b zeigt. Anhand der TEM-Aufnahmen (Abb. 44) ist zu sehen, dass die Wahl des Precursorsystems auch Einfluss auf die Morphologie der porösen Partikel hat. Die Nanopartikel aus der flüssigen Precursormischung haben einen homogenen Bildkontrast; die einzelnen Kristallite sind gleichmäßig im Partikel verteilt. Bei den Nanopartikeln, welche aus der festen Precursormischung synthetisiert wurden, nimmt der Kontrast zur Mitte des Partikels ab. Dies legt nahe, dass die Nanopartikel eine hohlkugelartige Morphologie mit einer dichten Schale und einem porösen Kern haben.



**Abb. 44: TEM-Aufnahmen von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln, synthetisiert aus einem flüssigen (a) und einem festen Precursorgemisch (b).**

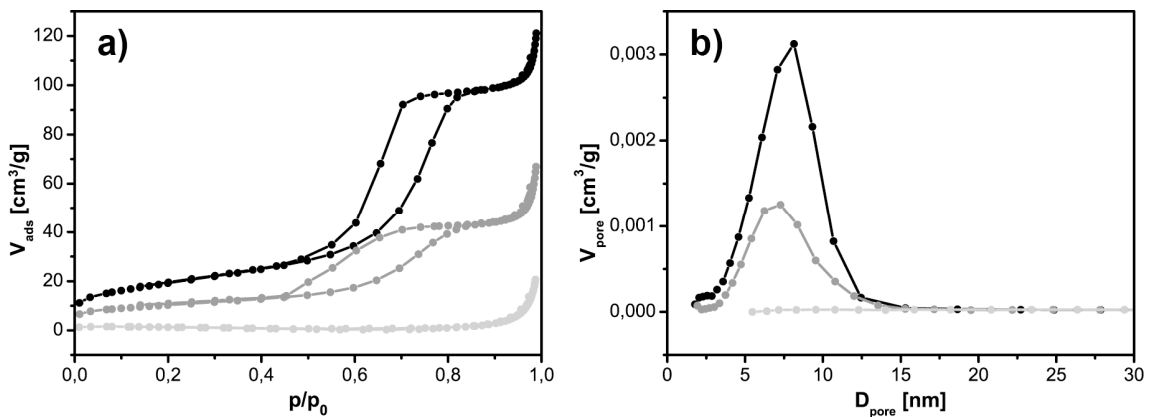
Dieser Effekt lässt sich über das Eintrocknungsverhalten der Precursortröpfchen in der Gasphase erklären. Zunächst sind Precursormoleküle und Templat homogen über das Tröpfchen verteilt. Wenn das Lösungsmittel verdampft, kristallisieren die Precursormoleküle von außen nach innen. Somit entsteht außen eine feste Schale, während der Kern zunächst flüssig bleibt. Die Templatmoleküle reichern sich im Inneren an (Abb. 45a). Schreitet der Verdampfungsprozess fort, so kristallisieren auch die Moleküle im Kugellinneren um das Templat herum (Abb. 45b). Währenddessen zersetzen sich bereits die äußeren Precursormoleküle, die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Bildung findet von außen nach innen statt (Abb. 45b).



**Abb. 45: Schematische Illustration des Bildungsmechanismus bei der Entstehung von hohlkugelähnlichen, porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln aus festen Precursoren.**

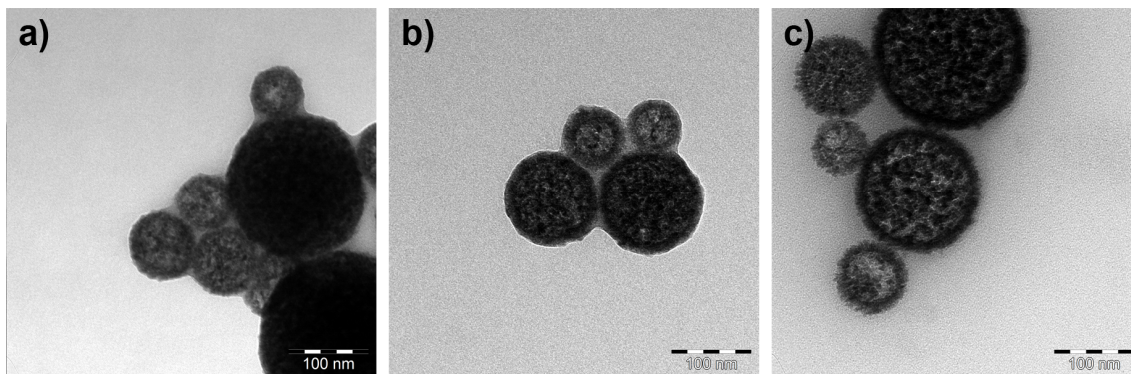
Somit entstehen Partikel, welche im Inneren eine geringere Materialdichte als in der Schale haben. Um zu überprüfen, wie sich kleinere Templatmoleküle auf Porosität und Morphologie auswirken, wurde die Synthese unter denselben Reaktionsbedingungen auch mit Brij 56 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ ) und Brij 30 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ ) anstelle von Brij 58 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$ ) durchgeführt. Die Physisorptionsisothermen in Abb. 46a zeigen deutliche Unterschiede im adsorbierten Gasvolumen bei niedrigem Druck; die Materialien haben somit

unterschiedlich große BET-Oberflächen. Diese betragen  $69.7 \text{ m}^2/\text{g}$  (Brij 58),  $36.7 \text{ m}^2/\text{g}$  (Brij 56) sowie  $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$  (Brij 30). Mit abnehmender Templatgröße nimmt auch die spezifische Oberfläche ab.



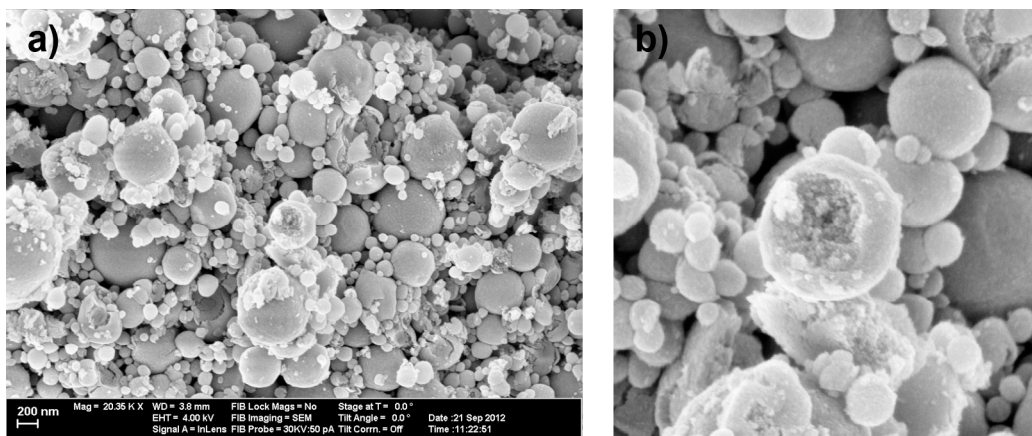
**Abb. 46:** a)  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen und (b) BJH-Porengrößenverteilung von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln. Bei Synthese verwendete Template: Brij 58 (schwarz), Brij 56 (grau) und Brij 30 (hellgrau).

Die Hysterese ist im Falle von Brij 56 zu kleinerem Druck verschoben; die Porengröße nimmt erwartungsgemäß mit einem kleineren Templat ab. BJH-Porengrößenverteilung in Abb. 46b zeigt ein Maximum bei ca.  $D_{\text{pore}} \approx 7 \text{ nm}$ ; die durchschnittliche Porengröße ist kleiner als im Falle von Brij 58 ( $D_{\text{pore}} \approx 8 \text{ nm}$ ). Die Probe, welche mit Brij 30 synthetisiert wurde, weist nur eine sehr geringe BET-Oberfläche auf. Dies ist auf die Abwesenheit von zugänglichen Poren zurückzuführen. Die  $\text{N}_2$ -Physisorptions-isothermen zeigen keine Hysterese; die Partikel sind somit nicht porös. Pulverdiffraktogramme der drei Materialien sind in Abb. A 11 zu sehen. Die Kristallinität ist bei allen Proben gleich; eine separate ZnS-Phase liegt in keinem Fall vor. Keines der Materialien zeigt eine geordnete Strukturierung (SAXS-Diffraktogramme in Abb. A 11b). Die Wahl des Templates hat auch Auswirkungen auf die Morphologie der Partikel. Wie anhand der TEM-Aufnahmen in Abb. 47 und Abb. A 12 zu sehen ist, nimmt der Hohlkugelcharakter mit abnehmender Templatgröße zu. Im Falle von Brij 30 ist dieser Effekt sehr ausgeprägt. Die Schale hat eine Dicke von ca. 18 nm und weist einen sehr hohen Bildkontrast auf. Die Partikelmitte wirkt optisch porös. Dies steht jedoch im Gegensatz zu den Physisorptionsdaten. Es ist zu vermuten, dass die Partikel einen porösen Kern haben. Da die Schale jedoch sehr dicht ist, könnten Poren im Kugellinneren nicht zugänglich sein.



**Abb. 47: TEM-Aufnahmen von hohlkugelähnlichen, porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln. Template: Brij 58 (a), Brij 56 (b) und Brij 30 (c).**

Um einen Blick in das Kugellinnere zu werfen, wurden die Partikel durch Anlegen einer mechanischen Kraft aufgebrochen. Hierfür wurde die Probe mit 10 Tonnen in der Hydraulikpresse belastet. Dies führte dazu, dass einige Partikel auseinanderbrachen, die SEM-Aufnahme in Abb. 48a zeigt einige Bruchstücke. Viele Partikel sind außerdem stark deformiert.



**Abb. 48: (a) SEM-Aufnahmen von hohlkugelähnlichen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln (Brij 30) nach Belastung mit 10 Tonnen; (b) geplatzte Kugel (Bildausschnitt). Templat: Brij 30.**

In Abb. 48b ist die Nahaufnahme eines einzelnen Nanopartikels zu sehen. Die Schale ist sehr dicht, das Innere hingegen porös. Da das Kerninnere nun teilweise zugänglich ist, müsste die BET-Oberfläche deutlich größer sein. Die Physisorptionsmessung in Abb. A 13 zeigt eine erhöhte Gasadsorption und eine Hysterese im Bereich  $p/p_0 \approx 0.5-0.8$ , was auf das Vorhandensein von Mesoporen schließen lässt. Die berechnete BET-Oberfläche beträgt nun  $43.3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Abb. A 13 zeigt eine sehr breite Porengrößenverteilung mit einem Maximum bei  $D_{\text{pore}} \approx 7.5 \text{ nm}$ . Da die Verteilung bei größeren Poren nicht auf null zurückgeht, kann darauf geschlossen werden, dass auch größere Anteile an Makroporen enthalten sind. Dies wird durch die Hysterese im Druckbereich  $p/p_0 \approx 0.85-0.95$  bestätigt.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass hochporöse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel über den Aerosol-Spray-Prozess aus dem Precursorgemisch, bestehend aus  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ , unter der Verwendung des Templatmoleküls Brij 58 hergestellt werden können. So wurden Materialien mit einer BET-Oberfläche von bis zu  $144 \text{ m}^2/\text{g}$  synthetisiert. Dies ist ein sehr beachtlicher Wert für poröse ZnO-Materialien. Mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen wurde gezeigt, dass die Nanopartikel hierarchisch aufgebaut sind. Sie bestehen aus kleinen, ca. 3-4 nm großen Kristalliten, welche lose angeordnet sind. Dieser hierarchische Aufbau ist für die hohe spezifische Oberfläche verantwortlich. Eine strukturierte Anordnung ist kaum vorhanden. Dennoch weisen die Partikel Mesoporen mit einer engen Porengrößenverteilung auf. Die durchschnittliche Größe beträgt  $D_{\text{pore}} \approx 3.3 \text{ nm}$ . Es wurde gezeigt, dass die BET-Oberfläche gezielt im Bereich  $< 144 \text{ m}^2/\text{g}$  über die eingesetzte Templatmenge eingestellt werden kann. Durch Variation des Precursorsystems ist es möglich, Einfluss auf die Partikelmorphologie zu nehmen. Bei Verwendung des festen Precursorgemisches, bestehend aus  $[\text{MeZnO-}i\text{-Pr}]_4$  und  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$ , wurden Partikel mit einer hohlkugelähnlichen Morphologie erhalten. Dieser Effekt konnte durch die Verwendung eines kurzkettigeren Templates verstärkt werden. Die hohlkugelähnlichen Partikel haben eine dichte Schale und einen porösen Kern. Die Poren im Kugellinneren sind somit nicht zugänglich.

#### 4.2.2.2 Anwendungen in der Abwasserreinigung und der Katalyse

Zinkoxid ist ein nicht-toxisches Material und wird daher für Dekontaminationsanwendungen im Umweltbereich verwendet. So kann es zum Beispiel giftige Schwermetallionen durch Photoreduktion unter UV-Bestrahlung aus einer wässrigen Lösung entfernen oder organische Schadstoffe durch photokatalytische Zersetzung eliminieren.<sup>[53]</sup> Hierarchisch strukturierte, poröse Materialien haben den Vorteil, dass sie aus kleinen Kristalliten aufgebaut sind und über eine große innere Oberfläche verfügen, aber dennoch leicht aus einer Lösung entfernt werden können. Somit sind die in Kapitel 4.2.1 vorgestellten porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel potentiell für Dekontaminationsanwendungen geeignet. Aufgrund der Schwefeldotierung absorbieren sie einen größeren Spektralbereich an sichtbarem Licht, was für photokatalytische Farbstoffzersetzen unter natürlichen Bedingungen, also im Sonnenlicht, von Vorteil ist.

Zunächst wurde untersucht, ob die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel geeignet sind um größere Mengen an Schwermetallionen zu adsorbieren und ob diese aus einer wässrigen Lösung entfernt werden können. Als Modellsystem wurde eine wässrige  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit einer  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration von 1000 ppm gewählt. Hierin wurden die Partikel mittels Ultraschall dispergiert und für fünf Stunden im Dunklen gerührt. Anschließend wurden diese über Zentrifugation abgetrennt. Aufgrund der blauen Färbung der Partikel ließ sich erahnen, dass diese größere Mengen an Kupferionen adsorbieren konnten. Die

$\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration im Zentrifugat wurde über Atom-absorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt und daraus die Menge an adsorbierten Kupferionen pro Gramm Material berechnet. Diese betrug  $721 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{Partikel}}$ . Somit adsorbieren die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel eine beachtliche Menge an Kupferionen. Die hohen Adsorptionskapazitäten von porösen ZnO-Materialien lassen sich durch einen Multilagenadsorptionsmechanismus erklären.<sup>[46]</sup> Die adsorbierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen werden teilweise hydrolysiert und Cu-O-Cu-Multilagen entstehen. Um die Adsorptionskapazität weiter zu erhöhen, wurden die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel während der Adsorption bestrahlt.<sup>[130]</sup> Um eine Reduktion der Metallionen zu ermöglichen, muss eine Opfersubstanz beigefügt werden, welche leicht oxidierbar ist. Zu diesem Zweck wurde die Adsorption nun in einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Gemisch durchgeführt.<sup>[131]</sup> Es wurden drei Ansätze gewählt. Die erste Probe wurde mit UV-Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die zweite Probe sollte nur mit sichtbarem Licht bestrahlt werden. Aus diesem Grund wurde ein  $400 \text{ nm}$  „cut-off“-Filter vorgeschaltet. Das Referenzexperiment fand im Dunklen statt; alle anderen Parameter waren identisch. Die Adsorptionskapazitäten in Abhängigkeit von der Bestrahlung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

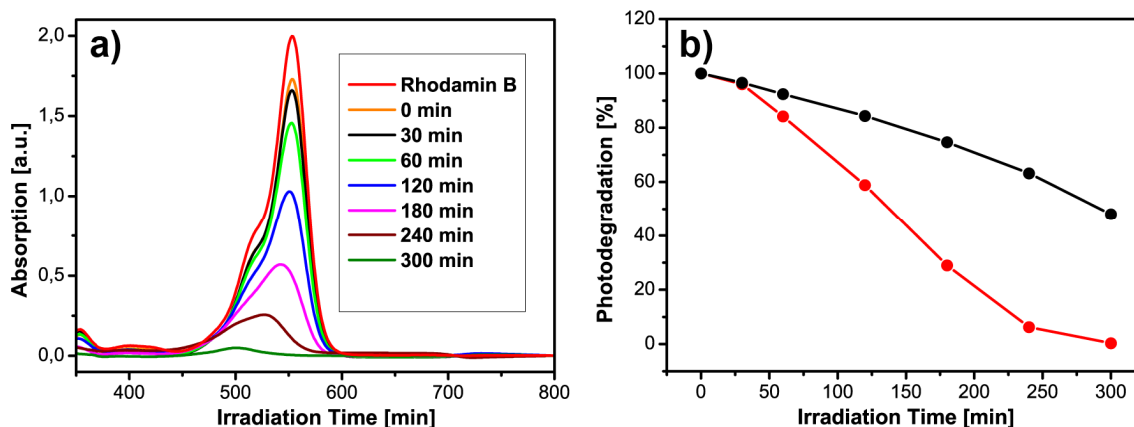
**Tabelle 3: Adsorptionskapazitäten der porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel unter Bestrahlung.**

<i>Bestrahlung</i>	<i>Adsorptionskapazität</i> <i>[<math>\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{Partikel}}</math>]</i>
UV-Lampe	846
UV-Lampe + $400 \text{ nm}$ „cut-off“-Filter	813
ohne Bestrahlung	790

Durch Bestrahlung mit Licht wurden die Adsorptionskapazitäten nochmals verbessert. Da die Bandlücke von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln in den langwelligen Bereich verschoben ist, konnte die Kapazität sogar durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht  $> 400 \text{ nm}$  erhöht werden. Der größte Effekt wurde erwartungsgemäß unter UV-Bestrahlung erzielt. Da auch das Referenzexperiment in einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Gemisch durchgeführt wurde, passt der Wert nicht exakt mit dem in  $\text{H}_2\text{O}$  gemessenen überein.

In der Literatur wurde bereits berichtet, dass schwefelhaltige Materialien auch in der photokatalytischen Farbstoffzersetzung verwendet werden.<sup>[68]</sup> Dies soll auch anhand der porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel überprüft werden. Um den Abbau von organischen Schadstoffmolekülen zu simulieren, wurde eine photokatalytische Zersetzung des Farbstoffs Rhodamin B durchgeführt. Als Lichtquelle wurde ein Solarsimulator gewählt, um die Reaktion unter möglichst natürlichen Bedingungen durchzuführen. Die Partikel wurden in einer wässrigen Rhodamin B Lösung dispergiert und zunächst eine Stunde im

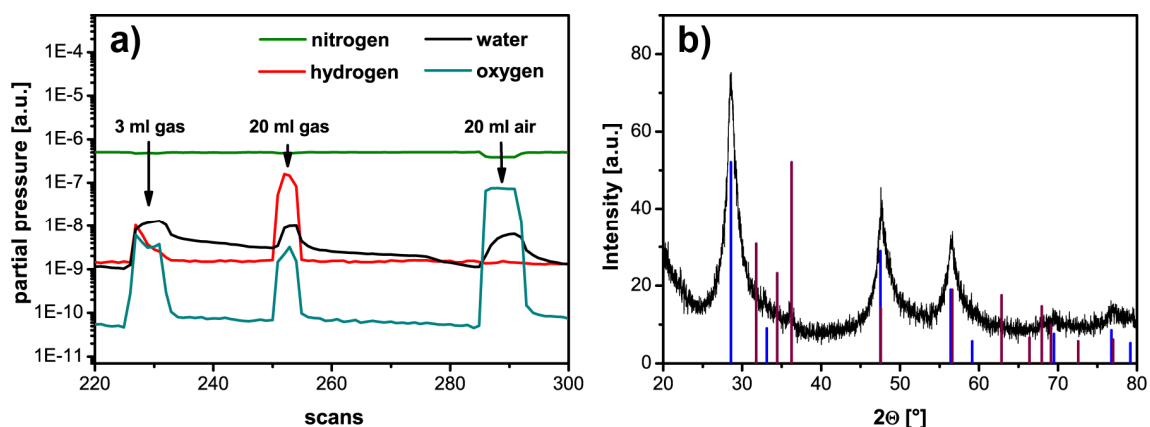
Dunkeln gerührt. Anschließend wurde die Probe mit dem Solarsimulator bestrahlt. Im Abstand von je 30 Minuten wurden Aliquote entnommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In einem Referenzexperiment wurde die photokatalytische Rhodamin B Zersetzung auch an porösen ZnO-Nanopartikeln durchgeführt. Um den Einfluss der Dotierung besser untersuchen zu können, mussten Materialien mit einer ähnlichen BET-Oberfläche gewählt werden (ZnO:  $\sim 63.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ :  $72 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Wie in Abb. 49 zu sehen ist verliert die Absorptionsbande von Rhodamin B mit der Zeit an Intensität; der Farbstoff wird durch die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel photokatalytisch zu farblosen Bestandteilen zersetzt. Nach 300 Minuten ist die Lösung nahezu komplett entfärbt.



**Abb. 49:** UV/Vis-Spektren zur Beobachtung der photokatalytischen Zersetzung von Rhodamin B durch den porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Katalysator; (b) prozentuale Farbstoffzersetzung durch porösen ZnO- (schwarz) und  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Katalysator (rot);  $I_{\text{max}}$  gemessen bei 553 nm.

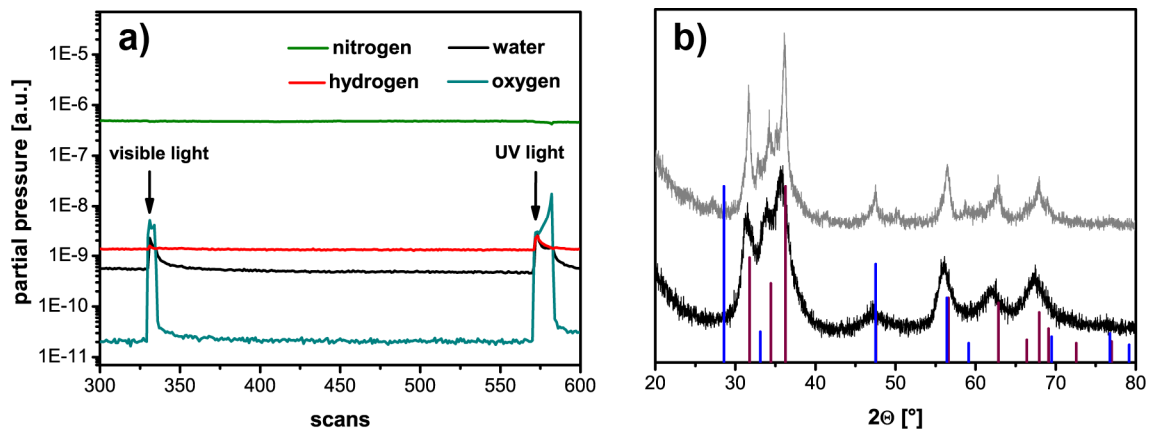
Um den Entwicklungsverlauf der Zersetzungsreaktionen für beide Materialien besser verfolgen zu können wurde in Abb. 49b die prozentuale Intensität des Absorptionssignals bei 553 nm in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Wie man erkennen kann nimmt diese im Falle der ZnO-Nanopartikel nur sehr langsam ab. Nach 300 Minuten sind noch ca. 50% der Farbstoffmoleküle intakt. Bei den  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln schreitet der Zersetzungsprozess deutlich schneller fort; nach 300 Minuten ist die Intensität nahezu bei null. Die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel sind somit katalytisch deutlich aktiver. Die kleine Differenz zwischen den BET-Oberflächen kann diesen Aktivitätsunterschied nicht erklären. Somit sind die optischen Eigenschaften der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien für diesen Effekt verantwortlich. Da sie einen breiteren Spektralbereich als die undotierten ZnO-Materialien absorbieren wird das Sonnenlichtspektrum besser ausgenutzt, was sich in einer besseren katalytischen Aktivität äußert. Die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien können nicht nur große Mengen an Schwermetallionen adsorbieren, sondern auch organische Farbstoffmoleküle photokatalytisch zersetzen und sind daher bestens für Dekontaminationsanwendungen wie z.B. der Aufreinigung von Industrieabwässern geeignet.

Aufgrund des wachsenden Bedarfs an regenerativen Energien wurde der photokatalytischen Wasserspaltung in den letzten Jahren ein großes Forschungsinteresse entgegengebracht.<sup>[92]</sup> Es besteht ein großer Bedarf an neuen, effizienten Katalysatormaterialien. Zwar sind Metalloxide potentiell für die photokatalytische Wasserspaltung geeignet, jedoch sind diese aufgrund ihrer großen Bandlücke nur unter UV-Bestrahlung aktiv. Sulfidische Materialien wie CdS sind aufgrund ihrer kleinen Bandlücke auch unter Sonnenlichtbestrahlung sehr effizient, jedoch muss für die Oxidationsreaktion ein Opferreagenz zugesetzt werden, um die Photokorrosion zu vermeiden.<sup>[92]</sup> Im obigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel aufgrund ihrer kleinen Bandlücke im Vergleich zum undotierten ZnO-Material eine erhöhte photokatalytische Aktivität aufweisen. Die Materialien können mit sehr hohen spezifischen Oberflächen synthetisiert werden und verfügen somit über viele katalytisch aktive Zentren. Sie sollten daher potentielle Katalysatormaterialien für die photokatalytische Wasserspaltung darstellen. Hierfür müssen zunächst ein Cokatalysator und ein passendes Opferreagenz gewählt werden.  $\text{Ru}_2\text{O}$  ist ein geeignetes Cokatalysatormaterial und kann in-situ aus  $\text{RuCl}_3$  dargestellt werden.<sup>[132]</sup> Als Opferreagenz wurde zunächst ein Gemisch aus  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  gewählt. Dieses hat sich in der Literatur als Opferreagenz bei Wasserspaltungsreaktionen mit sulfidischen Katalysatormaterialien bewährt.<sup>[133]</sup> Die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel wurden zusammen mit einer kleinen Menge  $\text{RuCl}_3$  in einer wässrigen Lösung aus  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  dispergiert. Anschließend wurde mit UV-Licht aus einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Schon nach kurzer Zeit konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das Gas wurde in einem mit Wasser gefüllten Reagenzglas gesammelt (Abb. A 14). Ein Teil des Gasvolumens wurde mit einer Spritze entnommen und in ein stickstoffgeflutetes Massenspektrometer (MS) gegeben.



**Abb. 50:** (a) Zusammensetzung des Gasmischs, welches während der photokatalytischen Wasserspaltung entstanden ist, Opferreagenz:  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; (b) PXRD des Photokatalysators nach der Reaktion; Pattern: ZnS-Sphalerit (blau, ICDD: 00-005-0566) und ZnO-Wurtzit (ICDD: 01-070-8070).

Das Massenspektrometer liefert die Gaszusammensetzung über einen langen Zeitraum; dies ist in Abb. 50a dargestellt. Die Zeitpunkte, zu denen die Gasgemische aus der photokatalytischen Reaktion eingespritzt wurden, sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Nachdem 3 bzw. 20 ml Gas eingespritzt wurden, ist ein deutlicher Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks zu erkennen. Auch der Anteil an Sauerstoff und Wasser nimmt deutlich zu. Wird hingegen in einer Referenzmessung Luft in das Spektrometer eingeleitet, so steigt der Wasserstoffpartialdruck nicht an. Somit kann gefolgert werden, dass bei der photokatalytischen Reaktion tatsächlich größere Mengen an Wasserstoff entstanden sind. Nach beendeter Reaktion wurde das Katalysatormaterial durch Zentrifugation isoliert und mittels PXRD untersucht. Wie man in Abb. 50b erkennen kann, hat das Material seine Zusammensetzung verändert. Anstelle der typischen ZnO-Reflexe sind nur noch ZnS-Reflexe in der Sphaleritmodifikation zu sehen; der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Katalysator hat sich durch Reaktion mit dem Opferreagenz umgewandelt. Da ZnS ein effektiver Photokatalysator unter UV-Bestrahlung ist, kann somit die Wasserstoffproduktion erklärt werden. Das System mit  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  ist als Opferreagenz nicht geeignet. Als Alternative bietet sich eine basische Glucoselösung an, da Zucker regenerativ hergestellt wird.<sup>[134]</sup> Allerdings zeigte die Reaktion keine sichtbare Gasentwicklung. Daraufhin wurde das Reaktionsgefäß verkleinert und die Gasprobe direkt dort entnommen. Über Massenspektrometrie konnte jedoch kein Wasserstoff nachgewiesen werden; das System  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{RuO}_2$  ist in einer basischen Glucoselösung nicht katalytisch aktiv. Daher wurde als alternatives Opferreagenz Methanol verwendet.<sup>[92]</sup> Vor der UV-Lampe wurde ein 400 nm „cut-off“-Filter angebracht, sodass die Suspension mit Licht  $> 400$  nm bestrahlt wurde. Nach 4.5 Stunden wurde die erste Gasprobe mittels Massenspektrometrie untersucht. In Abb. 51a ist ein leichter Anstieg der Wasserstoffkonzentration zu sehen. Somit konnte gezeigt werden, dass die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in der photokatalytischen Wasserspaltung unter sichtbarem Licht aktiv sind.



**Abb. 51:** (a) Zusammensetzung des während der photokatalytischen Wasserspaltung entstandenen Gasmischs, Opferreagenz: MeOH; (b) PXRd des Photokatalysators nach der Reaktion; Pattern: ZnS-Sphalerit (blau, ICDD: 00-005-0566) und ZnO-Wurtzit (ICDD: 01-070-8070).

Anschließend wurde der Filter entfernt und die Probe mit UV-Licht bestrahlt. Nun ist der Anstieg der Wasserstoffkonzentration deutlich zu erkennen. Nach beendeter Reaktion wurde der Katalysator isoliert und via Pulverdiffraktometrie untersucht. Wie in Abb. 51b zu sehen ist, hat sich das Material leicht verändert. Die Wurtzitreflexe laufen nach oben spitz zu, was auf kristalline Domänen schließen lässt. Es sind einige schwache Reflexe entstanden, die jedoch nicht Zinksulfid zugeordnet werden können. Außerdem hat sich der Schwefelanteil im Material von 11.3 auf 8.5 % verringert. Auch unter den gewählten Bedingungen trat leichte Photokorrosion auf. Die TEM-Aufnahme in Abb. A 17 zeigt, dass sich die Morphologie der Partikel kaum verändert hat.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe der porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel möglich ist, aus einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Gemisch unter Sonnenlichtbestrahlung Wasserstoff zu generieren. Über die katalytische Effizienz konnte keine Aussage getroffen werden, da es nicht möglich war, die Menge an Wasserstoff quantitativ zu bestimmen. Um dies zufriedenstellend durchführen zu können, wird ein GC-MS-Gerät benötigt, welches die Massen von kleinen Gasen detektieren und direkt an das Reaktionsgefäß gekoppelt werden kann.<sup>[92]</sup> Mit solch einer Apparatur wäre es möglich, die Wasserstoffentstehung über einen langen Zeitraum zu verfolgen. Somit könnte auch untersucht werden, nach welcher Zeit die katalytische Aktivität abnimmt und wie stark sich die Photokorrosion auf die Wasserstoffentstehung auswirkt. Leider stand ein solches Gerät nicht zur Verfügung, sodass die Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnten.

### 4.2.3 Temperaturstabile, mesoporöse $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel

In Kapitel 4.2.2 wurde der Einfluss von Dotierung auf Kristallinität und Porosität am Beispiel hierarchisch strukturierter, Schwefel dotierter ZnO-Nanopartikel demonstriert. Es wurde gezeigt, dass das Kristallwachstum durch gezielte Dotierung gehemmt werden kann, was die Synthese hochporöser Systeme ermöglichte. Unerwünschte Sinterprozesse an Zinkoxidmaterialien sind besonders bei Hochtemperaturanwendungen problematisch, da diese zu einem Verlust der Morphologie und katalytisch aktiver Oberflächen führen. Daher soll im Folgenden untersucht werden, ob die thermische Stabilität von ZnO-Nanostrukturen durch Anwesenheit von Dotierungselementen erhöht werden kann. Schwefel ist als Dotierungselement zu diesem Zweck nicht geeignet, da er bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffatmosphäre zu  $\text{SO}_2$  oxidiert wird und aus dem Material entweicht.<sup>[120]</sup> Aus diesem Grund sind Metallionen die bessere Wahl, da bei hohen Temperaturen lediglich eine Phasenseparation auftreten kann. Als Dotierungselement wurde Aluminium gewählt, da  $\text{Al}^{3+}$  einen vergleichbaren Ionenradius wie  $\text{Zn}^{2+}$  besitzt. Weiterhin verfügen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Materialien über interessante, elektronische Eigenschaften und finden Anwendung in der Optoelektronik,<sup>[135]</sup> der heterogenen Katalyse<sup>[89]</sup> oder der Sensorik.<sup>[136]</sup> Die Verbindung  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  wurde bei der Synthese poröser  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel als Precursor für das Dotierungselement gewählt. Darüber hinaus wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie für die Synthese poröser  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel aus Kapitel 4.2.2.1 gewählt. Die TEM-Aufnahme in Abb. 52a zeigt die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Materialien nach dem Kalzinieren; diese liegen ebenfalls als polydisperse, sphärische Partikel vor.

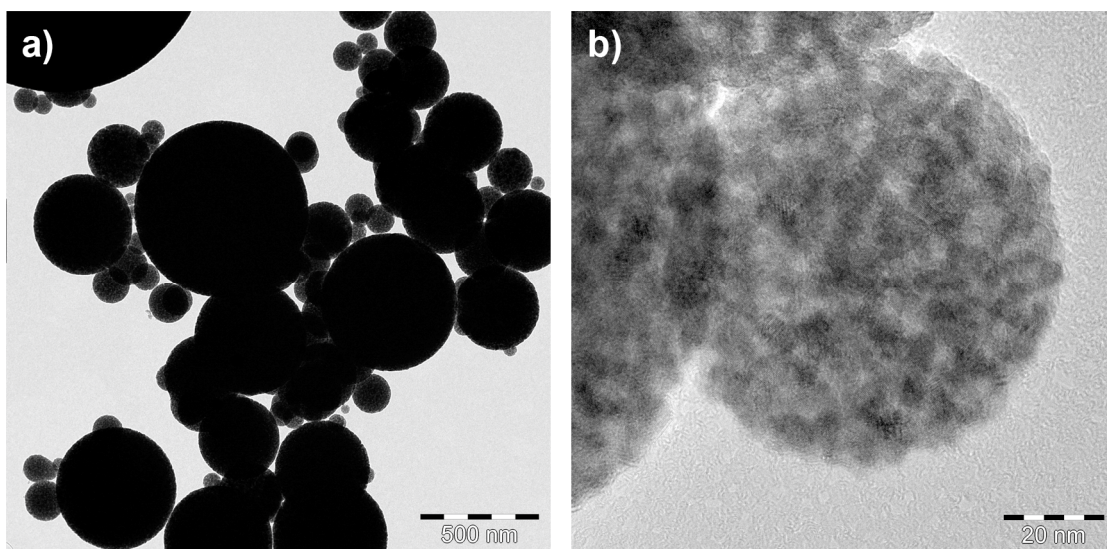
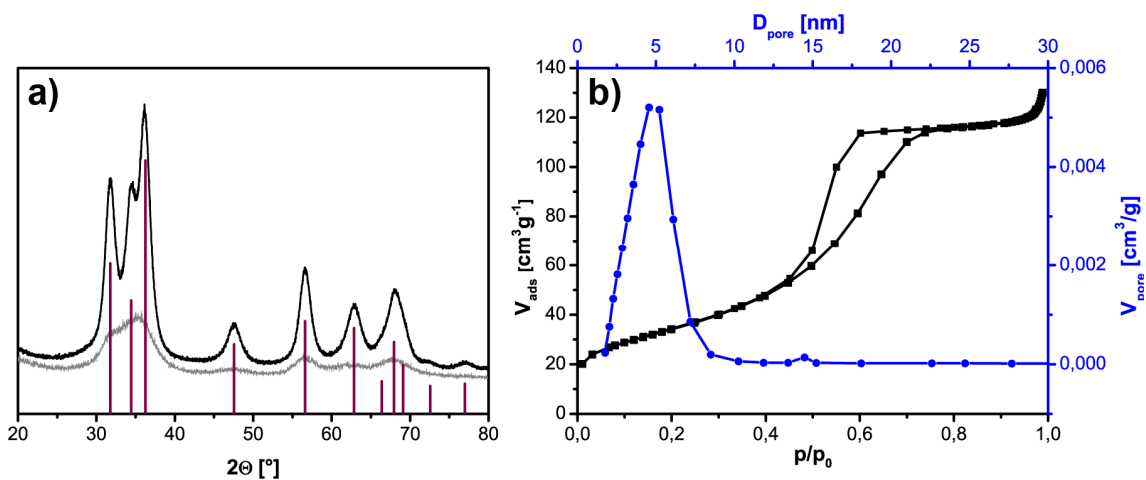


Abb. 52: TEM Aufnahme von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln.

Die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel (Abb. 52b) sind ebenfalls hierarchisch aus kleinen Kristalliten aufgebaut. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen lassen sich keine Unterschiede in der Morphologie zwischen den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ - und den  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln erkennen. Dies demonstriert, dass mit dem templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess eine vielseitige Methode entwickelt wurde, um poröse ZnO-Nanopartikel mit den verschiedensten Elementen dotieren zu können. Voraussetzung hierfür ist lediglich die Wahl eines geeigneten, metallorganischen Precursors für das Dotierungselement.

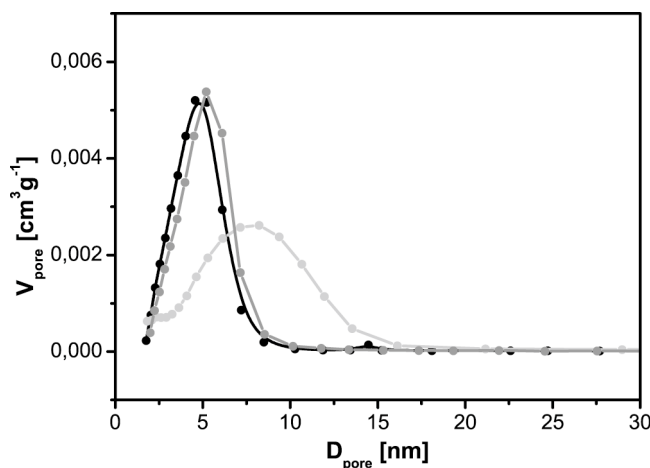
Um Informationen über die Kristallinität der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel zu erhalten, wurden diese vor und nach dem Kalzinieren mittels Pulverdiffraktometrie untersucht (Abb. 53a). Die Partikel lagen unmittelbar nach dem Aerosol-Prozess ebenfalls nahezu amorph vor, erst durch das Kalzinieren wurde ein nanokristallines Material erhalten. Im Diffraktogramm sind die typischen ZnO-Wurtzitreflexe zu sehen. Eine separate  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase liegt nicht vor. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Aluminium in das Kristallgitter eingebaut wurde. Die Kristallitgröße wurde aus der integralen Breite des [110]-Reflexes berechnet und beträgt ca.  $\sim 4.2$  nm. Somit sind die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ - etwas kristalliner als die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel ( $D_{\text{cryst}[110]} \approx 3.3$  nm), besitzen aber eine deutlich kleinere Kristallitgröße als das undotierte ZnO-Material ( $D_{\text{cryst}[110]} \approx 9.2$  nm).



**Abb. 53:** a) PXRD von amorphen (grau) und porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel (schwarz); b)  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen (schwarz) und BJH-Porengrößenverteilung (blau) von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln.

Anhand der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsdaten (Abb. 53b) ist zu sehen, dass es sich auch bei den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln um ein mesoporöses Material handelt; es liegen ebenfalls Typ-IV-Isothermen vor. Die BET-Oberfläche ist mit  $123 \text{ m}^2/\text{g}$  etwas kleiner als die der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel, welche unter identischen Bedingungen synthetisiert wurden. Dies ist auf den Unterschied in der Kristallinität zurückzuführen, da kleine Kristallite in der Summe eine größere Oberfläche aufweisen. Die BJH-Porengrößenverteilung ist sehr schmal und zeigt ein Maximum bei einer Porengröße von  $D_{\text{pore}} \approx 4.8$  nm. Dieser Wert

liegt zwischen denen von ZnO- ( $D_{\text{pore}} \approx 7.0$  nm) und  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln ( $D_{\text{pore}} \approx 3.3$  nm). Um zu untersuchen, ob die durchschnittliche Porengröße auch von der Kettenlänge des Templats abhängt, wurde die Synthese mit unterschiedlichen Templatmolekülen durchgeführt. Anstelle von Brij 58 ( $M_n \sim 1123$  g/mol) wurden die Pluronic Block-co-Polymere P-123 ( $M_n \sim 5800$  g/mol) und F-127 ( $M_n \sim 12600$  g/mol) verwendet.



**Abb. 54:** BJH-Porengrößenverteilung von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln. Bei der Synthese verwendete Template: Brij 58 (schwarz), Pluronic-P 123 (grau) und Pluronic F-127 (hellgrau).

Abb. 54 zeigt die BJH-Porengrößenverteilungen der verschiedenen Materialien. Es ist eindeutig zu erkennen, dass mit einem langkettigeren Templat auch die durchschnittliche Porengröße zunimmt. Unter Verwendung von P-123 beträgt diese  $D_{\text{pore}} \approx 5.3$  nm, im Falle von F-127 sogar  $D_{\text{pore}} \approx 8$  nm. Somit kann über die Wahl des Templates die Porengröße gezielt eingestellt werden.

Um Informationen über die Dotierungskonzentration zu erhalten, wurden die Materialien mittels ortsselektiver EDX-Spektroskopie analysiert (Abb. A 18); die Konzentration an Aluminium beträgt 6.2 %. Zusätzlich wurde das Material mittels XPS untersucht. Abb. 55a zeigt die typischen Photoelektronenpeaks der Zink-Elektronen in den p-Orbitalen. Die gemessenen Bindungsenergien entsprechen den üblichen Werten für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Materialien.<sup>[128]</sup> In Abb. 55b ist die Bindungsenergie der Elektronen aus dem Al-2p-Orbital zu sehen. Diese beträgt ca. 74.5 eV und stimmt ebenfalls mit den Literaturdaten überein.<sup>[128]</sup>

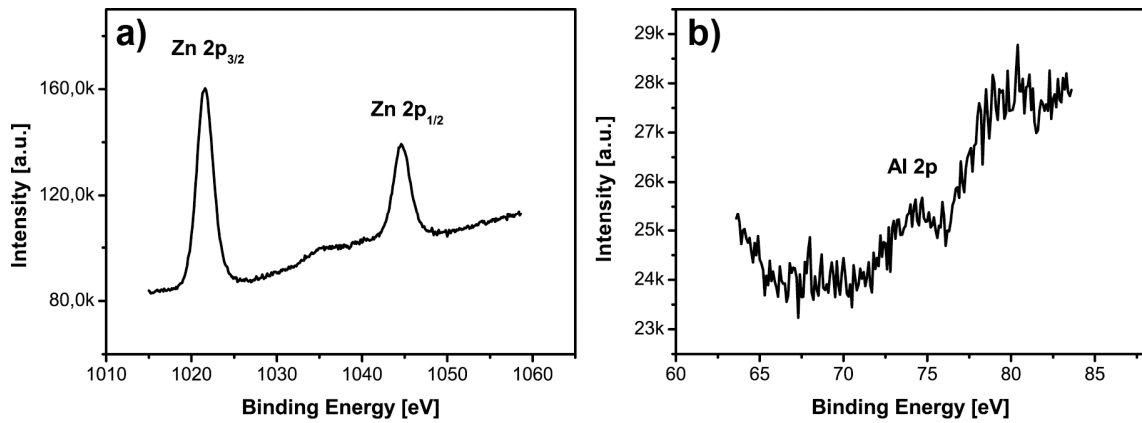


Abb. 55: XPS-Spektrum von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln.

Informationen über Oxidationszustand und Koordinationsgeometrie konnten aus dem XPS-Spektrum jedoch nicht erhalten werden. Zu diesem Zweck wurden die Materialien mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht, um die lokale Umgebung von  $\text{Al}^{3+}$  analysieren zu können. Aus der Literatur ist bekannt, dass nicht alle  $\text{Al}^{3+}$  Ionen Gitterplätze von  $\text{Zn}^{2+}$  einnehmen, sondern auch andere Gitterpositionen belegen können. Die Ionen sind somit unterschiedlich koordiniert und unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen. In einem typischen  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum sind aus diesem Grund meist mehrere Signale zu sehen.<sup>[84, 137]</sup> Eine unsymmetrische Koordination von  $\text{Al}^{3+}$  führt außerdem zu Quadrupolaufspaltungen. Dies äußert sich in einer Verbreiterung der Peaks.

Im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum in Abb. 56 ist ein schmaler Peak bei  $\sim 82$  ppm zu sehen. Die Linienbreite deutet auf eine hochgeordnete, kristalline Umgebung hin. Das Signal kann somit einer vierfach koordinierten Al-Spezies auf einem Zink-Gitterplatz zugeordnet werden. Dieser Punktdefekt wird in der Kröger-Vink-Notation als  $\text{Al}_{\text{Zn}}$  bezeichnet.<sup>[137a]</sup>

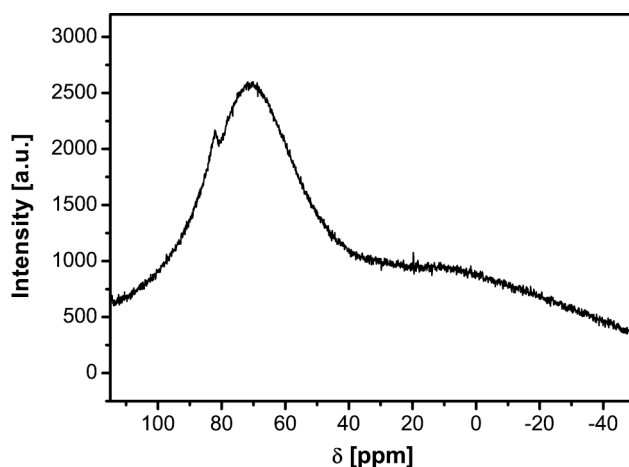
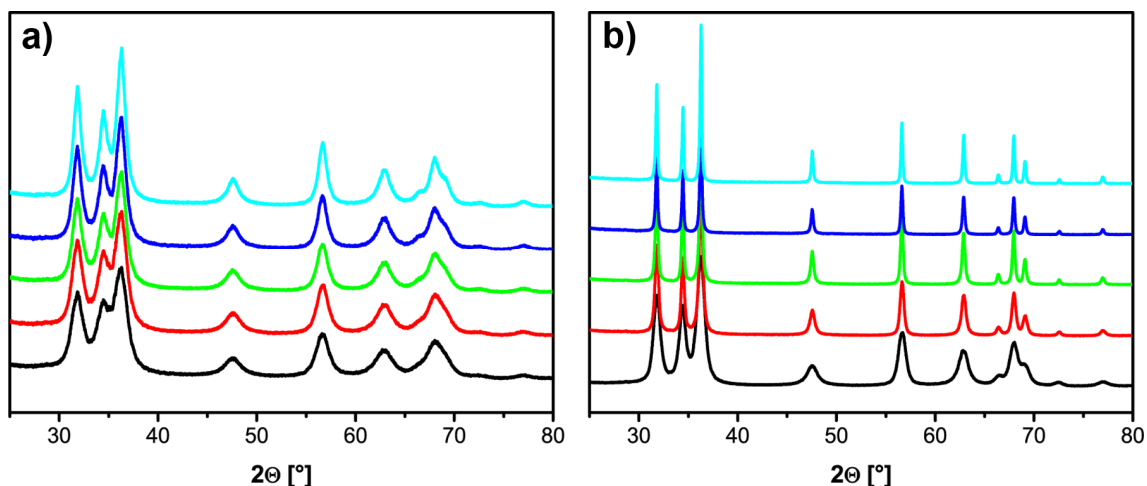


Abb. 56:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln.

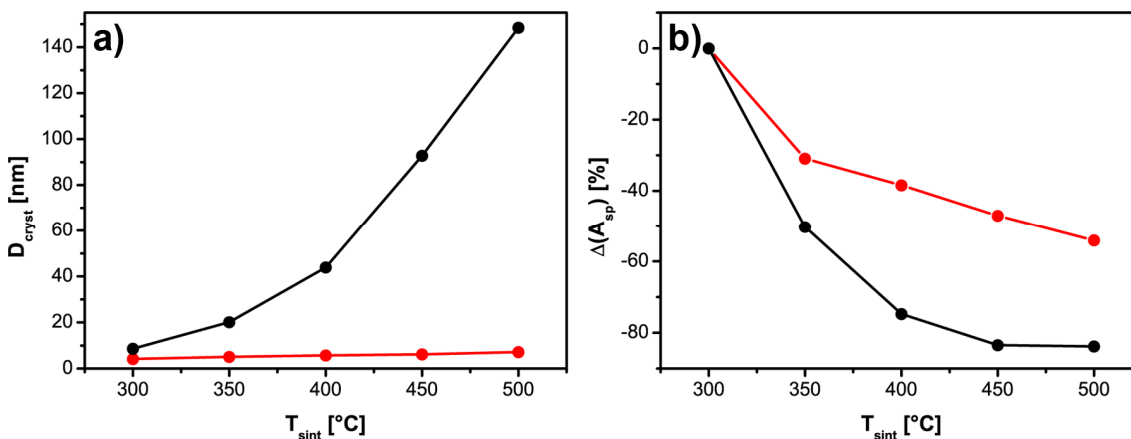
Außerdem ist ein sehr breiter Peak bei ca. 65 ppm zu sehen. Die Signalbreite lässt auf das Vorhandensein einer Spezies in einer ungeordneten Umgebung schließen. Vermutlich handelt es sich um vierfach-kordiniertes  $\text{Al}^{3+}$  auf einem Zwischengitterplatz.<sup>[137a]</sup> Die breite Schulter bei 40 bis -20 ppm lässt vermuten, dass weitere Spezies vorhanden sind, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. So könnte  $\text{Al}^{3+}$  auch in einer oktaedrischen (7 ppm) oder einer fünffach-Koordination (46 ppm) vorliegen.<sup>[84]</sup> Außerdem kann Aluminium wie in einem  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Spinell sechsfach-kordiniert sein, dies würde sich in einem Peak bei ca. 10 ppm äußern.<sup>[137b]</sup> Aufgrund der kleinen Kristallite ist ebenfalls zu vermuten, dass koordinativ ungesättigte Oberflächenspezies vorliegen, welche zur Signalbreite beitragen könnten. Mittels EDX- und XPS-Spektroskopie wurde die Aluminiumdotierung eindeutig nachgewiesen. Außerdem wurde über  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie ermittelt, dass unterschiedlich koordinierte Al-Spezies vorliegen. Die Donor-Spezies  $\text{Al}_{\text{Zn}}$  ist ebenfalls in großen Anteilen vorhanden.

Von anorganischen Keramiken ist bekannt, dass die Dotierung einen Einfluss auf physikalische Größen wie den thermischen Expansionskoeffizienten, die Glasübergangstemperatur und die Härte haben kann.<sup>[138]</sup> Insbesondere aus der Silikat-Chemie ist bekannt, dass die thermische Stabilität von Gläsern durch partielle Substitution von Silizium gegen Bor erhöht wird.<sup>[139]</sup> Bei dünnen Filmen aus dotierten Halbleitermaterialien kann die Leitfähigkeit durch Temperaturbehandlung verbessert werden.<sup>[140]</sup> Jedoch gibt es keine Studien darüber, wie sich Dotierung auf die thermische Stabilität von nanostrukturierten Materialien auswirkt. Um dies zu untersuchen, wurden sowohl ZnO- als auch  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel für jeweils 10 Stunden bei Temperaturen zwischen 350-500 °C gesintert. Um zu überprüfen, wie sich die Temperaturerhöhung auf die Kristallinität und die Porosität auswirkt, wurden nach jeder Temperaturbehandlung Pulverdiffraktometrie- und Physisorptionsmessungen durchgeführt. In Abb. 57 sind die Pulverdiffraktogramme bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt. Wie man in Abb. 57a erkennen kann, ändert sich die Reflexbreite nur geringfügig, die Temperatur hat kaum einen Einfluss auf die Kristallinität der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel. Die Kristallitgröße, welche aus der integralen Breite des [100]-Reflexes berechnet wurde, steigt von 4.2 nm (300 °C) auf lediglich 7.2 nm (500 °C) an. Im Vergleich weisen die ZnO-Nanopartikel ein sehr starkes Kristallwachstum auf.



**Abb. 57:** PXRD von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ - (a) und  $\text{ZnO}$ -Nanopartikeln (b) nach Temperaturbehandlung: 300 °C (schwarz), 350 °C (rot), 400 °C grün), 450 °C (blau), 500 °C (türkis).

In den Diffraktogrammen (Abb. 57b) ist zu sehen, dass die Reflexbreite deutlich abnimmt, die Kristallinität wird durch Sinterprozesse drastisch erhöht. So steigt die Kristallitgröße von 8.6 nm (300 °C) auf 148.5 nm (500 °C) an. Der direkte Vergleich in der temperaturabhängigen Zunahme der Kristallinität zwischen  $\text{ZnO}$ - und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel ist graphisch in Abb. 58a illustriert und in Tabelle A 1 dokumentiert.

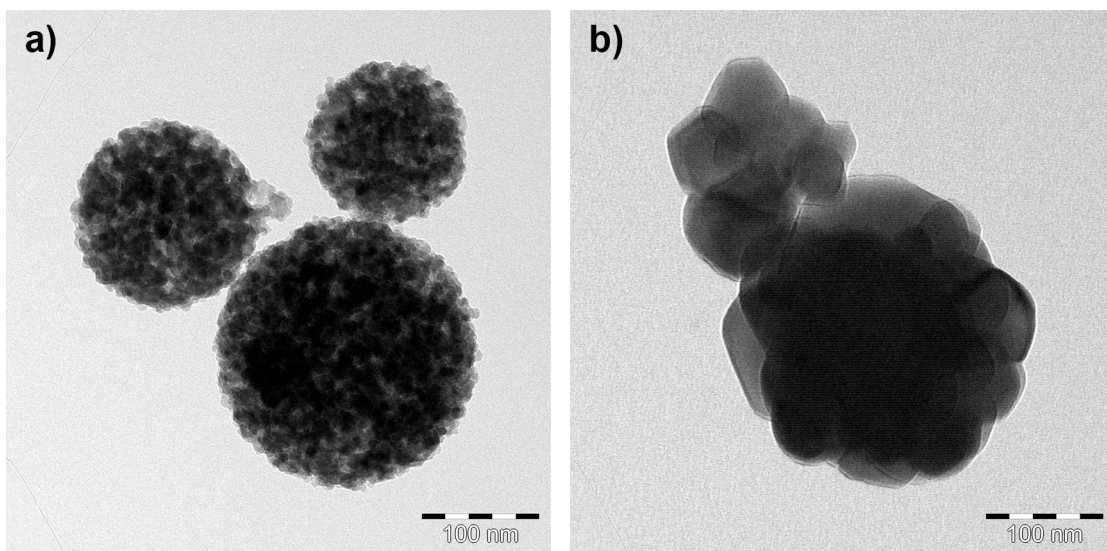


**Abb. 58:** Kristallitgröße (a) und Abnahme der BET-Oberfläche (b) in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur. Rot:  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -, schwarz:  $\text{ZnO}$ -Nanopartikel.

Mit zunehmendem Kristallwachstum wird die BET-Oberfläche reduziert, dies ist anhand der  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen in Abb. A 20 zu sehen. Sowohl bei den  $\text{ZnO}$ - als auch den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln nimmt das adsorbierte Gasvolumen im linearen Bereich mit zunehmender Temperatur ab. Die spezifische Oberfläche wird somit deutlich verkleinert. Im Falle der  $\text{ZnO}$ -Nanopartikel ist dieses Verhalten aufgrund des starken Kristallwachstums besonders ausgeprägt. Während die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Partikel bei 500 °C

lediglich 54% ihrer BET-Oberfläche verloren haben, sind es bei den ZnO-Materialien 83.8% (Abb. 58b). Gleichzeitig nimmt in beiden Fällen auch der Porendurchmesser zu. Dies ist an der Verschiebung der Hysterese zu höherem Druck (Abb. A 20) zu sehen. Bei den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln bleiben jedoch Mesoporen erhalten, die durchschnittliche Porengröße steigt von 3.9 nm auf nur 11.9 nm an. Im Falle von ZnO entstehen bereits ab 450 °C Makroporen; bei 500 °C liegt fast keine Porosität mehr vor. Zusammenfassend sind  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Materialien bei hohen Temperaturen deutlich stabiler.

Um zu ermitteln, wie sich Sinterprozesse auf die Morphologie der porösen Partikel auswirken, wurden diese mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (Abb. 59).



**Abb. 59: TEM-Aufnahme von porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ - (a) und ZnO-Nanopartikeln (b) nach Temperaturbehandlung bei 500 °C.**

Bei den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel bleibt die poröse Struktur und die Morphologie auch bei 500 °C erhalten. Im Falle der ZnO-Nanopartikeln sind die einzelnen Kristallite jedoch so groß geworden, dass die ursprüngliche poröse Struktur nicht mehr vorhanden ist.

Es konnte erstmals gezeigt werden, dass gezielte Dotierung eine vielversprechende Methode ist, um die Temperaturstabilität von Nanostrukturen zu erhöhen. Dies ist vor allem in der Katalyse wichtig, da eine Veränderung in der Morphologie, begleitet von dem Verlust zugänglicher Oberflächen, die Anzahl katalytisch aktiver Zentren verringert und zu einer Verminderung der Aktivität führt. Über den templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess konnten erfolgreich poröse  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel synthetisiert werden. Es stellte sich heraus, dass Aluminium ein geeignetes Dotierungselement ist, um das Kristallwachstum bei hohen Temperaturen zu verhindern und die poröse Struktur zu erhalten. Selbst bei 500 °C traten kaum Sinterprozesse auf, die Morphologie blieb unverändert. Bei den undotierten ZnO-Nanopartikeln führten Kristallisationsprozesse zu einem Verlust der Morphologie und zugänglicher Oberflächen. Bei

Materialanwendungen, welche bei hohen Temperaturen ablaufen, sind daher die porösen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel den undotierten vorzuziehen.

#### 4.2.4 Synthese poröser Kompositmaterialien und deren Anwendung in der heterogen katalysierten Methanolsynthese

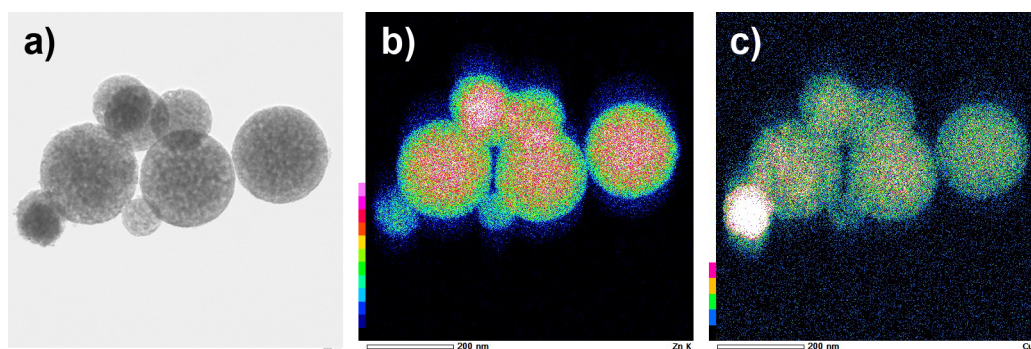
Wie in Kapitel 4.2.2.2 gezeigt wurde, sind poröse ZnO-Materialien mit hoher BET-Oberfläche in der Lage, große Mengen an Metallionen zu adsorbieren. Die Idee, Metallionen gezielt über Adsorption in ein poröses Material zu infiltrieren und dieses dadurch in ein Komposit-Material umzuwandeln, ist ein vielversprechender Ansatz für die Synthese neuer, funktionaler Materialien.<sup>[55]</sup> Von großem Interesse sind hierbei ZnO/Cu-Nanokomposite, da diese in der heterogen katalysierten Methanolsynthese Anwendung finden. Zunächst wurden die maximalen Adsorptionskapazitäten an Cu(II)-Ionen für die verschiedenen porösen ZnO-Nanopartikel ermittelt um herauszufinden, welcher Kupferanteil im Kompositmaterial maximal zugänglich ist. Hierfür wurden die Partikel für fünf Stunden in einer wässrigen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung dispergiert. Über Zentrifugation konnten diese aus der Lösung entfernt werden. Die verbleibende Cu(II)-Konzentration des Zentrifugats wurde über AAS bestimmt. Die maximalen Adsorptionskapazitäten der verschiedenen Materialien sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4: Cu(II)-Adsorptionskapazitäten der porösen Nanopartikel.**

<i>Nanopartikel</i>	<i>Adsorptionskapazität [<math>\text{mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{Partikel}}</math>]</i>
<b>ZnO</b>	1000
<b><math>\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}</math></b>	948
<b><math>\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x</math></b>	897

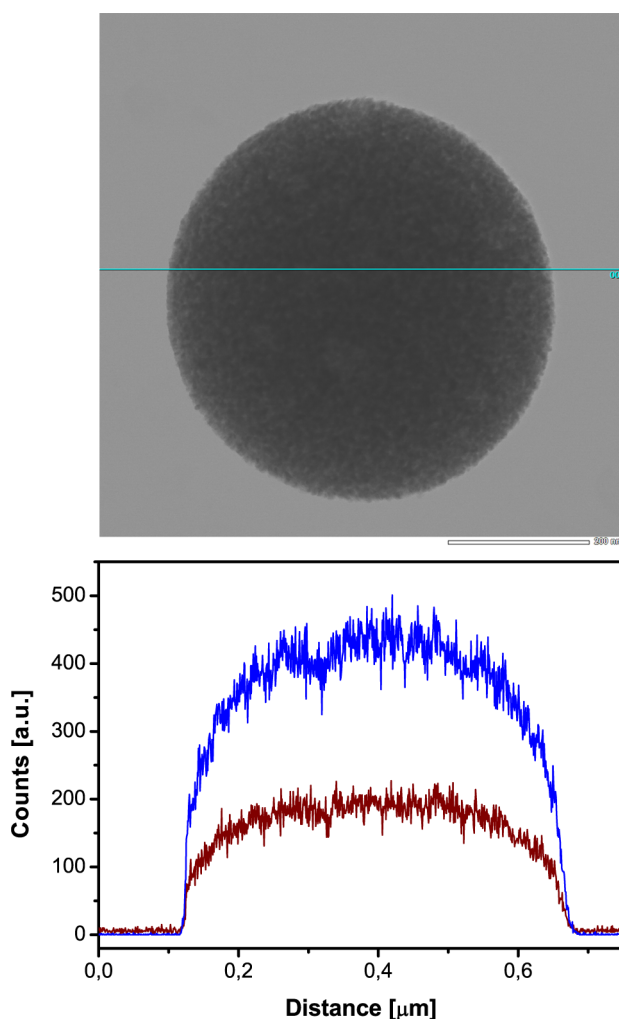
Aufgrund der porösen Struktur weisen alle drei Proben sehr hohe Adsorptionskapazitäten auf. Überraschenderweise ist diese bei den undotierten ZnO-Partikeln am größten, obwohl die Probe über die kleinste BET-Oberfläche verfügt. Ein linearer Zusammenhang zwischen Adsorptionskapazität und spezifischer Oberfläche liegt nicht vor. Vermutlich ist nicht nur die Größe der Oberfläche, sondern auch deren chemische Zusammensetzung entscheidend. Durch den Einbau von Aluminium- und Schwefelionen könnte die Anzahl an negativen Oberflächenladungen herabgesetzt werden, was die Wechselwirkung mit den positiv geladenen Cu(II)-Ionen beeinflusst. Die adsorbierten Mengen an Cu(II) sind jedoch in allen Proben deutlich höher, als für die Methanolsynthese erforderlich wäre. In

der Literatur konnte gezeigt werden, dass sich eine Aluminiumdotierung positiv auf die katalytische Aktivität in der Methanolsynthese auswirkt, da diese den synergistischen Effekt zwischen ZnO- und Cu-Nanopartikeln verstärkt.<sup>[84, 89]</sup> Aus diesem Grund wurden über Cu(II)-Adsorption zunächst Komposite aus den  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikeln mit einem Zn/Cu Verhältnis von 4:1 hergestellt. Hierfür wurden die porösen Partikel zusammen mit einer definierten Menge Cu(II) in Form von  $Cu(NO_3)_2$  in einer wässrigen Lösung vorgelegt. Die Cu(II)-Ionen wurden von den Materialien vollständig adsorbiert. Im neutralen Medium verändern die Partikel jedoch ihre Morphologie (Abb. A 21). Kristallite lösen sich ab und lagern sich zwischen den Partikeln an. Der Adsorptionsprozess wurde deshalb in einer NaOH/Glucose-Lösung durchgeführt, um dies zu verhindern. Die Partikel wurden nach der Adsorption mehrfach gewaschen und bei 300 °C kalziniert um Glucose-Rückstände zu entfernen. Wie in Abb. A 22 zu sehen ist, veränderte sich die Morphologie dabei nicht. Der Cu-Anteil wurde über EDX bestimmt und entspricht demjenigen, welcher über die Konzentration der Cu(II)-Lösung eingestellt wurde. Die Verteilung von Zink- und Kupferionen wurden mittels STEM-EDX-Elementmarkierungsexperimenten untersucht (Abb. 60).



**Abb. 60: STEM-EDX-Map von Cu(II) infiltrierten  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikel; (a) STEM-Aufnahme von Messbereich, (b) Zn-map, (c) Cu map.**

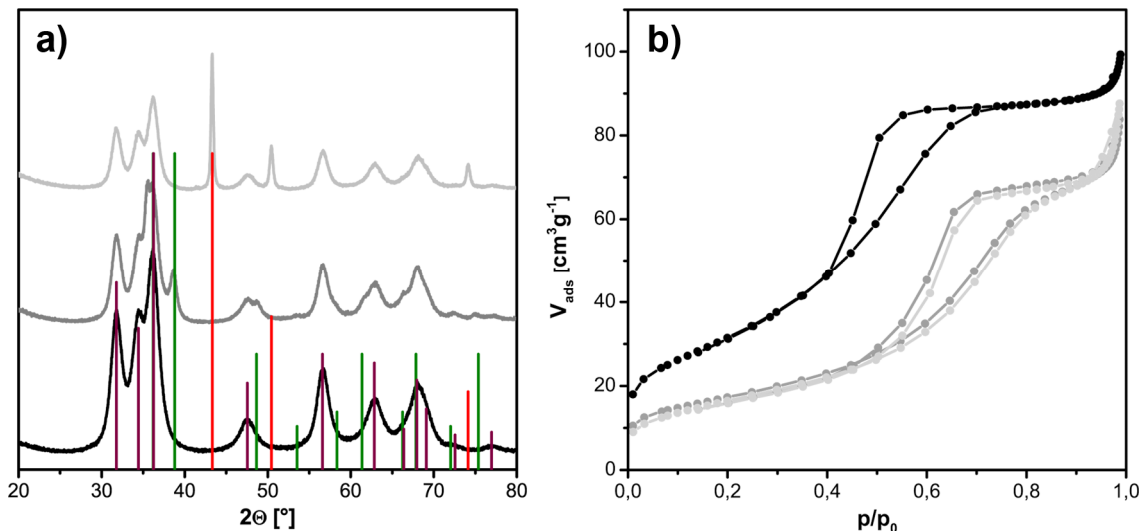
Die STEM-Aufnahme in Abb. 60a zeigt die Partikel, welche analysiert wurden. In Abb. 60b ist der Zn-map zu sehen. Der Cu-map in Abb. 60c beweist, dass alle Partikel neben Zink auch größere Mengen an Kupfer enthalten. Die Cu(II)-Ionen konnten erfolgreich adsorbiert werden und sind über alle Partikel verteilt. Jedoch geben Cu-EDX-Elementmarkierungsexperimente keine Auskunft darüber, ob die Cu(II)-Ionen durch die Porenflächen adsorbiert wurden oder sich lediglich an der Partikeloberfläche befinden. Poren an der Partikeloberfläche können leicht verstopfen, daher ist es möglich, dass innenliegende Poren nicht mehr zugänglich sind. Aus diesem Grund wurde ein EDX-linescan an einem einzelnen Partikel durchgeführt (Abb. 61). Dieser gibt das Zn/Cu-Verhältnis im Querschnitt eines Partikels an. Da die Materialdichte im Kugellinneren höher ist, nimmt erwartungsgemäß auch die Zn-Intensität zu.



**Abb. 61:** EDX-linescan von Cu(II) infiltrierten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikeln; blau: Zn, rot: Cu.

Auch die Cu-Intensität nimmt zur Mitte des Partikels deutlich zu. Dies zeigt, dass die Cu(II)-Ionen homogen über das gesamte Porensystem verteilt sind. Wären die Cu(II)-Ionen lediglich an der Partikeloberfläche adsorbiert, so würde die Intensität in der Partikelmittle abnehmen. Die quantitative Ionenadsorption aus wässriger Lösung ist demnach eine sehr gute Methode, um Cu(II) in die Poren zu infiltrieren.

Um zu untersuchen, wie sich der Infiltrationsprozess auf die Kristallinität und die Phasenzusammensetzung auswirkt, wurden die Proben mittels Pulverdiffraktometrie untersucht (Abb. 62a). Anhand der unveränderten Reflexbreite der ZnO-Wurtzitphase ist zu erkennen, dass die Kristallinität nicht beeinflusst wurde. Jedoch sind neue Reflexe bei  $38.6^\circ$  und  $48.7^\circ$  zu sehen, welche eindeutig der CuO-Phase zugeordnet werden können.



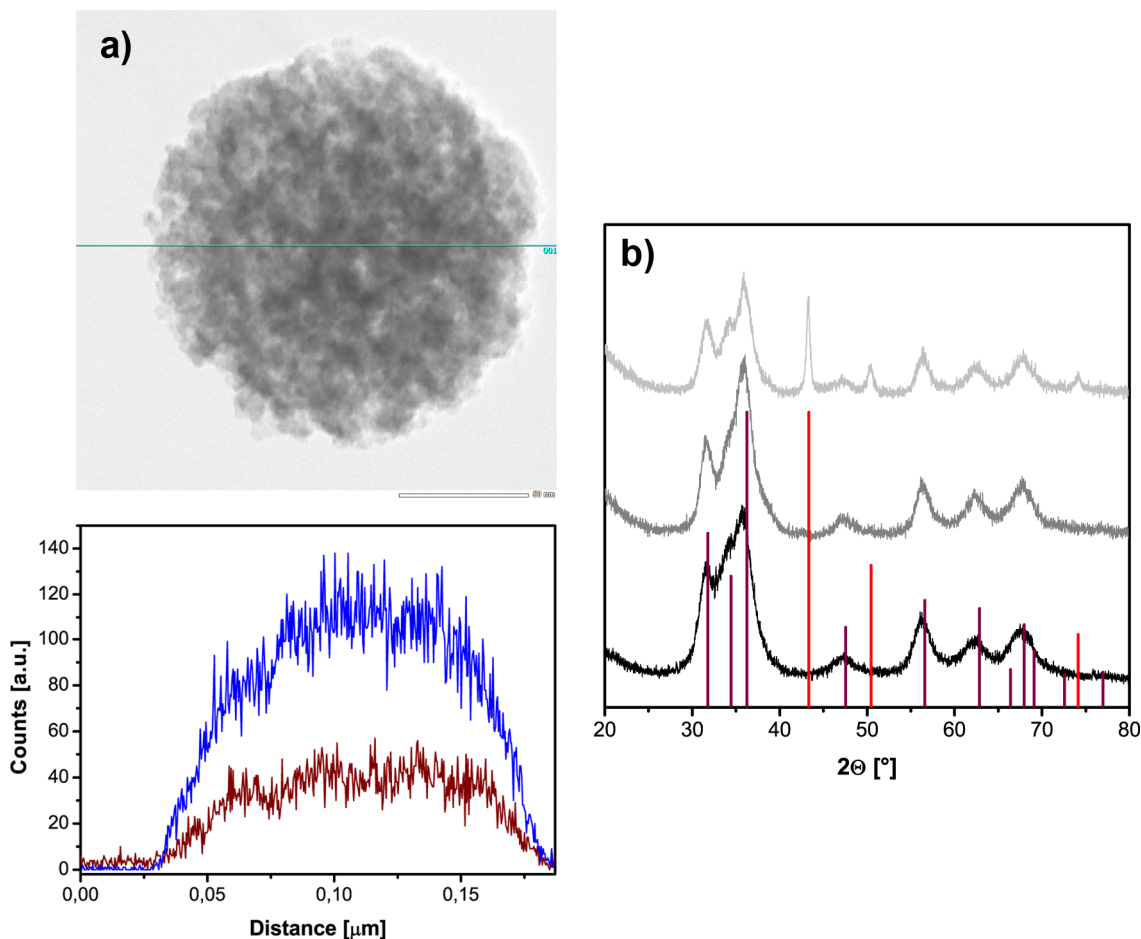
**Abb. 62: PXRD (a) und  $N_2$ -Physisorption (b) von  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikel (schwarz) nach Cu(II)-Infiltration (grau) und  $H_2$ -Reduktion (hellgrau). Pattern: ZnO (dunkelrot, ICDD: 01-070-8070), CuO (grün, ICDD: 00-003-0884) und Cu (rot, ICDD: 01-089-2838).**

Um katalytisch aktives Cu(0) zu generieren, müssen die in der Probe enthaltenen Cu(II)-Ionen reduziert werden. In der heterogen katalysierten Methanolsynthese wird dies direkt im Reaktor durchgeführt. Hier wird der Katalysator erst mit Wasserstoff reduziert, bevor Synthesegas eingeleitet wird und die darauffolgende Methanolsynthese abläuft. Um die Materialeigenschaften von  $Zn_{1-x}Al_xO/Cu(0)$  zu untersuchen, wurde die  $Zn_{1-x}Al_xO/Cu(II)$ -Probe mit Formiergas ( $N_2/H_2$ ) im Rohofen reduziert. Wie im Pulverdiffraktogramm in Abb. 62a zu sehen ist, ist dabei elementares Kupfer entstanden. Dieser entwickelte Syntheseweg für die Darstellung von Kompositmaterialien über die Cu(II)-Adsorption und anschließender Reduktion war somit erfolgreich.

Um Informationen über die Porosität der Materialien zu erhalten, wurden  $N_2$ -Physisorptionsmessungen durchgeführt. Erwartungsgemäß verkleinerte sich die BET-Oberfläche durch den Infiltrationsprozess. Jedoch fand im Material eine Umstrukturierung statt; die Hysterese ist zu höherem Druck verschoben und die Poren sind größer geworden. Die porösen  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Partikel stellen somit keine stabile Matrix dar, da sie ihre Struktur verändern und somit nicht formgebend für infiltrierte Stoffe sind. Die Reduktion hat keinen weiteren Einfluss auf die Porosität; die BET-Oberfläche des  $Zn_{1-x}Al_xO/Cu$ -Materials beträgt  $60.6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wie die TEM-Aufnahme in Abb. A 24 zeigt, weisen  $Zn_{1-x}Al_xO/Cu$ -Komposite dieselbe hierarchische Morphologie wie  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Materialien auf. Da sich die Ordnungszahl von Kupfer und Zink im Periodensystem der Elemente nur um 1 unterscheidet, ist die Elektronenstreuung im Transmissionselektronenmikroskop fast identisch. Da der Bildkontrast von ZnO und Cu gleich ist, können die einzelnen Kristallite nicht zugeordnet werden.

Auch aus den  $ZnO_{1-x}S_x$ -Materialien lassen sich erfolgreich Cu-Nanokomposite herstellen (Abb. 63). Diese unterscheiden sich optisch nicht von den  $Zn_{1-x}Al_xO/Cu$ -Partikeln. Die

Kristallinität verändert sich während des Cu-Adsorptionsprozesses ebenfalls nicht. Eine CuO-Phase ist jedoch nicht zu erkennen; die Cu(II)-Ionen liegen in einer amorphen Form vor (Diffraktogramm in Abb. 63b). Durch Reduktion mit Formiergas bildet sich die kristalline Cu-Phase aus.



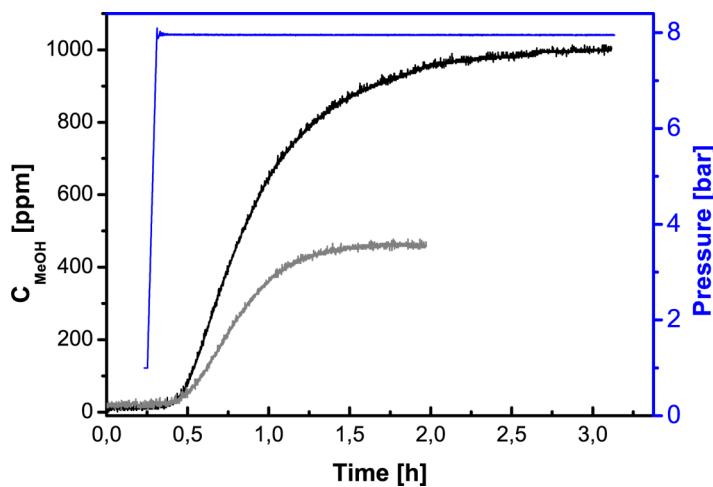
**Abb. 63:** (a) EDX-linescan von Cu(II) infiltrierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln (blau: Zn, rot: Cu); (b) PXRD von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln (schwarz) nach Cu(II)-Infiltration (grau) und  $\text{H}_2$ -Reduktion (hellgrau). Pattern: ZnO (dunkelrot, ICDD: 01-070-8070) und Cu (rot, ICDD: 01-089-2838).

Auch in diesem Fall wird die BET-Oberfläche durch die Cu(II)-Adsorption verringert (Abb. A 25) und beträgt nach der Reduktion  $52.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Poren verändern sich dabei ebenfalls und werden größer.

Aus den undotierten ZnO-Partikeln gelang die Synthese von Kompositmaterialien jedoch nicht. Zwar verändert sich die Kristallinität während dem Adsorptions- und Reduktionsprozess nicht, jedoch entsteht eine Cu-Phase, welche nicht in die ZnO-Matrix integriert ist. Wie die EDX-Analyse in Abb. A 26 zeigt, liegen separate Cu-Kristalle vor. Die ZnO-Partikel enthalten nahezu kein Kupfer. Die Synthese eines Kompositmaterials war in diesem Fall nicht erfolgreich. Eventuell sind die größeren Poren dafür

verantwortlich, dass die Cu-Spezies mobiler ist und außerhalb des Partikels kristallisieren kann.

Die Cu(II) infiltrierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel wurden in der Fakultät für Technische Chemie an der Universität Bochum als heterogene Katalysatormaterialien in der Methanolsynthese getestet. Zunächst wurden diese in-situ mit Wasserstoff (2% in He) bei 513 K reduziert. Anschließend wurde Synthesegas eingeleitet und die Methanolsynthese bei 8 bar und 493 K durchgeführt. Die Konzentration des entstandenen Methanols wurde detektiert. Bei den  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln wird nach 1.5 h eine konstante Methanolproduktion erreicht, bei den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel erst nach 2.5 h.



**Abb. 64:** Katalytische Aktivität von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$  (schwarz) und  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{Cu}$  (grau) in der heterogen katalysierten Methanolsynthese. Reaktionsbedingungen: 493 K, 8 bar; Zusammensetzung Synthesegas: 10%  $\text{CO}$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 14% He, 72%  $\text{H}_2$ .

Wie in Abb. 64 zusehen ist, sind beide Systeme katalytisch aktiv. Im Falle der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel entstehen deutlich größere Mengen an Methanol. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Schwefel als Katalysatorgift für Cu-basierte ZnO-Materialien gilt.<sup>[85]</sup> Der überlegene  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Katalysator wurde näher untersucht und mit einem industriellen  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ -Referenzkatalysator verglichen (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Katalytische Aktivitäten in der heterogen katalysierten Methanolsynthese.

<i>Katalysator</i>	<i>Katalytische Aktivität</i> [ $\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ ]	<i>Cu Oberfläche</i> [ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cu}}$ ]	<i>Intrinsische Aktivität</i> [ $\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{m}^2_{\text{Cu}}$ ]
<b><math>\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{Cu}</math></b>	349		
<b><math>\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}</math></b>	756	0.8	945
<b>ZnO-Ref (MeOH)</b>	4274	23.8	179

Dieser ist mit  $4274 \mu\text{mol/h}^{-1}\text{g}^{-1}$  mehr als fünfmal so aktiv wie der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Katalysator. Da die katalytische Aktivität maßgeblich von der Cu-Oberfläche und somit von der Anzahl an katalytisch aktiven Zentren abhängt, wurde diese über Lachgas-Frontalchromatographie („ $\text{N}_2\text{O}$  reactive frontal chromatography“) bestimmt. Die Cu-Oberfläche der Referenz beträgt  $23.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , die der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel lediglich  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die stark voneinander abweichenden Cu-Oberflächen sind somit für die Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Aktivität verantwortlich. Die sehr kleine Cu-Oberfläche der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$ -Nanopartikeln ist auf die enorme Cu-Kristallitgröße von 24 nm zurückzuführen. Die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Matrix ist nicht stabil genug, um das Cu-Kristallwachstum räumlich einzuschränken. Somit entstehen große Cu-Kristallite innerhalb der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Partikel. Aufgrund der geringen Cu-Oberfläche ist das System katalytisch weniger aktiv als das industrielle Referenzmaterial. Eventuell könnte dies durch Optimierung der Reduktionsbedingungen vermieden werden. Berücksichtigt man die tatsächlich für die Katalyse verfügbare Cu-Oberfläche, ergibt sich ein ganz anderes Aktivitätsverhältnis. Die intrinsische Katalysatoraktivität ist auf die Cu-Oberfläche normiert und berücksichtigt somit das Ungleichgewicht der beiden Katalysatorsysteme. Diese beträgt  $956 \mu\text{mol/h}^{-1}\text{m}_{\text{Cu}}^2$  für die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$ -Nanopartikel und lediglich  $179 \mu\text{mol/h}^{-1}\text{m}_{\text{Cu}}^2$  für das Referenzmaterial. Somit ist die Kupferoberfläche der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Partikel fünfmal aktiver als die der Referenz. Dies ist unter anderem auf die Aluminiumdotierung zurückzuführen. In der Literatur wurde bereits berichtet, dass intrinsische Defekte, welche durch die  $\text{Al}^{3+}$ -Dotierung induziert werden, den synergistischen Effekt zwischen Cu und ZnO verstärken und somit als elektronische Promotoren wirken. Da die Cu-Kristallite direkt in die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Matrix integriert sind, liegt eine große Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen vor, was den Synergismus nochmals verstärkt. Unter praktischen Gesichtspunkten ist jedoch die massenbezogene Aktivität von industriellen Katalysatoren entscheidend. Dennoch könnte die Erkenntnis über den Einfluss der Dotierung dabei helfen, noch effizientere Materialien zu entwickeln. Die Infiltration von Cu(II)-Ionen in poröse, dotierte ZnO-Systeme stellt hierbei eine vielversprechende Synthesemethode dar, da sie eine homogene Dispersität der Phasen garantiert. Außerdem ist es möglich, Einfluss auf jeden einzelnen Reaktionsschritt zu nehmen. So können zum Beispiel Dotierungskonzentration und Kupferanteil separat voneinander variiert und hinsichtlich einer besseren Katalysatoraktivität optimiert werden. Sollte es gelingen, die Cu-Oberfläche zu vergrößern, wäre es über den beschriebenen, neuartigen Syntheseweg möglich, höchst effiziente Katalysatoren zu entwickeln.

### 4.3 Halogenhaltige, n-dotierte ZnO Materialien aus neuartigen Single-Source-Precursoren

Transparente, leitfähige Filme wie z.B. ITO werden üblicherweise über physikalische Abscheidungstechniken hergestellt. Diese haben den Nachteil, dass hohe Kalzinierungstemperaturen benötigt werden. Da die Löslichkeit von Zinn in  $\text{In}_2\text{O}_3$  maßgeblich von der Temperatur abhängt,<sup>[141]</sup> werden Synthesemethoden, welche bei niedrigen Temperaturen ablaufen, benötigt, um eine hohe Dotierungskonzentration zu erzielen. Single-Source-Precursoren stellen einen vielversprechenden Syntheseansatz dar, um Metalloxide mit hohen Dotierungskonzentrationen herzustellen. Da die thermische Zersetzungsreaktion bei relativ niedrigen Temperaturen abläuft, kann eine homogene Verteilung des Dotierungselements erreicht werden. Samedov et al. demonstrierten die Synthese von neuartigen bimetallic Indium(III)-Zinn(II)-Alkoxiden.<sup>[142]</sup> Diese lassen sich unter milden Bedingungen zu Zinn dotiertem Indiumoxid umsetzen, es konnte eine hohe Dotierungskonzentration erzielt werden.

Auch Halogene gelten als geeignete Dotierungselemente, um die Leitfähigkeit von Zinkoxidmaterialien zu verbessern. Vor allem Fluor dotiertes ZnO stellt ein potentiell TCO-Material dar. Bei Chlor und Iod dotiertem Zinkoxid ist die Literatur bisher noch sehr übersichtlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ionenradien von Chlorid und Iodid ( $r(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{I}^-) = 2.20 \text{ \AA}$ ) deutlich größer sind als der des Fluorids ( $r(\text{F}^-) = 1.285 \text{ \AA}$ ) und somit der Einbau in das ZnO-Kristallgitter erheblich schwieriger ist. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen stellt die Syntheseroute über metallorganische Single-Source-Precursoren eine gute Alternative dar, um Materialien herzustellen, welche mit Elementen dotiert sind, die über einen deutlich größeren Ionenradius als  $\text{O}^{2-}$  verfügen. Jedoch existieren keine Beispiele für Single-Source-Precursoren, aus welchen halogendotierte ZnO-Materialien hergestellt werden können. In der Literatur ist die Synthese heterotrimetallischer Li/In/Sn-Haloalkoxidcluster ( $[\text{X}_2\text{In}(\text{LiSn}_2(\text{OCyHex})_6)]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) beschrieben.<sup>[143]</sup> Diese werden durch Thermolyse in  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}/\text{SnO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ -Materialien umgewandelt. Halogenide sind jedoch nur noch in Spuren vorhanden, da Multimetall-Haloalkoxide während des Zersetzungsprozesses flüchtige Alkylhalogenide bilden.<sup>[144]</sup> Bei der Synthese neuer Single-Source-Precursoren für halogenhaltige ZnO-Materialien ist es deshalb von Vorteil, bereits auf molekularer Ebene eine stabile Zn-Hal-Bindung zu erzeugen. Während des Zersetzungsprozesses besteht damit eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass das Halogenatom einen Sauerstoffgitterplatz einnimmt und in die ZnO-Matrix integriert wird. Alkylzinkalkoxide stellen bei der Synthese halogenhaltiger Single-Source-Precursoren geeignete Eduktmoleküle dar. Durch Reaktion mit Halogenierungsmitteln soll im Folgenden versucht werden, molekulare Single-Source-Precursoren für halogendotierte ZnO-Materialien herzustellen.

### 4.3.1 Synthese von Iod dotierten ZnO-Materialien aus einem Single-Source-Precursor

Iod dotierte Zinkoxid-Materialien wurden erstmals im Jahre 2011 in der Literatur erwähnt und untersucht.<sup>[145]</sup> Sie verfügen über sehr vielversprechende elektronische und optische Eigenschaften, weshalb sie erfolgreich als Photoanoden in Farbstoffsolarzellen eingesetzt wurden.<sup>[146]</sup> Diese zeigen deutlich höhere Effizienzen als vergleichbare Zellen aus undotierten Materialien. Die Bandkante von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$  ist rotverschoben, sodass die Zellen im langwelligen Bereich einen größeren Photostrom liefern. Die Iodatome fungieren dabei als Elektronenfänger und tragen somit zur besseren Ladungstrennung von Elektron-Loch-Paaren bei. Weiterhin ist die Lebensdauer von photogenerierten Elektronen in  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$  deutlich größer als in undotierten ZnO-Materialien.<sup>[146a]</sup>  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien werden in Form von hierarchisch strukturierten Partikeln über Solvothermalsynthesen aus Zinknitrat oder -acetat in Anwesenheit von Iodsäure dargestellt.

#### 4.3.1.1 Synthese eines Single-Source-Precursor für $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$

Um einen geeigneten Single-Source-Precursor für Iod dotiertes ZnO herzustellen, soll eine Alkylgruppe am Zinkatom in Alkylzinkalkoxiden gegen Iod substituiert werden. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass aus dem Kuban  $[\text{MeZnOSiMe}_3]_4$  durch Reaktion mit vier Äquivalenten an elementarem Iod die Verbindung  $[\text{IZnOSiMe}_3]_4$  dargestellt werden konnte.<sup>[147]</sup> Da Silanoxykubane deutlich stabiler sind als Alkoxykubane, stellt sich die Frage, ob eine entsprechende Reaktion mit Alkoxykubanen ebenfalls möglich ist. Für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien werden nur geringe Dotierungskonzentrationen benötigt und es ist somit ausreichend wenn pro Kuban eine Zn-I-Bindung vorhanden ist. Da die Iodatome bereits auf molekularer Ebene voneinander räumlich getrennt sind, garantiert dies eine homogene Verteilung des Dotierungselementes in der späteren ZnO-Matrix. Im Folgenden soll untersucht werden, ob es durch Reaktion mit einem Äquivalent Iod möglich ist, eine einzelne Alkylgruppe am Kuban zu substituieren. Zu diesem Zweck wurde das Kuban  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  gewählt, da dieses weniger reaktiv ist als das entsprechende Isopropoxykuban.

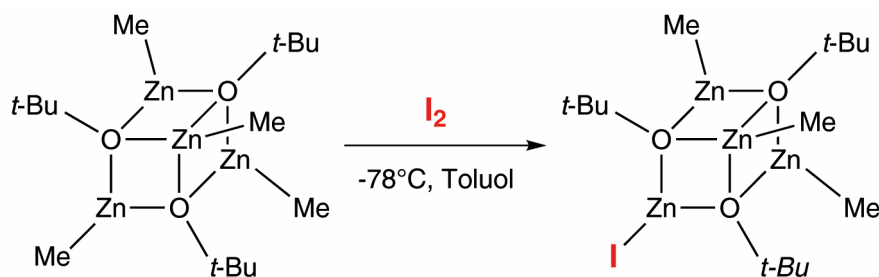
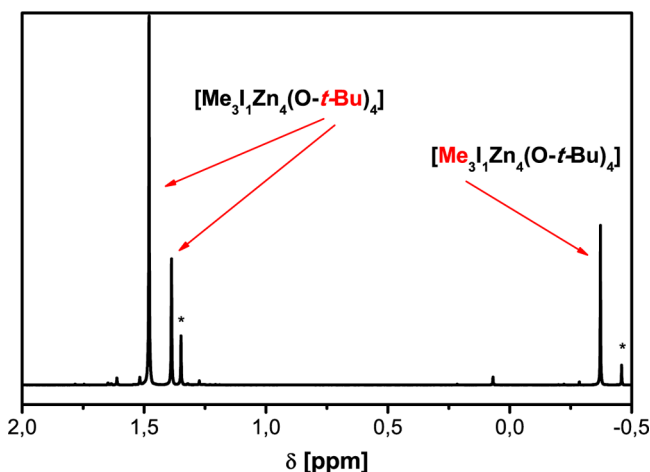


Abb. 65: Synthese des Single-Source-Precursors  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$ .

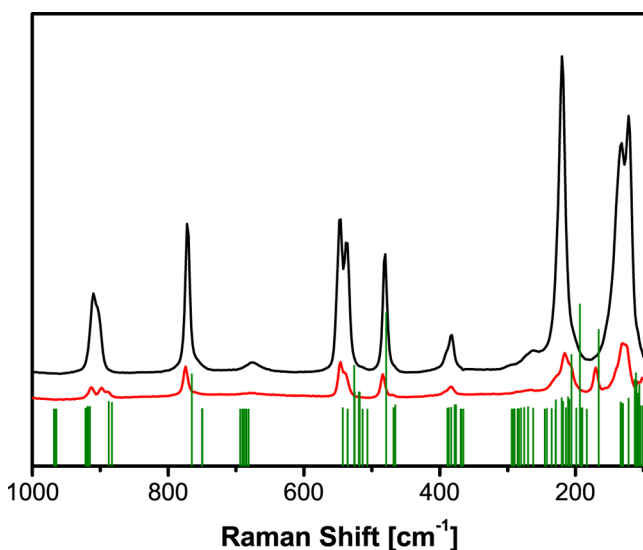
Es wurde  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt und eine Lösung von einem Äquivalent Iod in Toluol langsam zugetropft. Anhand der Entfärbung konnte der Reaktionsverlauf beobachtet werden. Unlösliche Bestandteile wurden nach beendeter Reaktion über Zentrifugation abgetrennt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das farblose Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**Abb. 66:** 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$ , \* = unreactiertes Edukt.

Wie in Abb. 66 zu sehen ist, tritt das Singulett der Methylgruppe am Zink, welches beim Eduktmolekül bei  $-0.46$  ppm liegt, nun bei  $-0.37$  ppm auf. Dies lässt auf eine erfolgreiche Substitution durch Iod schließen, da dies ein elektronenziehender Substituent ist und somit eine Tieffeldverschiebung verursacht. Das Singulett der *tert*-Butylgruppe ist nun in zwei Signale aufgespalten. Dies ist auf die veränderten Symmetrieeigenschaften des Kubus zurückzuführen. Durch die Iodgruppe am Zinkatom ändert sich die chemische Umgebung der *tert*-Butylgruppen. Drei von ihnen sind chemisch äquivalent und drei Bindungen vom Iodatome entfernt. Die vierte *tert*-Butylgruppe befindet sich an der gegenüberliegenden Ecke des Kubus und ist 5 Bindungen entfernt. Dadurch erhält man für die Butylgruppen zwei separate Singuletts im Verhältnis 3:1 bei  $1.48$  und  $1.39$  ppm. Beide Signale sind im Vergleich zum Edukt ebenfalls tieffeldverschoben. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Abb. A 29 zeigt ein Signal für die Methylgruppe bei  $-6.66$  ppm und zwei für die *tert*-Butylgruppen bei  $32.11$  und  $32.29$  ppm. Eine EI-MS-Messung wurde durchgeführt um die Molekülmasse zu bestimmen (Abb. A 30). Bei literaturbekannten Methylzinkalkoxykubanen wird üblicherweise das Molekülfragment  $[\text{Me}_3\text{Zn}_4(\text{OR})_4]^+$  detektiert, welches im Vergleich zum intakten Molekül eine Methylgruppe weniger aufweist.<sup>[148]</sup> Die gemessene Masse bei  $m/z = 710.6$  kann eindeutig dem Molekülfragment  $[\text{Me}_2\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]^+$  ( $m/z = 710.9$ ) zugeordnet werden, welches ebenfalls im Vergleich zum Ausgangsmolekül eine Methylgruppe verloren hat. Die MS-Messung bestätigt somit die erfolgreiche Synthese des iodhaltigen Kubans. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf  $6^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle erhalten werden, an welchen Röntgeneinkristallbeugung gemessen wurde. Jedoch waren die Einkristalle stark

fehlgeordnet, sodass die Struktur nicht gelöst werden konnte. Da der Van-der-Waals Radius von Methylgruppen mit ca. 2 Å in derselben Größenordnung liegt wie derjenige von Iodid, sind die Iodatome im Kristall vermutlich nicht einheitlich ausgerichtet. Um die Zn-I-Bindung im Precursormolekül eindeutig nachzuweisen und die angenommene Molekülstruktur aus Abb. 65 zu bestätigen, wurden mit Edukt  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  und Produkt  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$  Raman-Messungen durchgeführt. Hierfür wurden beide Verbindungen unter Inertgas in Glaskapillaren eingeschmolzen. Charakteristische Streckschwingungen des  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  Kubans liegen bei  $219\text{ cm}^{-1}$  (Zn-O),  $537$  und  $547\text{ cm}^{-1}$  (Zn-C).<sup>[149]</sup>



**Abb. 67:** Raman-Spektren von  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  (schwarz) und  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$  (rot); Pattern: über DFT-Berechnungen simuliertes Vibrationsspektrum von  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$ .

Im Spektrum des Iod-Kubans  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$  sind alle Schwingungsmoden des Edukts  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  vorhanden, was zeigt, dass die Struktur des Kubus intakt geblieben ist. Einige Moden sind leicht verschoben, was auf eine Veränderung in der Elektronendichte und damit der Bindungsstärken hindeutet. Zusätzlich ist ein neues Signal bei  $170\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, hierbei handelt es sich vermutlich um eine Zn-I-Schwingung. Um dies zu überprüfen, wurde die Verbindung  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$  über ab-initio DFT-Rechnungen mit dem Programm Turbomol simuliert und daraus ein Vibrationsspektrum generiert. Bei der Simulation wurde der Basissatz def2-TZVP und das Funktional B3LYP verwendet. Die theoretisch ermittelte Zn-I-Schwingung von  $165.7\text{ cm}^{-1}$  stimmt gut mit der experimentell gemessenen Schwingung von  $170\text{ cm}^{-1}$  überein. Dies kann als Beweis gesehen werden, dass die Kubanstruktur während der Halogenierung intakt geblieben ist und lediglich eine Methylgruppe am Zink gegen ein Iodatome substituiert wurde. Somit wurde erstmals ein Single-Source-Precursor für halogenhaltiges ZnO synthetisiert.

#### 4.3.1.2 Materialsynthese von $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$

Im Folgenden soll untersucht werden, ob die neue Verbindung  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  ein geeigneter Single-Source-Precursor für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien ist. Hierfür müssen zunächst Informationen über die Zersetzungseigenschaften ermittelt werden. Es wurden TGA-Messungen mit Heizraten von 5 K/min unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt (Abb. 68). Der neue Precursor ist thermisch sehr stabil und beginnt sich erst ab ca. 200 °C ( $\text{O}_2$ ) oder 220 °C ( $\text{N}_2$ ) zu zersetzen. Der größte Massenverlust befindet sich unter Sauerstoffatmosphäre bei ca. 290 °C und beträgt ~50%. Anschließend tritt zwischen 320-420 °C ein weiterer Massenverlust von ca. 7% auf.

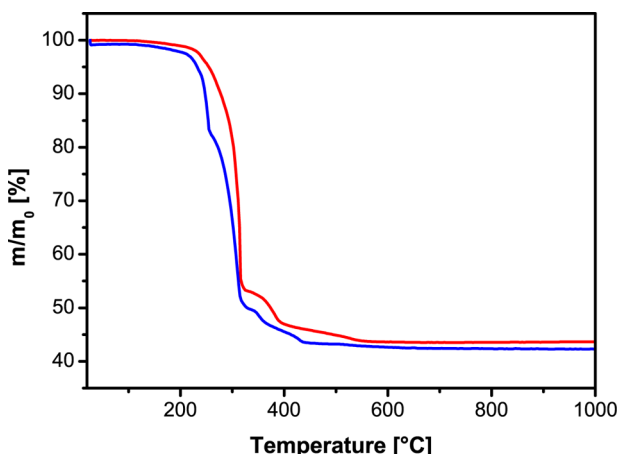
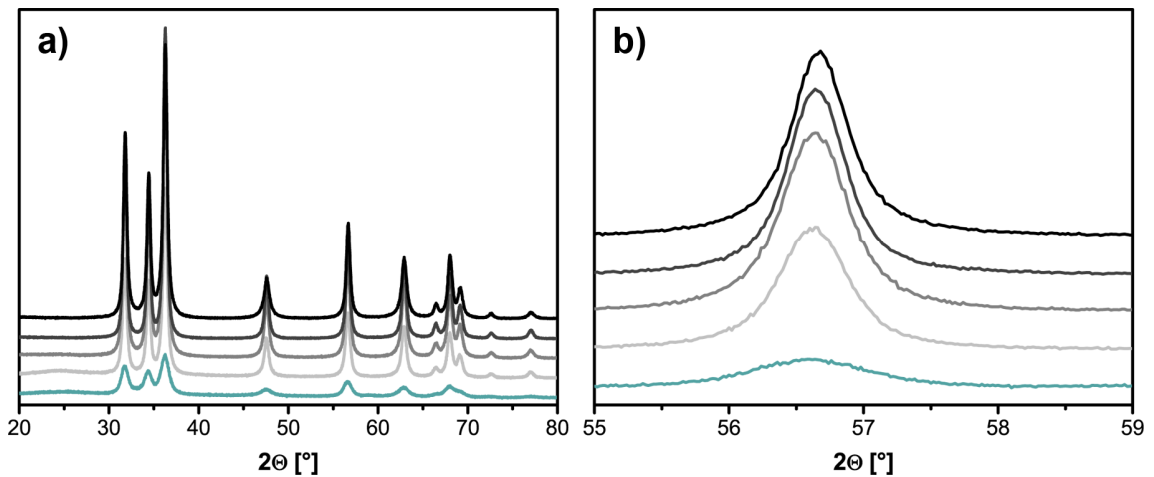


Abb. 68: TGA von  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  unter  $\text{O}_2$  (blau) und  $\text{N}_2$  (rot).

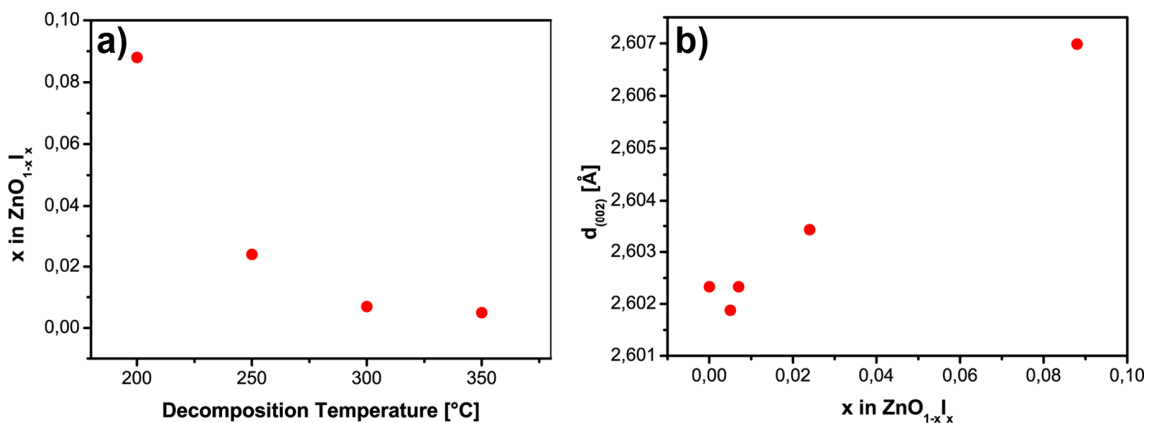
Unter Stickstoffatmosphäre tritt der Zersetzungsschritt mit ca. 46% bei 310 °C auf, der zweite mit ca. 10% bei 375 °C. Vermutlich werden die organischen Gruppen sowohl und  $\text{N}_2$ - als auch unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre während des ersten Zersetzungsschrittes abgespalten, der zweite Massenverlust könnte auf entweichende Iodanteile zurückzuführen sein. Der theoretische Massenverlust bei der Entstehung von „ $\text{Zn}_4\text{O}_4$ “ aus  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  beträgt 55.1%. Dieser stimmt näherungsweise mit den gemessenen Werten von 56% ( $\text{N}_2$ ) und 57% ( $\text{O}_2$ ) überein. Die Abweichung lässt sich auf Sublimation des Precursors zurückführen.

Um zu untersuchen, wie sich die Temperatur auf Eigenschaften wie Materialzusammensetzung und Kristallinität auswirkt, wurde der Precursor bei Temperaturen zwischen 200-350 °C unter  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Atmosphäre zersetzt. Ein Zinkoxid-Referenzmaterial wurde durch thermisches Zersetzen des Precursors  $[\text{MeZnO}-t\text{-Bu}]_4$  bei 350 °C erhalten. Alle Materialien wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, die typischen  $\text{ZnO}$ -Wurtzitreflexe sind bei allen Proben zu sehen (Abb. 69a). Die Kristallinität nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Zersetzungstemperatur zu; die Beugungsreflexe werden schmaler.



**Abb. 69:** a) PXRD von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien, welche bei verschiedenen Temperaturen aus  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  synthetisiert wurden: 200 °C (blau), 250 °C (hellgrau), 300 °C (grau) und 350 °C (dunkelgrau); b) Ausschnitt von  $2\Theta = 55\text{-}59^\circ$  ([110]-Reflex). Schwarz: ZnO-Referenz, welche bei 350 °C aus  $[\text{MeZnO}-t\text{-Bu}]_4$  synthetisiert wurde.

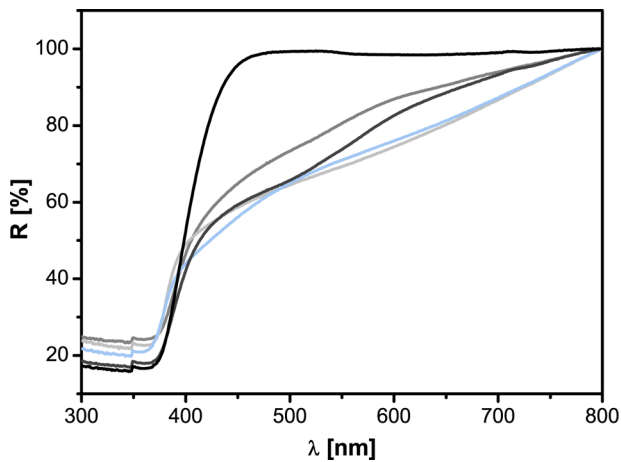
Mit abnehmender Zersetzungstemperatur sind die Beugungsreflexe zu kleineren Winkeln verschoben (Abb. 69b). Dies deutet auf den Einbau von Iod in das Kristallgitter hin. Die enthaltene Materialzusammensetzung wurde über EDX ermittelt (Abb. A 31) und ist in Abb. 70a in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur dargestellt. Mit zunehmender Zersetzungstemperatur nimmt der Anteil an Iod ab. Die 350 °C  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ - Probe enthält lediglich einen Iod-Anteil von  $x = 0.005$ , die 200 °C Probe jedoch  $x = 0.088$ .



**Abb. 70:** a) Iod-Konzentration in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur; b) Netzebenenabstand  $d_{[002]}$  in Abhängigkeit von der Iod-Konzentration.

Die Netzebenen werden durch den Einbau von Iod aufgeweitet, der Abstand der [002]-Ebenen vergrößert sich von 2.6019 Å ( $x = 0.005$ ) auf 2.6070 Å ( $x = 0.088$ ). Die Zersetzungstemperatur hat auch Einfluss auf die Kristallinität der Materialien. Die 200 °C Probe mit  $x = 0.088$  hat eine durchschnittliche Kristallitgröße von lediglich 7.7 nm, die 350 °C Probe mit  $x = 0.005$  jedoch 19.9 nm. Zusätzlich wirkt sich die Iod-Dotierung auf

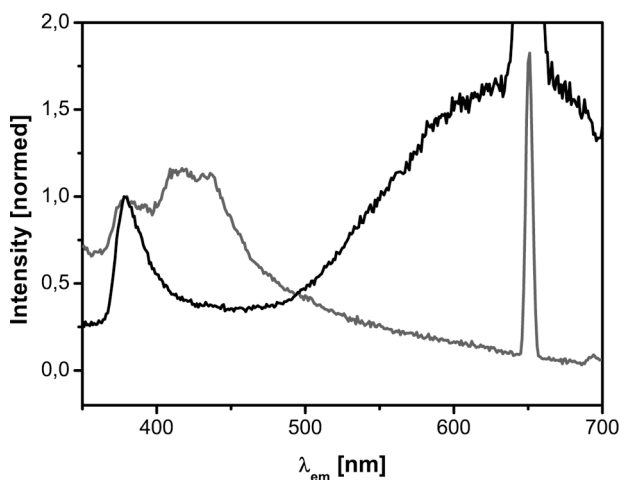
die optischen Eigenschaften der Materialien aus. Dies wird anhand der UV/Vis-Spektren in Abb. 71 gezeigt.



**Abb. 71:** UV/Vis-Spektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien mit  $x = 0.088$  (blau),  $0.024$  (hellgrau),  $0.007$  (grau),  $0.005$  (dunkelgrau) und ZnO-Referenz (schwarz).

Die Reflexion im sichtbaren Bereich beträgt nicht, wie bei undotierten ZnO-Materialien, 100%, sondern fällt nahezu linear ab. Erst im Bereich der Bandkante nimmt die Reflexion sprunghaft ab. Auch die Proben mit geringem Iodanteil zeigen starke Absorption im langwelligen Bereich. Somit haben selbst kleinste Iodmengen einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften.

Um Informationen über die Defektzustände zu bekommen, wurden die Proben mit  $x = 0$  und  $x = 0.005$  mittels Photolumineszenz untersucht. Hierbei wurde mit Licht einer Wellenlänge von 325 nm angeregt und das Emissionslicht im Bereich 350-700 nm detektiert. Die doppelte Anregungswellenlänge ist bei 650 nm in allen Spektren als Messartefakt zu sehen und wird im Folgenden nicht weiter beachtet.



**Abb. 72:** Emissionsspektrum von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$  mit  $x = 0.005$  (dunkelgrau) und ZnO-Referenz (schwarz); Anregungswellenlänge: 325 nm.

Die ZnO-Referenz zeigt die typische Bandkantenemission bei 378 nm. Außerdem ist eine starke sichtbare Emission im Bereich 600-700 nm zu sehen. Diese ist auf Defektzustände zurückzuführen. Der gewählte Syntheseweg über die thermische Zersetzung eines molekularen Precursors ist für die Entstehung vieler Defekte verantwortlich. Die sichtbare Emission weist im Vergleich zur Bandkantenemission eine sehr hohe Intensität auf. Die Ursache der roten Lumineszenz ist bisher nicht geklärt. Sie ist vermutlich auf Defekte zurückzuführen, welche durch überschüssige Sauerstoffatome hervorgerufen werden. Dies könnten Sauerstoff- und Zinkzwischengitteratome oder Oberflächenverzerrungen sein.<sup>[150]</sup> Ein Einbau von Sauerstoff auf Defektplätzen ist denkbar, da die thermische Precursorzersetzung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurde. In Anwesenheit von Iod ist die rote Lumineszenz vorhanden, durch das Dotierungselement wurde die Anzahl an Defekten reduziert. Jedoch ist nun eine violette Emission im Bereich 400-440 nm zu sehen. In der Literatur wurde diskutiert, dass diese an Korngrenzen von sauerstoffarmem ZnO emittiert werden kann.<sup>[22]</sup> Berücksichtigt man die verwendeten Reaktionsbedingungen, so könnte dies eine plausible Erklärung sein. Vermutlich werden während des Kristallisationsprozesses zunächst größere Iodmengen in das Kristallgitter auf den Sauerstoffpositionen eingebaut. Da der Prozess jedoch unter Sauerstoffatmosphäre stattfindet, können die Iodatome mit diesem zu Iodoxiden wie z.B. Diiodpentoxid reagieren.<sup>[151]</sup> Folglich bleiben vor allem an der Oberfläche Sauerstoffleerstellen zurück. Da diese relativ stabil sind, entsteht ein Material mit vielen Oberflächendefekten, das daher violette Emission zeigt.

Zusammenfassend konnte erstmals die Synthese von Iod-dotiertem Zinkoxid aus einem molekularen Single-Source-Precursor realisiert werden. Hierfür wurde zunächst der neuartige Precursor  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  über eine Reaktion zwischen dem Alkylzinkalkoxy-Heterokuban  $[\text{MeZnO}-t\text{-Bu}]_4$  und einem Äquivalent an elementarem Iod hergestellt. Die Methylgruppe am Zink konnte durch ein Iodatome substituiert werden und die Zn-I-Bindung wurde über Ramanspektroskopie eindeutig nachgewiesen. Über eine thermische Zersetzungreaktion wurden aus diesem Single-Source-Precursor auf direktem Wege pulverförmige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien dargestellt. Der Iodanteil war dabei maßgeblich von der Zersetzungstemperatur abhängig. Selbst Materialien mit einer kleinen Iodkonzentration zeigten interessante optische Eigenschaften wie Absorption von Licht im sichtbaren Bereich und violette Photolumineszenz.

### 4.3.2 Synthese von Chlor dotierten ZnO-Materialien aus einem Single-Source-Precursor

Chlor dotierte ZnO-Filme gelten als potentielle TCO-Materialien, wurden bisher aber weitaus weniger untersucht als z.B. Aluminium dotierte ZnO-Materialien. Dies liegt eventuell an den wenigen etablierten Synthesemöglichkeiten. Chlor dotierte ZnO-Filme werden über elektrochemische Abscheidung aus einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{KClO}_4$  haltigen Zinknitratlösung dargestellt.<sup>[152]</sup> In zwei weiteren Literaturbeispielen wurde gezeigt, dass diese auch über „pulsed layer deposition“<sup>[153]</sup> und hydrothermales Wachstum<sup>[154]</sup> zugänglich sind. Durch die Chlor-Dotierung konnte die Ladungsträgerkonzentration in  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Filmen signifikant erhöht werden.<sup>[152a]</sup> Deshalb wurden diese erfolgreich als Frontkontakte in CIGS-Solarzellen ( $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ) untersucht.<sup>[155]</sup> Die Synthesemöglichkeiten von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien sind bislang auf dünne Filme beschränkt, welche auf Substraten hergestellt werden müssen. Es existiert bis heute kein Beispiel für Bulk- oder nanostrukturierte Materialien. Daher soll im Folgenden untersucht werden, ob es möglich ist,  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien aus molekularen Single-Source-Precursoren herzustellen und über welche Eigenschaften diese Materialien verfügen.

#### 4.3.2.1 Synthese eines Single-Source-Precursors für $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$

Um einen Single-Source-Precursor für Chlor dotiertes ZnO zu entwickeln, wurde die in Kapitel 4.3.1.1 vorgestellte Synthesestrategie übernommen. Durch ein geeignetes Chlorierungsmittel sollte die Alkylgruppe am Zinkatom eines Alkylzinkalkoxy-Kubans substituiert werden. Da  $\text{Cl}_2$  gasförmig ist und nur schwer dosiert werden kann, wurde wasserfreie etherische Salzsäure ( $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ) als Chlorierungsmittel gewählt. Dieses Reagenz ist deutlich reaktiver als elementares Iod, daher musste ein Kuban verwendet werden, welches eine höhere Elektronendichte am Zink-Atom aufweist, um einen unselektiven Reaktionsverlauf mit Mehrfachsubstitution zu vermeiden. Da die Reaktivität von Alkylzinkalkoxy-Kubanen mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppe am Zinkatom deutlich abnimmt,<sup>[93]</sup> wurde die Verbindung  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  als Edukt gewählt. Diese wurde mit einem Äquivalent  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt.

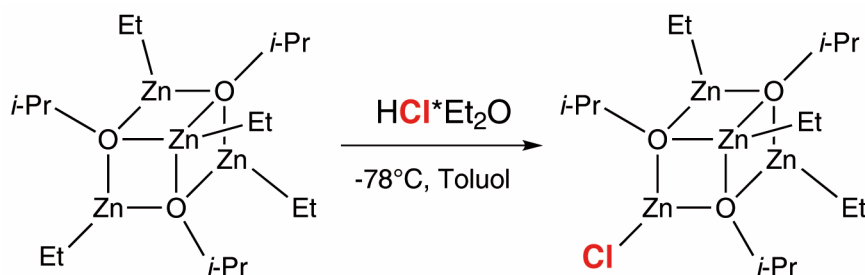


Abb. 73: Synthese des Single-Source-Precursors  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$ .

Unlösliche Bestandteile wurden nach beendeter Reaktion über Zentrifugation abgetrennt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das farblose Produkt wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Da bei dem Ethylzinkisopropoxy-Kuban die Signale der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei ähnlichen chemischen Verschiebungen auftreten und einander überlagern (Abb. A 32), eignet sich das Signal der  $\text{CH}_2$ -Protonen, um eine Aussage über den Reaktionsverlauf zu treffen. Das Quartett der  $\text{CH}_2$ -Protonen ist von 0.29 ppm ( $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$ ) nun zu 0.37 ppm tieffeldverschoben (Abb. 74). Dies lässt auf einen erfolgreichen Reaktionsverlauf schließen, da Chlor als elektronenziehender Substituent für die Tieffeldverschiebung verantwortlich ist.

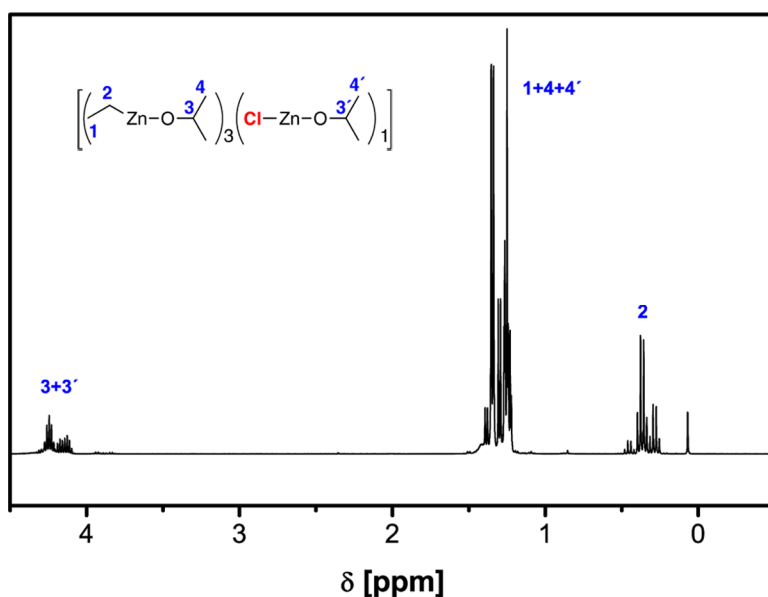
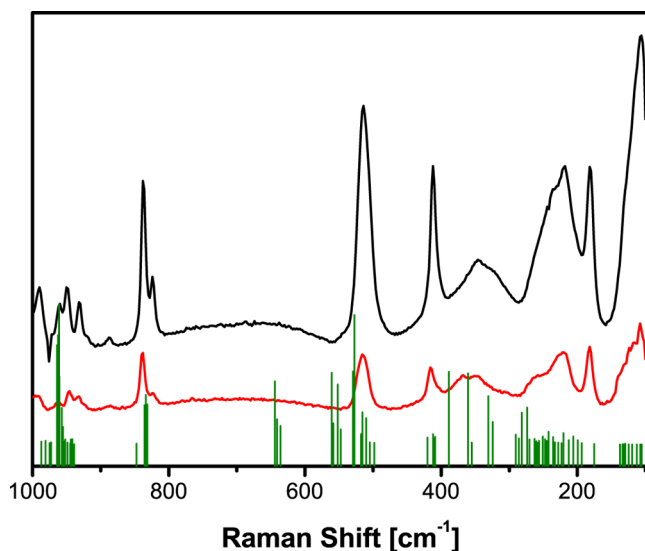


Abb. 74: 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$ .

Wie im Falle des Iod-Kubans hat auch bei der vorliegenden Verbindung die Substitution der Ethylgruppe zu veränderten Symmetrieeigenschaften des Kubans geführt. Das Dublett der  $\text{CH}_3$ -Protonen der Isopropylgruppe tritt für das Eduktmolekül bei 1.26 ppm. Diese Protonen sind bei dem Cl-Kuban nicht mehr chemisch äquivalent, deshalb sind zwei Dubletts bei 1.30 und 1.35 ppm zu sehen. Das Verhältnis der Integrale beträgt den Symmetrieeigenschaften entsprechend 3:1. Wie im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums beispielsweise anhand des Quartetts bei 0.29 ppm zu erkennen ist, sind noch Reste an Edukt enthalten. Diese ließen sich durch Umkristallisieren aus einem unpolaren Lösungsmittel nicht vollständig entfernen. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird, ist dies jedoch für die spätere Materialsynthese nicht von Bedeutung.

Einkristalle der Verbindung  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$  konnten nicht erhalten werden, eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde deshalb nicht durchgeführt. Um dennoch Informationen über die Geometrie der Verbindung und einen Nachweis der Zn-Cl-Bindung zu erbringen, wurde sowohl das Eduktmolekül  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  als auch die Zielverbindung  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$  mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Hierfür

wurden beide Feststoffe jeweils unter Inertgas in Glaskapillaren eingeschmolzen. Im Spektrum des Cl-Kubans sind alle Schwingungsmoden des Eduktmoleküls  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  vorhanden (Abb. 75). Die Struktur des Kubans ist während der Substitution intakt geblieben. Einige Moden sind leicht verschoben, was zeigt, dass sich die Elektronendichte verändert hat.



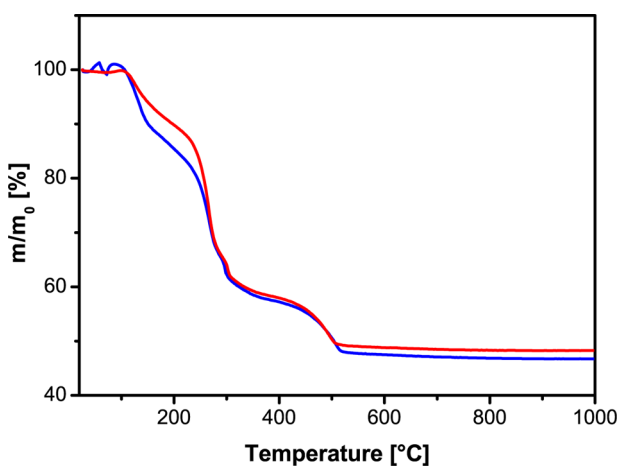
**Abb. 75: Raman-Spektren von  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  (schwarz) und  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$  (rot); Pattern: über DFT-Berechnungen simuliertes Vibrationspektrum von  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$ .**

Außerdem sind zwei neue Moden bei  $265.6$  und  $368.6 \text{ cm}^{-1}$  entstanden. Die Mode bei  $265.6 \text{ cm}^{-1}$  könnte einer Zn-Cl-Streckschwingung zugeordnet werden.<sup>[156]</sup> Die Verbindung  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$  wurde über ab-initio DFT-Rechnungen simuliert, aus den Daten wurde ein Vibrationspektrum generiert. Die Zn-Cl-Einheit ist an vielen Schwingungen des Kubus beteiligt. Die Simulation ergab, dass Zn-Cl-Schwingungen mit denen der Isopropylgruppen überlagern. Eine genaue Identifikation der Schwingungsbanden ist somit nicht möglich. Schwingungen mit einer besonders großen Beteiligung der ZnO-Cl-Einheit werden bei  $355$ ,  $360$  und  $388 \text{ cm}^{-1}$  prognostiziert. In diesem Bereich liegt auch die neue, experimentell ermittelte Schwingungsbande von  $368.6 \text{ cm}^{-1}$ . Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Substitution auch im Falle des Chlor-Kubans erfolgreich war und erstmals ein Single-Source-Precursor für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$  synthetisiert werden wurde.

#### 4.3.2.2 Materialsynthese von $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass auch die Synthese eines chlorhaltigen Single-Source-Precursors möglich ist. Daher soll im Folgenden untersucht werden, ob aus diesem  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien dargestellt werden können und welcher Cl-Anteil aus dem Precursormolekül in das Material übertragen wird. Zunächst wurden die Zersetzungseigenschaften unter Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre über TGA-

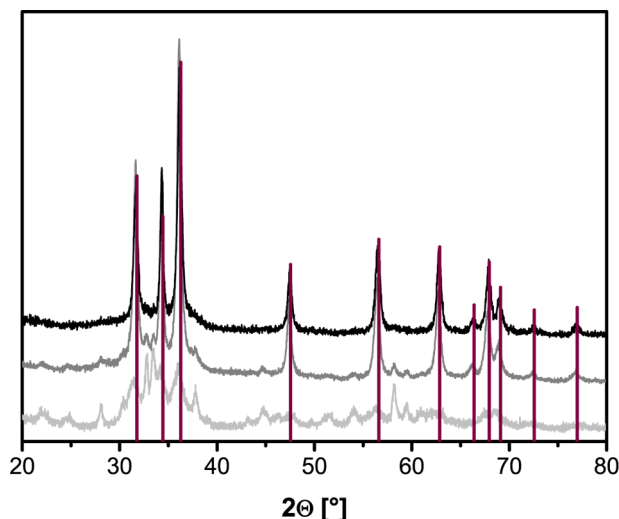
Messungen ermittelt (Abb. 76). Unter Sauerstoff-Atmosphäre zeigte die Verbindung reproduzierbar ein ungewöhnliches Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen kommt es zunächst zu einer Massenzunahme, gefolgt von einer Abnahme und einem erneuten Anstieg, bevor die erste, große Zersetzungsstufe auftritt. Vermutlich reagieren Teile des Precursors unkontrolliert mit Sauerstoff. Eventuell entstehen hierbei Chloroxide, welche sich explosionsartig zersetzen.<sup>[151]</sup> Der erste, große Zersetzungsschritt beginnt bei ca. 105 °C. Dieser geht in einen zweiten bei ca. 260 °C über, insgesamt verringert sich die Masse dabei um 42%. Dies sind vermutlich organische Gruppen, welche abgespalten werden. Anschließend folgt ein weiterer Massenverlust um ca. 11% bei 480 °C. Hierbei könnte es sich um Chlorreste handeln, welche aus dem Material entweichen. Der Massenverlust von Cl in einer „Zn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl“-Einheit liegt im selben Größenbereich (ca. 10%).



**Abb. 76:** TGA von [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>] unter O<sub>2</sub> (blau) und N<sub>2</sub> (rot).

Unter Inertgas startet der erste Zersetzungsschritt ebenfalls bei 100 °C, jedoch ist der erste Massenverlust deutlich kleiner, während der Zweite etwas größer ist. Ab 260 °C ist der Kurvenverlauf unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre identisch. Lediglich der Endmassenverlust bei 480 °C ist unter Stickstoff geringer. Die gemessenen Massenverluste mit 53% (O<sub>2</sub>) und 52% (N<sub>2</sub>) sind deutlich größer als der theoretisch berechnete Wert (47%), welcher bei einer Entstehung von „Zn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>“ aus [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>] zu erwarten wäre. Dies ist auf Sublimation zurückzuführen.

Um zu untersuchen, wie sich die Zersetzungstemperatur auf die Materialeigenschaften auswirkt, wurde der Precursor bei 200, 250 und 300 °C zersetzt und das erhaltene Material mittels PXRD untersucht. Wie Abb. 77 zeigt, hat sich bei einer Zersetzungstemperatur von 200 °C ein Phasengemisch gebildet. Der Zersetzungsprozess ist noch nicht abgeschlossen und es liegen vermutlich molekulare Anteile oder metastabile Zwischenverbindungen vor. Die Reflexe konnten nicht zugeordnet werden, jedoch ist auch ein geringer Anteil an ZnO-Wurtzitphase zu sehen.



**Abb. 77:** PXR-D von ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Materialien, welche bei unterschiedlichen Temperaturen aus [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>Zn<sub>4</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>] synthetisiert wurden: 200 °C (hellgrau), 250 °C (grau) und 300 °C (schwarz).

Bei 250 °C nimmt der Anteil der ZnO-Wurtzitphase zu, alle anderen Reflexe verlieren an Intensität. Ab 300 °C ist der Anteil der Nebenreflexe vernachlässigbar gering. Auffällig ist, dass die ZnO-Reflexe im Vergleich zum Referenzpattern zu kleineren Winkeln verschoben sind, dies deutet auf einen Chloreinbau hin. Um eine optimale Precursorzersetzung zu erreichen, wurde für weitere Experimente eine Zersetzungstemperatur von 350 °C gewählt. Der [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>Zn<sub>4</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>]- sowie der Referenzprecursor [EtZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub> wurden bei dieser Temperatur zersetzt und näher untersucht. Wie in Abb. 78a zu sehen ist, liegen beide Materialien in der hexagonalen Wurtzitphase vor. Weitere Reflexe sind nicht zu sehen. Die Kristallitgröße wurde aus dem [110]-Reflex berechnet und beträgt 21.6 nm für das ZnO-Referenzmaterial und 27.8 nm für ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>. Dies ist ungewöhnlich, da in den bisher beobachteten Fällen die dotierten Materialien eine geringere Kristallinität aufwiesen. Die Chloratome beeinflussen offenbar das Kristallwachstum nicht negativ.

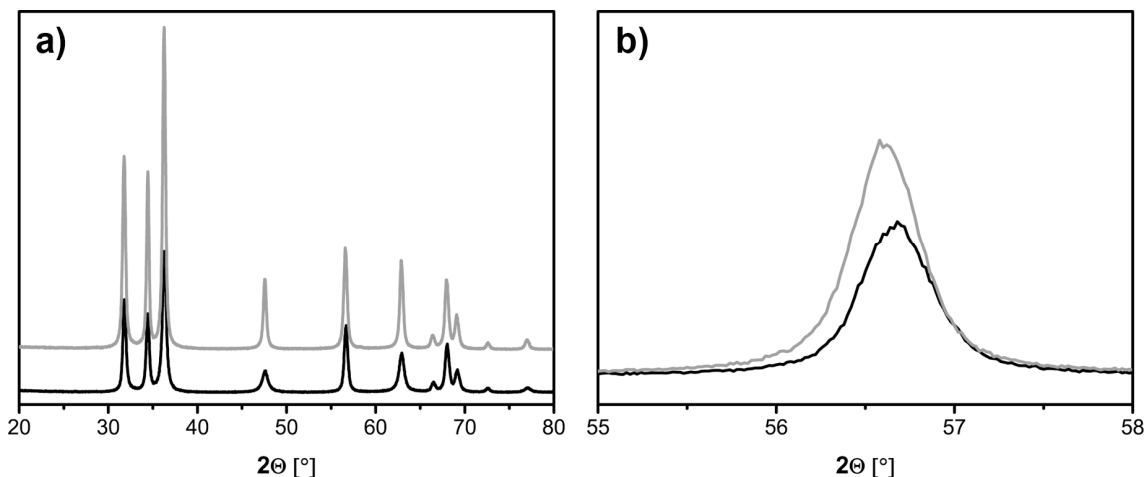


Abb. 78: a) PXRD von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$  (grau) und  $\text{ZnO}$  (schwarz), synthetisiert aus  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$  bzw.  $[\text{EtZnO}-i\text{-Pr}]_4$ ; b) Ausschnitt von  $2\Theta = 55-59^\circ$  ([110]-Reflex).

Der Ausschnitt des Diffraktogramms in Abb. 78b zeigt, dass die Reflexe des chlorhaltigen Materials zu kleineren Winkeln verschoben sind. Somit wurden Chloratome erfolgreich in das  $\text{ZnO}$ -Kristallgitter eingebaut. Um diese eindeutig nachzuweisen, wurden die Materialien mittels XPS untersucht. Das Spektrum in Abb. 79a zeigt einen breiten Peak bei einer Bindungsenergie von 200.4 eV. Die energetische Lage des Cl 2p Signals ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[153, 157]</sup> Aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung handelt es sich hierbei um eine Überlagerung des  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Signals mit einer Bindungsenergie von 199.6 bzw. 201.2 eV.

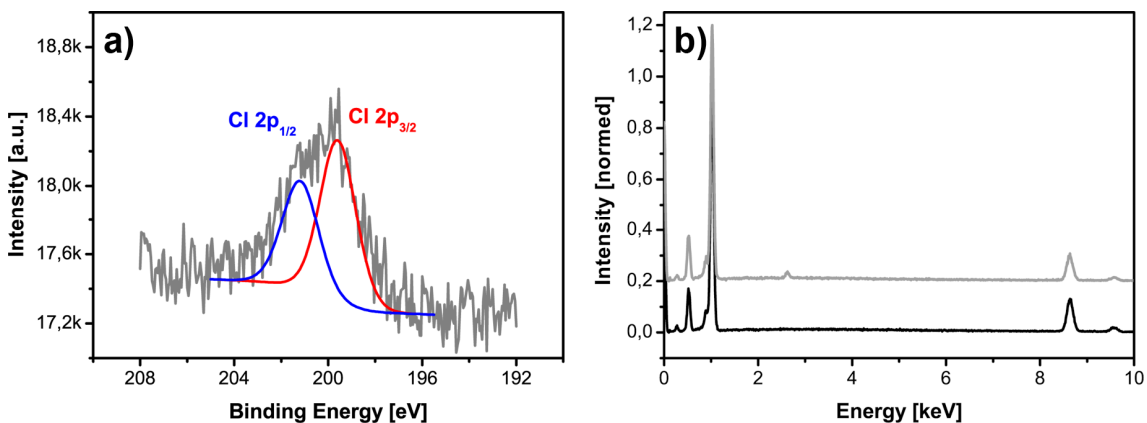


Abb. 79: a) XPS-Spektrum von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ ; b) EDX-Spektrum von  $\text{ZnO}$  (schwarz) und  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$  (grau).

Die Zusammensetzung des  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materials wurde über EDX-Spektroskopie (Abb. 79b) bestimmt; der Cl-Anteil betrug  $x = 0.036$ . Somit enthalten die aus  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$  hergestellten Materialien größere Mengen an Chlor. Der Single-Source-Precursor ist somit für die Synthese von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien geeignet. Jedoch konnten nur 14% der Chloratome des Precursors in das  $\text{ZnO}$ -Material eingebaut werden. Die Löslichkeit von

Chlor in ZnO ist begrenzt. Die maximale Dotierungskonzentration, welche über diese Syntheseroute zugänglich ist beträgt 3.6%. Der restliche Chloranteil entweicht während des Zersetzungsprozesses in Form von Chloroxiden oder organischen Chlorverbindungen aus dem Precursor.

In diesem Kapitel wurde erstmals über die Synthese eines molekularen Single-Source-Precursors für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien berichtet. Die Verbindung  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$  wurde durch Reaktion von  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  mit  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  dargestellt. Durch Thermolyse konnte der Precursor auf direktem Weg zu einem  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Material mit  $x = 0.036$  umgesetzt werden.

### 4.3.3 $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen und der Einfluss der Dotierung auf optische und elektronische Eigenschaften

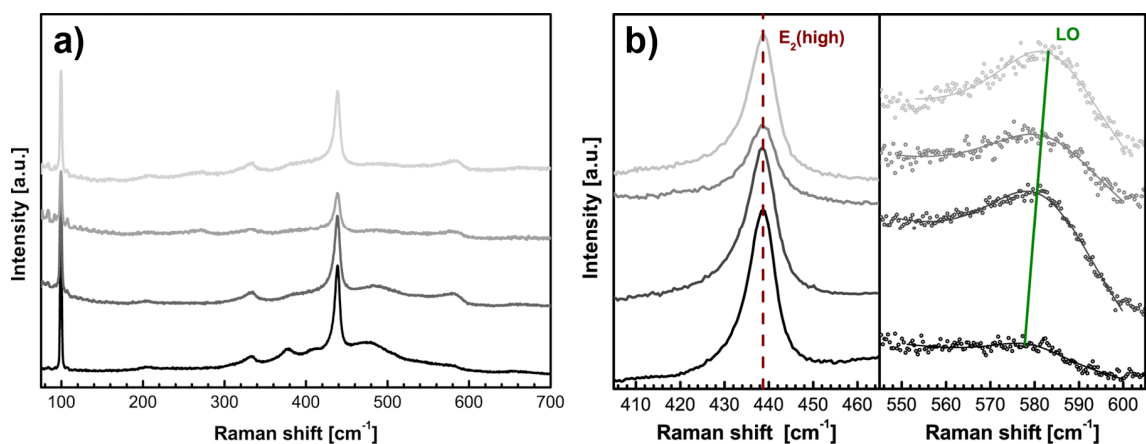
Wie in Kapitel 4.3.2.2 gezeigt wurde, können aus dem Single-Source-Precursor  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$   $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit einem maximalen Cl-Anteil von  $x = 0.036$  hergestellt werden. Dieser ist durch die begrenzte Löslichkeit von Chlor in ZnO gegeben. Unterhalb dieser Maximalkonzentration kann der Cl-Anteil gezielt über die Zusammensetzung eines Precursorgemischs variiert werden. Um die optischen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration untersuchen zu können, wurden  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt. Hierfür wurden die Precursoren  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O-}i\text{-Pr})_4]$  und  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  in definierten Verhältnissen in Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt vorgelegt. Um eine homogene Mischung zu erreichen wurden die Verbindungen schnell auskristallisiert, indem das Lösungsmittel am Vakuum entfernt wurde. Alternativ konnte die Precursormischung auch auf direktem Wege hergestellt werden, indem die Verbindung  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  nicht mit einem Äquivalent an  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ , sondern nur mit der gewünschten Dotierungsmenge umgesetzt wurde. Die Precursormischungen wurden im Rohofen unter synthetischer Luft bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  thermisch zersetzt und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Alle Materialien lagen einphasig in der Wurtzit-Kristallstruktur vor (Abb. A 34a). Die Materialzusammensetzung wurde über EDX-Spektroskopie ermittelt (Abb. A 34b). Aus den PXRD-Daten wurden die Kristallitgrößen aus den  $[110]$ -Reflexen ermittelt. Diese sind in Tabelle 6 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung angegeben.

**Tabelle 6: Zusammensetzung und Kristallitgrößen der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien, synthetisiert aus Precursormischungen von  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O}-i\text{-Pr})_3]$  und  $[\text{EtZnO}-i\text{-Pr}]_4$**

$x$ in $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$	$D_{\text{cryst}} [110]$ [nm]
<b>0.000</b>	21.6
<b>0.014</b>	25.1
<b>0.018</b>	27.2
<b>0.025</b>	37.1

Wie der Tabelle entnommen werden kann, nehmen die Kristallitgrößen überraschenderweise mit zunehmendem Dotierungsgrad zu. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1.; dort nimmt die Kristallinität mit zunehmender Schwefelkonzentration ab. Im Falle der Chlordotierung wird das Kristallwachstum positiv durch das Dotierungselement beeinflusst, was sich in den zunehmenden Kristallitgrößen äußert.

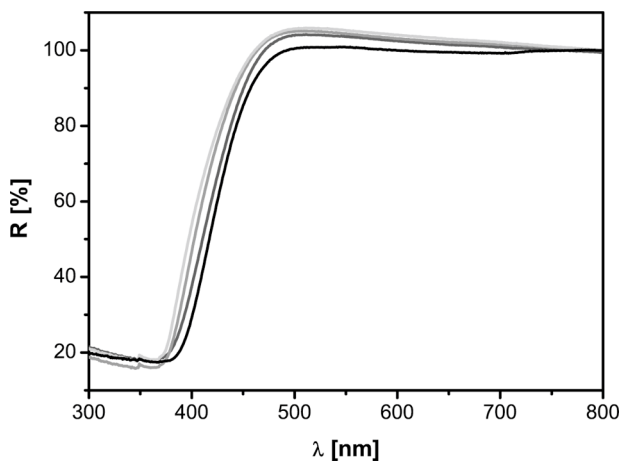
Die Raman-Spektroskopie ist eine geeignete Technik, um diesen Effekt näher zu untersuchen. Mit dieser Methode können die strukturellen Eigenschaften von polaren Halbleitern untersucht werden.<sup>[158]</sup> Verzerrungen im Kristallgitter äußern sich üblicherweise in einer Verschiebung der  $E_2$ -Phononenmode. Zusätzlich kann die Raman-Spektroskopie auch Informationen über elektronische Eigenschaften liefern. Freie Ladungsträger (Plasmonen) können über das longitudinale elektrische Feld mit LO Phononen koppeln (longitudinal optische Phononen-Plasmonen Kopplung).<sup>[159]</sup> Dies äußert sich üblicherweise in einer Verschiebung der LO-Mode. Die Ramanspektren der  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien sind in Abb. 80 zu sehen.



**Abb. 80: a) Raman-Spektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau) und  $0.025$  (hellgrau) im Bereich  $75\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ; b) Raman-Spektren im Bereich der unpolaren  $E_2$  (high) und der polaren LO-Mode.**

Die spektrale Position der  $E_2$ -Mode bleibt auch mit zunehmender Dotierungskonzentration konstant. Dies zeigt, dass das Dotierungselement keinerlei Verzerrungen im Kristallgitter erzeugt. Somit kann das Kristallwachstum störungsfrei ablaufen. Da sich das Dotierungselement positiv auf den Kristallisationsprozess auswirkt, entstehen mit zunehmender Dotierungskonzentration größere Kristallite. Der elektronische Einfluss der Dotierung äußert sich in der spektralen Lage der LO-Mode. Diese ist mit zunehmender Cl-Konzentration linear zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf die longitudinal optische Phononen-Plasmonen Kopplung zurückzuführen ist.<sup>[159]</sup> Der Effekt zeigt, dass sich die Ladungsträgerkonzentration mit zunehmendem Dotierungsgrad erhöht. Dies deutet darauf hin, dass Cl als „shallow donor“ fungiert.

Um Informationen über die optischen Eigenschaften der  $ZnO_{1-x}Cl_x$ -Materialien zu erhalten, wurden diese mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abb. 81).

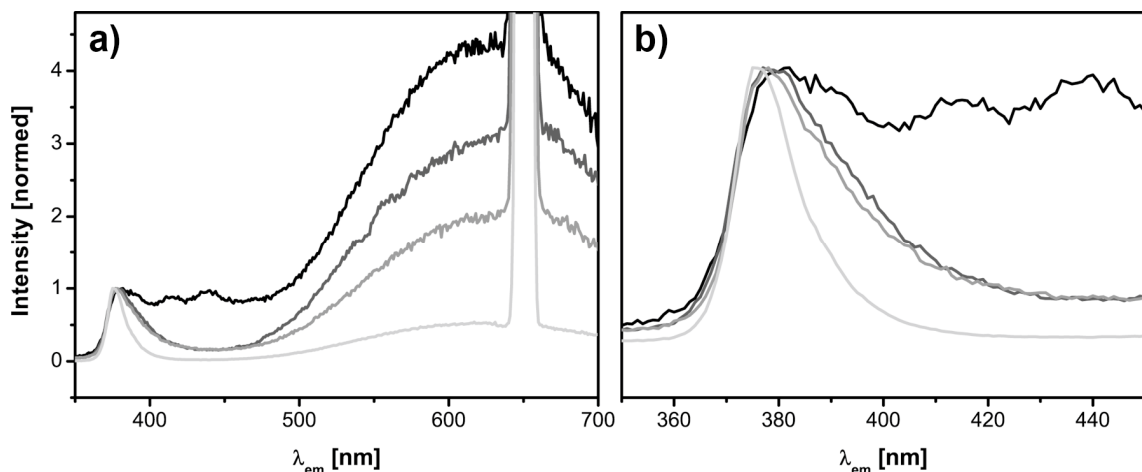


**Abb. 81: UV/Vis-Spektren von  $ZnO_{1-x}Cl_x$ -Materialien:  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau) und  $0.025$  (hellgrau)**

Mit zunehmender Chlorkonzentration sind die Bandkanten in den kurzwelligen Bereich verschoben. Dies ist auf den sogenannten Burstein-Moss-Effekt zurückzuführen.<sup>[160]</sup> Dieser besagt, dass aufgrund der n-Dotierung zusätzliche Elektronen vorhanden sind, welche den unteren Teil des Leitungsbandes besetzen. Deshalb werden unter Bestrahlung Elektronen vom Valenzband in das Fermi-niveau innerhalb des Leitungsbandes angeregt. Da diese Zustände energetisch höher liegen als die Leitungsbandkante des undotierten Materials, wird für die Anregung kurzwelligeres Licht benötigt, was sich in einer Blauverschiebung der optischen Bandkante im UV/Vis-Spektrum äußert.

Um Informationen über die Defektdichte in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration zu erhalten, wurden alle Materialien mittels Raumtemperatur-Photolumineszenz untersucht. Die Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm sind in Abb. 82a zu sehen. Um die Proben untereinander besser vergleichen

zu können, wurde auf die Bandkantenemission normiert. Die ZnO-Referenz zeigt neben der Bandkantenemission bei 382 nm sowohl Emission im violetten (400-450 nm) als auch im roten Bereich bei ca. 600-700 nm. Dies ist zunächst widersprüchlich, da die violette Emission bei sauerstoffarmen, während die rote Emission bei sauerstoffreichem ZnO auftritt.<sup>[161]</sup> Es ist bekannt, dass bei der Synthese von ZnO aus Alkylzinkisopropoxy-Kubanen besonders defektreiche Materialien hergestellt werden, da während des Zersetzungsprozesses Aceton über eine  $\beta$ -Hydrideliminierung abgespalten wird und viele Sauerstoffleerstellen entstehen.<sup>[86]</sup> Diese äußern sich in der violetten Emission. Rote Lumineszenz ist vermutlich auf Defekte zurückzuführen, welche durch überschüssigen Sauerstoff hervorgerufen werden. Dies können Sauerstoff- und Zinkzwischengitteratome oder Oberflächenverzerrungen sein.<sup>[150]</sup> Da die Precursorzersetzung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wird, ist es durchaus realistisch, dass beide Defekte auftreten. Eventuell befinden sich Sauerstoffleerstellen vor allem im Kristallinneren und Zwischengitterdefekte an der Oberfläche, da sich diese im direkten Kontakt mit der sauerstoffhaltigen Atmosphäre befindet.

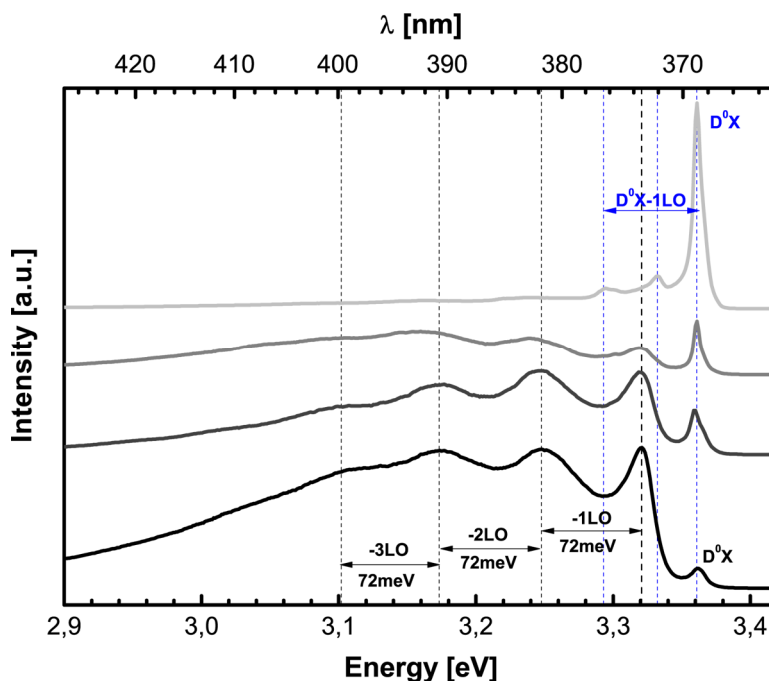


**Abb. 82:** a) PL-Emissionsspektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien:  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau) und  $0.025$  (hellgrau); Anregungswellenlänge:  $325 \text{ nm}$ ; b) Ausschnitt von  $\lambda_{\text{em}} = 350\text{-}450 \text{ nm}$  (Bandkantenemission).

In Anwesenheit von Chlor tritt keine violette Emission auf, was darauf zurückzuführen ist, dass Chloratome die Gitterplätze von Sauerstoffleerstellen einnehmen. Die Intensität der roten Emission nimmt mit zunehmendem Chloranteil drastisch ab; die Defektdichte wird durch die Dotierung reduziert. Bei einem Cl-Anteil von  $x = 0.025$  wird das Spektrum durch die Bandkantenemission dominiert. Auch in der Literatur wurde bereits berichtet, dass sichtbare Emission durch Chlordotierung abnimmt.<sup>[152b]</sup> Vermutlich ist die geringe Dichte nativer Defekte in Anwesenheit von Chlor für ein verbessertes Kristallwachstum verantwortlich, sodass mit zunehmender Dotierungskonzentration die Kristallite größer werden. In Abb. 82b ist die Bandkantenemission zu sehen. Die Peakbreite nimmt im langwelligen Bereich mit zunehmender Chlor-Konzentration ab. Somit ist die

energetische Breite an Defektniveaus schmaler geworden, aus welchen Emission möglich ist. Zusätzlich wird das Emissionsmaximum mit zunehmendem Chloranteil in den langwelligen Bereich verschoben, was auf den Burstein-Moss-Effekt zurückzuführen ist. Da die Verschiebung der Bandkantenemission mit der Chlorkonzentration zunimmt, ist davon auszugehen, dass sich die Anzahl der Ladungsträger im Valenzband in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad erhöht.

Um detaillierte Informationen über die Photolumineszenzeigenschaften zu erhalten, wurden die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mittels Tieftemperatur-Photolumineszenz bei 7 K untersucht. Die Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation von Dr. M. Wagner am „Catalan Institute of Nanotechnology“ (ICN) durchgeführt. Die Proben wurden hierbei mit einem 350 nm Laser angeregt; die Emissionsspektren im Bereich 360-800 nm sind in Abb. A 35a zu sehen. Mit zunehmender Cl-Konzentration wird die Lumineszenz nahe der Bandkante ausgeprägter; ein scharfer Peak entsteht. Wie anhand der logarithmischen Auftragung in Abb. A 35b zu erkennen ist, bleibt die sichtbare Lumineszenz hingegen bei diesen Temperaturen konstant. Das Emissionsspektrum in Abb. 83 zeigt die bandkantennahe Photolumineszenz im Bereich 2.9-3.42 eV bzw. 362-427 nm.



**Abb. 83:** Tieftemperatur-PL-Emissionsspektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien:  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau) und  $0.025$  (hellgrau); Anregungswellenlänge: 350 nm (Nahbandkantenphotolumineszenz), Temperatur: 7 K.

Die undotierte Probe zeigt Emission über einen breiten Bereich; das Spektrum wird von einem Übergang bei ca. 3.32 eV dominiert. Die Ursache dieses Signals ist nicht geklärt und wird in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>[162]</sup> Im Abstand von jeweils 72 meV sind

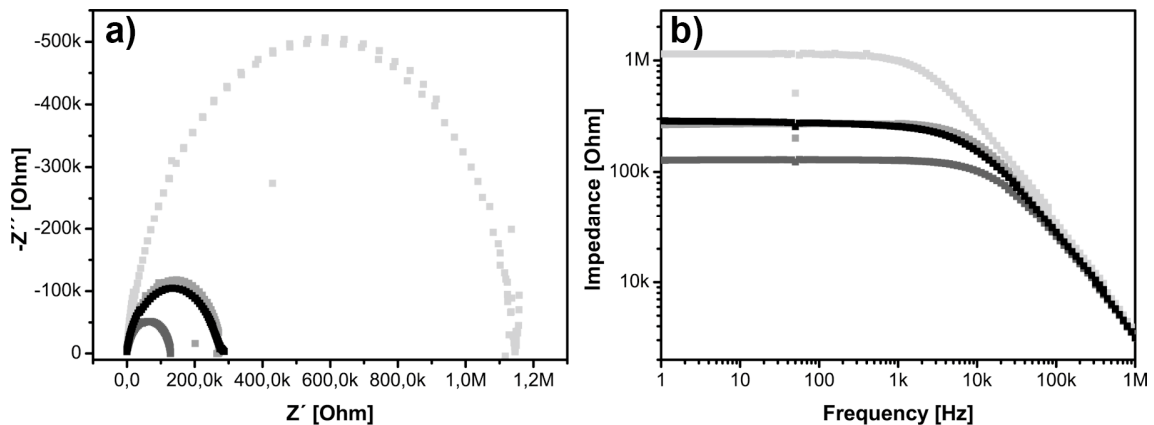
drei weitere Signale zu vorhanden. Diese sind longitudinal-optische (LO) Phononen-Replika von Excitonen und basieren auf Elektronen-Phononen-Kopplungen.<sup>[163]</sup> Mit zunehmender Dotierungskonzentration nimmt das Signal bei 3.32 eV ab; gleichzeitig gewinnt ein excitonischer Lumineszenzpeak bei 3.36 eV an Intensität. Die energetische Lage dieses Signals ( $D^0X$ ) ist typisch für gebundene Excitonen im neutralen Ladungszustand von „shallow-donor“-Materialien wie z.B.  $Zn_{1-x}Al_xO$ .<sup>[164]</sup> Somit liefert die Tieftemperatur-Photolumineszenz einen weiteren Hinweis, dass das Dotierungselement Chlor als Donor vorliegt. Die  $ZnO_{1-x}Cl_x$ -Probe mit dem höchsten Dotierungsgrad zeigt außerdem ein Phononenreplikat ( $D^0X-1LO$ ) des  $D^0X$ -Lumineszenzpeaks. Diese Messungen beweisen erneut, dass die Kristallqualität durch die Chlordotierung verbessert wird. Das Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum ähnelt sogar solchen von qualitativ hochwertigen ZnO-Einkristallen.<sup>[165]</sup>

Um den Einfluss der Chlordotierung auf die elektronischen Eigenschaften zu ermitteln wurden die  $ZnO_{1-x}Cl_x$ -Materialien mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Bei dieser Technik wird der Wechselstromwiderstand eines Systems in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung bestimmt. Die Impedanz wird über das Verhältnis der elektrischen Spannung zum aufgenommenen Strom als komplexwertige Funktion der Frequenz gemessen. Diese setzt sich aus Real- und Imaginärteil zusammen und ist über folgende Formel definiert:

$$Z = Z' \cdot i \cdot Z''$$

Für die Impedanzspektroskopie wurden aus den pulverförmigen Proben Pellets hergestellt und diese mit einer scheibenförmigen Elektrode kontaktiert. Es wurde eine Amplitude von 20 mV gewählt, eine zusätzliche Gleichspannung wurde nicht angelegt. Im Nyquist-Plot (Abb. 84a) ist der Imaginärteil der Impedanz als Funktion des Realteils dargestellt. Über die Breite der Halbkreise ( $Z'' = 0$ ) erhält man Informationen über den Gleichstromwiderstand des Systems. Da sich die Ladungsträger in pulverförmigen Proben von Partikel zu Partikel bewegen, wird dieser überwiegend durch Korngrenzenwiderstände dominiert und gibt somit keinen Hinweis über intrinsische Leitfähigkeit innerhalb eines Partikels. Wie in Abb. 84a zu sehen ist, weisen die  $ZnO_{1-x}Cl_x$ -Materialien unterschiedliche Gleichstromwiderstände auf. Ein direkter Zusammenhang mit der Dotierungskonzentration besteht nicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Gleichstromwiderstand von vielen verschiedenen Faktoren wie beispielsweise Oberflächendefekte, Kristallitgröße, Elektronendichte etc. beeinflusst wird und eine genaue Zuordnung mit dieser makroskopischen Methode nicht möglich ist. Die Probe mit  $x = 0.018$  hat ungefähr denselben Widerstand wie das ZnO-Referenzmaterial. Für  $x = 0.025$  ist dieser jedoch um ein vielfaches größer. Die Probe mit einem Chloranteil von  $x = 0.014$  hat von allen Proben den kleinsten Widerstand, dieser ist halb so groß wie der des ZnO-Referenzmaterials. Es wurde gezeigt, dass es mit dem

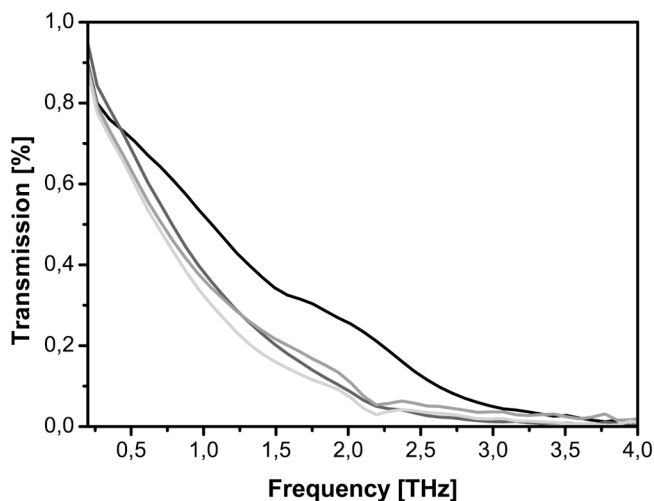
richtigen Dotierungsgrad möglich ist, auch den Gleichstromwiderstand von pulverförmigen ZnO-Materialien zu verringern.



**Abb. 84: Impedanzspektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien:  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau),  $0.025$  (hellgrau): a) Nyquist-Plot, b) Bode-Plot.**

Obwohl im  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Material mit  $x = 0.025$  viele Ladungsträger im Leitungsband vorhanden sind, ist die Gesamtleitfähigkeit dennoch sehr gering, was auf einen erhöhten Korngrenzenwiderstand zurückzuführen ist. Im Bode-Plot in Abb. 84b ist die Impedanz der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung dargestellt. Bei kleinen Frequenzen bis ca.  $10^3$  Hz haben die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien unterschiedliche Impedanzen. Die Verhältnisse entsprechen denen aus dem Nyquist-Plot. Die Ladungsträger folgen dem Wechselfeld, in dem sie von Korn zu Korn „hüpfen“. Da die Bewegungslänge der Elektronen in diesem Frequenzbereich länger ist als die Kristallitgrößen, wird die Impedanz überwiegend durch Korngrenzenwiderstände dominiert. An Korngrenzen können Ladungsträger akkumulieren und hohe Polarisierungen verursachen.<sup>[166]</sup> Bei hohen Frequenzen des Wechselfeldes nehmen die Impedanzen der verschiedenen Materialien ab und nähern sich einander an. Ab ca.  $10^5$  Hz ist die Impedanz für alle Proben identisch. Aufgrund der kurzen Zeitabstände zwischen dem Wechsel der Polarisierungen können die Elektronen nicht mehr von Korn zu Korn „hüpfen“, sondern halten sich zunehmend innerhalb eines Kornes auf. Eine weitere Frequenzerhöhung sollte bewirken, dass Elektronen keine Korngrenzen mehr überwinden, sondern nur innerhalb eines Kornes hin- und herschwingen. Dies würde Informationen über die intrinsische Leitfähigkeit eines Materials liefern und es wäre möglich, den Einfluss der Dotierung genauer zu untersuchen. Ein solch hoher Frequenzbereich ist über Impedanzspektroskopie nicht zugänglich. Die Terahertz-Spektroskopie ist eine berührungsfreie, optische Methode im hochfrequenten Bereich und für diese Zwecke geeignet. Sie stellt eine vielversprechende Methode dar, um Informationen über die elektrischen Eigenschaften von Nanostrukturen zu erhalten.<sup>[167]</sup> Da freie Ladungsträger zur dielektrischen Funktion eines Materials beitragen, kann eine Veränderung des elektrischen Feldes durch Wechselwirkung mit der Probe detektiert

werden. Mit zunehmender Anzahl an freien Ladungsträgern nimmt die Transmission von THz-Strahlung ab. Die Terahertz-Spektroskopie wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Dekorsy am Fachbereich Physik durchgeführt. Da die Messungen in Transmission durchgeführt wurden, mussten aus den pulverförmigen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien Presslinge hergestellt werden. Diese wurden zwischen zwei Mylarfolien eingespannt. Da Polyesterfolien für THz-Strahlung nahezu transparent sind, konnte die Veränderung des elektrischen Feldes in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung gemessen werden. Mit zwei Femtosekundenlasern wurden breitbandige THz-Pulse generiert und zeitabhängig detektiert (Abb. A 36a). Diese wurden durch Fouriertransformation in ein frequenzabhängiges Signal überführt (Abb. A 36b). Die THz-Transmission wurde berechnet, indem durch das Referenzspektrum der Mylarfolie dividiert wurde. Diese ist in Abb. 85 für die verschiedenen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien dargestellt.



**Abb. 85:** THz-Transmissionsspektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau),  $0.025$  (hellgrau) im Bereich 0.2-4 THz.

Die THz-Transmission nimmt mit zunehmendem Cl-Gehalt im Vergleich zum ZnO-Referenzmaterial deutlich ab. Die Abnahme ist auf eine Zunahme freier Ladungsträger in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration zurückzuführen, welche THz-Strahlung absorbieren. Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnisse, welche aus UV/Vis-, Photolumineszenz- und Ramanspektroskopie erhalten wurden. Bei einer Frequenz von ca. 2.3 THz ist ein lokales Minimum in der Transmission zu erkennen; dieses wird mit zunehmender Dotierungskonzentration deutlicher. Vermutlich ist dieses Signal von phononischem Ursprung. Um dies näher untersuchen zu können, müssten Raman-Spektren im Bereich  $< 60 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen werden, was technisch nicht möglich war.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie sich eine kontrollierte Chlor-Dotierung auf strukturelle, optische und elektronische Eigenschaften von ZnO-Materialien auswirkt. Aus Mischungen des ZnO-Precursors  $[\text{EtZnO-}i\text{-Pr}]_4$  und des Single-Source-Precursors

[Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>Zn<sub>4</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>] wurden pulverförmige ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Materialien mit verschiedenen Chlorkonzentrationen hergestellt. Mit dem Precursoransatz konnte erstmals gezeigt werden, dass es möglich ist, ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Materialien zu synthetisieren welche nicht in Form von dünnen Filmen auf einem Substrat aufgebracht sind. Der gewählte Syntheseansatz ermöglicht ein kontrolliertes Kristallisationswachstum bei milden Temperaturen. Das Dotierungselement wirkt sich hierbei positiv auf den Kristallisationsprozess aus. Dies ist unter anderem in einer Zunahme der Kristallitgrößen zu erkennen. Die Ramanspektroskopie zeigt, dass der Einbau des Dotierungselements zu keinerlei Spannungen innerhalb des Kristallgitters führt. Die Cl-Dotierung ermöglicht eine verbesserte Kristallqualität; die Defektdichte in ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Materialien ist deutlich herabgesetzt. Auch die elektronischen Eigenschaften werden durch die Dotierung positiv beeinflusst. Mit verschiedenen modernen, analytischen Methoden konnte gezeigt werden, dass die Anzahl freier Ladungsträger mit zunehmendem Dotierungsgrad ansteigt. Sowohl bei UV/Vis- als auch Photolumineszenzmessungen wurde der Burstein-Moss-Effekt beobachtet, welcher zeigt, dass die Elektronenanzahl im Leitungsband zunimmt. Dies konnte durch eine Verschiebung der LO-Mode in der Ramanspektroskopie und durch eine Abnahme der Transmission in der THz-Spektroskopie bestätigt werden. Über Impedanzmessungen wurde gezeigt, dass der korngrenzendominierte Gleichstromwiderstand einer pulverförmigen ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Probe mit  $x = 0.014$  deutlich niedriger ist als der des ZnO-Referenzmaterials. Somit wurde erfolgreich demonstriert, dass über eine Single-Source-Precursor-Methode möglich ist, die elektrischen Eigenschaften von pulverförmiger ZnO-Materialien über eine Chlordotierung zu verbessern.

#### 4.3.4 Synthese von porösen ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Nanopartikeln

Im vorherigen Kapitel wurde die Synthese pulverförmiger ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus molekularen Precursormischungen demonstriert. Im Folgenden soll untersucht werden, ob diese auch mit einer nanostrukturierten Morphologie synthetisiert werden können. Besonders poröse n-dotierte ZnO Materialien sind für Anwendungen interessant, bei denen sowohl eine hohe Oberfläche als auch eine verbesserte Leitfähigkeit von Vorteil sind. In Farbstoffsolarzellen bewirkt eine große Oberfläche, dass mehr Farbstoffmoleküle adsorbiert und somit mehr Licht absorbiert werden kann. Durch eine Dotierung kann außerdem der Ladungstransport verbessert werden, was zu höheren Effizienzen führt.<sup>[168]</sup> In der Gassensorik ermöglichen dotierte ZnO-Materialien aufgrund ihres reduzierten elektrischen Widerstandes bei niedrigen Temperaturen eine verbesserte Messsignal detektion in Abhängigkeit von der Gasumgebung.<sup>[169]</sup> Daher soll untersucht werden, ob der [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>Zn<sub>4</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>]-Precursor für die Synthese poröser ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Nanopartikel geeignet ist. Hierfür wurde der in Kapitel 4.2 vorgestellte,

templatunterstützte Aerosol-Spray-Prozess verwendet. Die Precursorlösung beinhaltete den ZnO-Precursor  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$ , den  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Precursor  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$  und das Templat Brij 58. Der ZnO-Precursor  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  wurde anstelle von  $[\text{EtZnO}-i\text{-Pr}]_4$  gewählt, da der Aerosol-Spray-Prozess für diesen flüssigen Precursor optimiert wurde und zu höheren Oberflächen führt.

Bei großen Anteilen von  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$  gelang die Synthese sphärischer Partikel jedoch nicht. In Abb. A 37 sind TEM-Aufnahme von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikeln mit  $x = 0.06$  vor zu sehen. Vor dem Kalzinieren liegen die Partikel in einem für den Aerosol-Spray-Prozess typischen polydispersen Ensemble vor. Im Gegensatz zu den anderen Materialien, welche in Kapitel 4.2 vorgestellt wurden, verändert sich die Struktur der  $\text{ZnO}_{0.94}\text{Cl}_{0.06}$ -Nanopartikeln während dem Kalzinieren und es entstehen stäbchenartige Morphologien. Da die Chlorkonzentration größer ist als die in Kapitel 4.3.1.2 ermittelte Maximallöslichkeit von 3.6% befindet sich das System nicht im Gleichgewicht. Es findet ein unkontrolliertes Sinterverhalten statt. Daher wurden im Folgenden poröse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikel mit  $x < 0.03$  hergestellt (Tabelle 7).

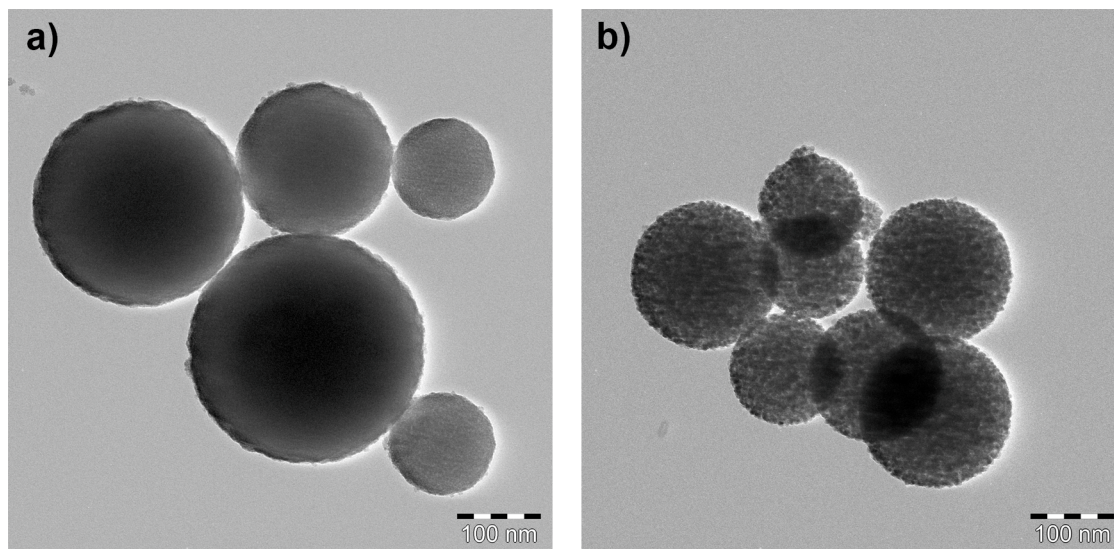
**Tabelle 7: Zusammensetzung und Kristallitgrößen der porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikel.**

$x$ in $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$	$D_{\text{cryst } [110]} [\text{nm}]$	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$D_{\text{Pore}} [\text{nm}]$
<b>0.000</b>	8.1	60.0	8.3
<b>0.008</b>	7.6	51.0	9.0
<b>0.020</b>	7.6	73.7	7.6
<b>0.027</b>	8.0	76.6	7.8

PXRD-Messungen zeigen, dass alle Materialien in der ZnO-Wurtzphase vorliegen (Abb. A 38a). Sie haben einheitliche Kristallitgrößen im Bereich von 7-8 nm. Ein direkter Zusammenhang zwischen Cl-Dotierungskonzentration und Kristallitgröße wie in Kapitel 4.3.3 besteht nicht. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass für den Aerosol-Spray-Prozess anstelle des ZnO-Precursors  $[\text{EtZnO}-i\text{-Pr}]_4$  die Verbindung  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  verwendet wurde, was sich auf den Kristallisationsprozess auswirken kann. Außerdem betrug die Sintertemperatur lediglich 300 °C um die poröse Struktur zu erhalten und nicht 350 °C, wie bei der Synthese der unstrukturierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien.

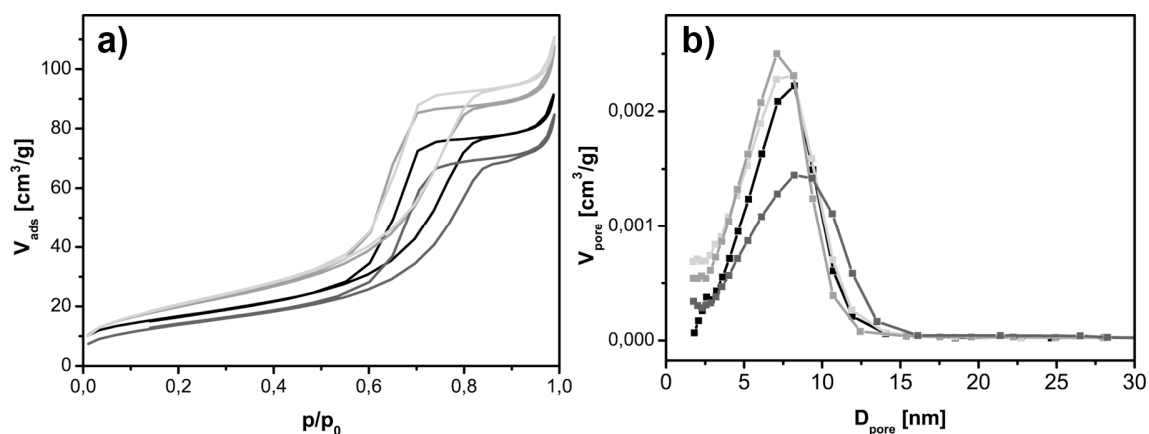
Die TEM-Aufnahmen in Abb. 86 zeigen, dass die Partikel mit niedriger Dotierungskonzentration auch während dem Kalzinieren ihre sphärische Morphologie

beibehalten. Wie alle über den Aerosol-Spray-Prozess hergestellten, porösen Partikel sind sie hierarchisch aus kleinen Kristalliten aufgebaut.



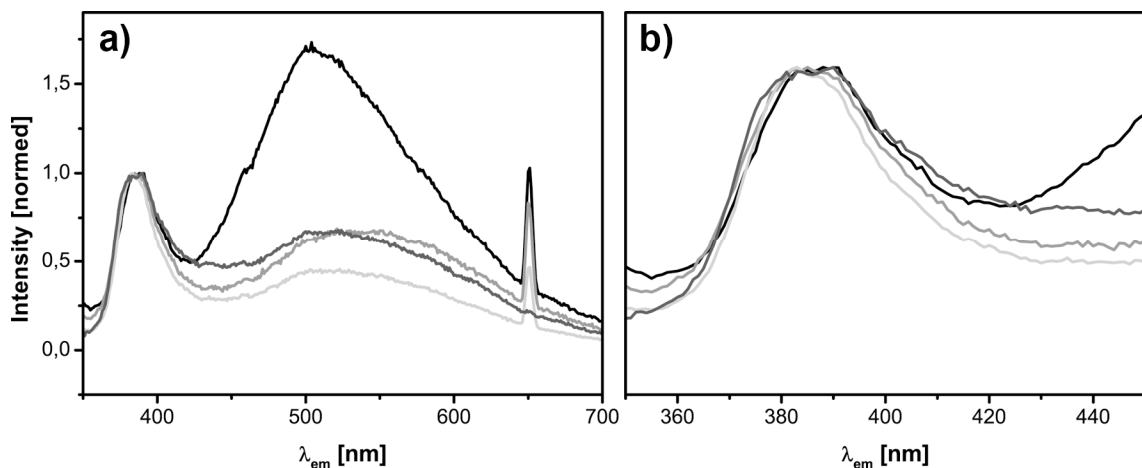
**Abb. 86:** TEM-Aufnahmen von porösen ZnO<sub>0.973</sub>Cl<sub>0.027</sub>-Nanopartikeln vor (a) und nach (b) dem Kalzinieren.

Um zu ermitteln, wie sich die Dotierung auf andere Materialeigenschaften wie spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung auswirkt, wurden die ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Nanopartikel mittels N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen untersucht. Die Typ-IV-Isothermen zeigen, dass es sich in allen Fällen um mesoporöse Materialien handelt. Die BET-Oberflächen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Mit Ausnahme der Probe mit  $x = 0.008$  nimmt diese leicht mit zu der Dotierkonzentration zu. Für  $x = 0.027$  wurde die maximale BET-Oberfläche von 76.6 m<sup>2</sup>/g erhalten.



**Abb. 87:** N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen (a) und BJH-Porengrößenverteilung (b) von porösen ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Nanopartikeln mit  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.008$  (dunkelgrau),  $0.020$  (grau) und  $0.027$  (hellgrau).

Die BJH-Porengrößenverteilung in Abb. 87b zeigt bei allen Materialien eine enge Verteilung; die durchschnittlichen Porengrößen liegen im Bereich 7.6-9.0 nm. Die optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abb. A 38b). Eine eindeutige Verschiebung der Bandkanten in den kurzwelligen Bereich ist bei diesen Materialien nicht zu erkennen. Im Gegensatz zur ZnO-Referenz beträgt die Reflexion im langwelligen Bereich nicht 100%, sondern wird mit abnehmender Wellenlänge kleiner. Dies bedeutet, dass die Materialien geringe Mengen an sichtbarem Licht absorbieren. Vermutlich sind die geringe Kristallinität und daraus resultierende Defektniveaus dafür verantwortlich, dass der Burstein-Moss-Effekt hier nicht beobachtet werden konnte. Um mehr Informationen über die Defektzustände zu erhalten, wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt.



**Abb. 88:** PL-Emissionsspektren von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikeln:  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.008$  (dunkelgrau),  $0.020$  (grau),  $0.027$  (hellgrau); Anregungswellenlänge: 325 nm; b) Ausschnitt von  $\lambda_{\text{em}} = 350\text{-}450$  nm (Bandkantenemission).

Alle Materialien zeigen Bandkantenemission im kurzwelligen und grüne Lumineszenz im langwelligen Bereich von 500-550 nm. In den porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien liegt somit ein anderer Defekttyp vor als in den unstrukturierten Materialien von Kapitel 4.3.3. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein anderer ZnO-Precursor verwendet wurde. Außerdem besitzen die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien kleinere Kristallite und eine viel größere BET-Oberfläche, sodass die Spektren vermutlich durch Oberflächendefekte dominiert werden. Die grüne Emission ist die meistbeobachtete Defektemission in ZnO-Materialien.<sup>[150]</sup> Die Ursache der grünen ZnO-Lumineszenz ist bislang nicht geklärt. Eventuell sind Sauerstoffleerstellen oder Zinkzwischen-gitteratome für diese Art der Emission verantwortlich.<sup>[170]</sup> Die Intensität der grünen Lumineszenz nimmt mit zunehmender Dotierungskonzentration ab. Es wird vermutet, dass die Anzahl an Sauerstoffleerstellen durch die Dotierung reduziert wird, da Chloratome die leeren Gitterplätze einnehmen können.<sup>[152b]</sup> Wie in Abb. 88b zu sehen ist, nimmt auch bei den porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien die Peakbreite der Bandkantenemission ab. Die

energetische Breite an Defektniveaus, aus welchen Licht emittiert werden kann, ist somit schmaler geworden. Außerdem sind die Emissionsmaxima in den kurzwelligen Bereich verschoben, im Gegensatz zu den UV/Vis-Spektren kann hier der Burstein-Moss-Effekt beobachtet werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass auch die Synthese von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien aus den Precursoren  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$  über den templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess möglich ist. Mit Hilfe der Precursormethode konnten erstmals isolierte, hierarchisch strukturierte  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikel dargestellt werden. Aufgrund mangelnder Synthesemöglichkeiten war die Morphologie von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$  bisher auf dünne Filme beschränkt, welche auf Substraten hergestellt werden mussten. Die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Partikel sind beispielsweise für Anwendungen in der Sensorik oder in Solarzellen interessant, bei welchen eine große BET-Oberfläche in Kombination mit einer verbesserten Leitfähigkeit von Vorteil ist.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden weitere Fortschritte auf dem Gebiet der ZnO-Materialsynthese aus molekularen Single-Source-Precursoren erzielt. Neue Precursoren und Precursormischungen wurden für die Synthese funktionaler Materialien mit definierten Zusammensetzungen etabliert. Es wurde demonstriert, dass die Komplexität beginnend mit molekularen Precursoren bzw. Precursormischungen, über die Materialzusammensetzung, die Morphologie und Einführung von Porosität bis hin zur Umwandlung in Hybridmaterialien schrittweise erhöht werden kann. Die optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften aller neuen Materialien wurden mit modernen Analytikmethoden detailliert untersucht.

In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien aus molekularen Precursormischungen bestehend aus  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_4$  dargestellt werden können. Die Verbindung  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  übernahm hierbei nicht nur die Rolle des ZnO-Precursors, sondern fungiert gleichzeitig als Lösungsmittel. In diesem ZnO-Precursor konnten große Mengen des ZnS-Precursors gelöst werden. Dies garantierte eine homogene Verteilung des Dotierungselementes in der ZnO-Matrix und es wurden einphasige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien im Bereich  $0 \leq x \leq 0.109$  dargestellt. Die molekularen Precursoren mit ihren niedrigen Zersetzungstemperaturen waren hierbei von großem Vorteil, da unter den milden Synthesebedingungen eine Phasenseparation in ZnO und ZnS vermieden wurde. Somit war es erstmals möglich, pulverförmige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien über diesen großen Zusammensetzungsbereich darzustellen. Die Zusammensetzung konnte mit großer Genauigkeit über das Mischungsverhältnis der Precursoren festgelegt werden. Mit zunehmendem Schwefelanteil verringerte sich die Größe der optischen Bandlücke. Somit war es möglich, diese über die Materialzusammensetzung im Sinne des „Bandgap-Engineerings“ gezielt einzustellen. Die Bandlücke von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  mit  $x = 0.109$  beträgt lediglich ca. 2.4 eV und ist deutlich kleiner als die des undotierten ZnO-Referenzmaterials mit 3.15 eV. Das Ziel, anorganische Materialien zu entwickeln, welche Licht im kompletten UV-Bereich absorbieren und somit im Sonnenschutz eingesetzt werden können, wurde somit erreicht. Für diesen Zweck werden jedoch  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Partikel mit einer einheitlichen Morphologie benötigt, welche in einem flüssigen Medium, wie z.B. einer Creme dispergiert werden können. Über einen Aerosol-Spray-Prozess war es möglich, aus der gleichen Precursormischung isolierte, sphärische  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel in der Gasphase darzustellen. Diese konnten nach Oberflächenmodifikation mit einer langkettigen Phosphonsäure in einer flüssigen Phase dispergiert werden. Somit wurde erfolgreich demonstriert, dass  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel als Absorbermaterialien in einem vollmineralischen Sonnenschutz angewendet werden können.

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass die funktionalen Eigenschaften dotierter Materialien durch eine zusätzliche Nanostrukturierung ergänzt werden können. Hierfür wurde zunächst ein templatunterstützter Aerosol-Spray-Prozess entwickelt, mit dem es möglich war, poröse ZnO-Nanopartikel mit hierarchischer Struktur herzustellen. Die Kapitel 4.1 beschriebenen Kenntnisse über die Synthese dotierter Materialien wurden auf die neue Technik übertragen um poröse, nanostrukturierte  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien mit einer BET-Oberfläche von bis zu  $144 \text{ m}^2/\text{g}$  darzustellen. Es wurde gezeigt, dass das Kristallwachstum durch das Dotierungselement gehemmt wird und somit hierarchisch strukturierte Nanopartikel zugänglich sind, welche aus deutlich kleineren Kristalliten aufgebaut sind und daher über größere BET-Oberflächen verfügen, als undotierte ZnO-Materialien. Durch Variation der Templatmenge war es außerdem möglich,  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel mit beliebigen BET-Oberflächen  $<144 \text{ m}^2/\text{g}$  herzustellen. Diese Materialien können für Dekontaminationsanwendungen im Umweltbereich genutzt werden. Aufgrund ihrer Porosität sind sie in der Lage, große Mengen an Schwermetallionen zu adsorbieren. Die Adsorptionskapazität für Cu(II) beträgt beachtliche  $790 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{Partikel}}$ . Am Beispiel von Rhodamin B wurde gezeigt, dass die porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften organische Schadstoffmoleküle mit hoher Effizienz unter Sonnenlichtbestrahlung photokatalytisch zersetzen.

Mit dem templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess ist eine äußerst vielseitige Methode entwickelt worden, um abseits von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  auch weitere dotierte ZnO-Materialien herzustellen. Dies wurde am Beispiel der Synthese poröser  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Al}_x$ -Nanopartikel belegt. Diese konnten aus einer Precursormischung von  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  dargestellt werden. Anhand der porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Al}_x$ -Nanopartikel wurde die Auswirkung der Dotierung auf das Kristallisationsverhalten bei hohen Temperaturen untersucht. Diese Materialien zeichnen sich durch eine sehr hohe, thermische Stabilität aus. Selbst bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  blieb die Morphologie erhalten. Bei undotierten, porösen ZnO-Materialien wurden die einzelnen Kristallite jedoch so groß, dass die ursprüngliche, Struktur und zugängliche Oberflächen verloren gingen. Das unerwünschte Kristallwachstum bei hohen Temperaturen wird durch vorhandene Fremdelemente gehemmt. Somit konnte eindrucksvoll demonstriert werden, dass die Dotierung eine äußerst hilfreiche Methode ist, um die Stabilität von Nanostrukturen zu erhöhen. Dieses Wissen kann dazu beitragen, effiziente Materialien für heterogen katalysierte Prozesse zu entwickeln, welche bei gegebenen Reaktionsbedingungen nicht unter dem Verlust katalytisch aktiver Zentren durch Sintervorgänge leiden.

Da poröse, dotierte ZnO-Nanopartikel große Mengen an Cu(II)-Ionen absorbieren können, wurde dieser Prozess gezielt genutzt um die Funktionalität weiter zu erhöhen und komplexe Halbleiter/Metall-Kompositmaterialien darzustellen. Durch Adsorption von Cu(II) aus einer wässrigen Lösung wurden große Mengen an Kupfer in das Porensystem der porösen Partikel infiltriert. Durch Reduktion mit Wasserstoff konnten poröse  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$ -Kompositmaterialien mit einer Oberfläche von  $60.6 \text{ m}^2/\text{g}$  dargestellt

werden. Diese wurden erfolgreich in der heterogen katalysierten Methanolsynthese getestet. Die intrinsische, auf die Cu-Oberfläche normierte Aktivität ist bei den poröse  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$ -Kompositmaterialien um ein vielfaches höher als bei einem Industriekatalysator. Dies ist auf einen synergistischen Effekt zwischen Cu- und ZnO-Oberfläche zurückzuführen, welcher durch die Aluminium-Dotierung verstärkt wurde. Es wurde gezeigt, dass kontrollierte Dotierung auch in einem industriell bedeutenden Prozess wie der heterogenen Methanolsynthese einen positiven Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Allerdings ist die Cu-Oberfläche der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}/\text{Cu}$ -Kompositmaterialien synthesebedingt noch nicht groß genug, um eine hohe, massenbezogene Aktivität zu erreichen. Durch Optimierung der Cu(II)-Oberfläche wäre es über den vorgestellten Syntheseweg möglich, höchst effektive, neue Katalysatorsysteme zu entwickeln.

In Kapitel 4.3 wurden neuartige Single-Source-Precursoren für potentielle TCO-Materialien entwickelt. Die beiden wenig erforschten Materialien  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$  und  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$  konnten erstmals aus molekularen Precursoren hergestellt werden. Durch Substitution der Alkylgruppe am Zinkatom eines Alkylzinkalkoxykubans wurden bereits auf molekularer Ebene Zn-Hal-Bindungen erzeugt; diese ermöglichten einen kontrollierten Einbau des Dotierungselements in die ZnO-Matrix. Die Verbindung  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  wurde durch Reaktion von  $[\text{MeZnO}-t\text{-Bu}]_4$  mit einem Äquivalent an elementarem Iod dargestellt. Über eine thermische Zersetzungsreaktion konnte dieser Single-Source-Precursor auf direktem Wege in pulverförmige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien umgewandelt werden. Hierbei wurde demonstriert, dass die Zusammensetzung des Materials, welche sich aus der maximalen Löslichkeit von Iod in ZnO ergibt, stark temperaturabhängig ist. Bei 200 °C wurden 8.8%, bei 350 °C lediglich 0.5% Iod eingebaut.

Durch Reaktion von  $[\text{EtZnO}-i\text{-Pr}]_4$  mit einem Äquivalent  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  wurde die Verbindung  $[\text{Et}_3\text{Cl}_1\text{Zn}_4(\text{O}-i\text{-Pr})_4]$  als Single-Source-Precursor für  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ , synthetisiert. Über eine thermische Zersetzungsreaktion bei 350 °C wurden  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit einem maximalen Cl-Anteil von 3.6% erhalten. Um den Einfluss der Dotierung auf die Materialeigenschaften von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$  zu ermitteln, wurden  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus Precursormischungen hergestellt und mit modernen Analytikmethoden untersucht. Hierbei konnten eindeutige Zusammenhänge zwischen der Dotierungskonzentration und den strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften erhalten werden. Die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien weisen im Vergleich zum undotierten ZnO-Material eine verbesserte Kristallqualität auf. Diese äußert sich in einer erhöhten Kristallinität sowie in einer reduzierten Defektdichte. Die elektronischen Eigenschaften werden durch die Dotierung positiv beeinflusst. Mit verschiedenen, unabhängigen Methoden wurde gezeigt, dass mit zunehmender Dotierungskonzentration die Anzahl freier Ladungsträger ansteigt.  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit  $x = 0.014$  weisen sogar einen deutlich reduzierten Gleichstromwiderstand auf. Somit

konnte erfolgreich demonstriert werden, dass über den entwickelten Precursorweg qualitativ hochwertige  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien hergestellt werden können. Diese zeichnen sich neben einer geringen Defektdichte auch durch eine hohe Ladungsträgerkonzentration aus. Zusätzlich wurde gezeigt, dass über den templatunterstützten Aerosol-Spray-Prozess auch poröse  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikel hergestellt werden können. Diese sind besonders für Anwendungen in Farbstoffsolarzellen oder Sensoren interessant, für welche poröse Metalloxide mit einer guten, elektrischen Leitfähigkeit benötigt werden.

An mehreren Beispielen konnte gezeigt werden, welche Vorteile molekulare Precursoren bei der Darstellung funktionaler ZnO-Materialien bieten. Dies beinhaltet die Synthese ternärer Mischverbindungen über einen großen Zusammensetzungsbereich, die Erzeugung poröser Strukturen und die Synthese dotierter Materialien über neuartige Single-Source-Precursoren, welche auf anderem Wege kaum zugänglich sind. Das Gebiet der Synthese komplexer, dotierter ZnO-Materialien aus molekularen Precursoren ist jedoch noch lange nicht erschöpft. Besonders der Aerosol-Spray-Prozess bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl von dotierten, porösen Materialien herzustellen. Hierfür müssen lediglich weitere Precursoren für das Dotierungselement etabliert werden. Gallium- oder Zinn-Alkoxide wären hierfür bestens geeignet, da die entsprechend dotierten ZnO-Materialien über interessante, elektronische Eigenschaften verfügen. Eventuell wäre es möglich, den Aerosol-Spray-Prozess auch für die Synthese weiterer poröser Metalloxide wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{SnO}_2$  zu nutzen. Über die Adsorption von verschiedenen Metallionen aus wässriger Lösung könnten daraus vielfältige Halbleiter/Metall-Komposite für die unterschiedlichsten Anwendungen dargestellt werden. Das Konzept zur Synthese halogenhaltiger Single-Source-Precursoren könnte auch für die Darstellung weiterer Verbindungen genutzt werden. So wäre die Einführung von Pseudohalogenen denkbar. Kubanverbindungen, welche beispielsweise über eine  $\text{Zn-M}(\text{CO})_x$ -Einheit ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) verfügen, könnten auf direktem Wege in Übergangsmetall-dotierte ZnO-Materialien überführt werden, welche über interessante, magnetische Eigenschaften verfügen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Sze, *Semiconductor devices: physics and technology*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 1363-1398.
- [3] E. F. Schubert, *Delta-doping of Semiconductors*, Cambridge University Press, **1996**.
- [4] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 103.
- [5] D. C. Look, *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *80*, 383-387.
- [6] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D. M. Hofmann, A. Polity, B. K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Borger, K. D. Becker, V. A. Tikhomirov, K. Jug, *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 153-172.
- [7] T. Minami, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5822-5828.
- [8] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today* **2007**, *10*, 40-48.
- [9] a) Q. F. Zhang, T. R. Chou, B. Russo, S. A. Jenekhe, G. Z. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2402-2406; b) H. Zhang, R. Wu, Z. Chen, G. Liu, Z. Zhang, Z. Jiao, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1775-1782; c) X. W. Zhao, L. M. Qi, *Nanotechnology* **2012**, *23*.
- [10] S. Polarz, C. L. Pueyo, M. Krumm, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4148-4157.
- [11] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 29.
- [12] R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 733-735.
- [13] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, D. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1003-1009.
- [14] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897-1899.
- [15] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson, A. V. Hamza, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 11.
- [16] G. P. Dransfield, *Radiat. Prot. Dosim.* **2000**, *91*, 271-273.
- [17] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* **2004**, *260*, 166-170.
- [18] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 399-401.
- [19] J. E. Nause, *III-Vs Review* **1999**, *12*, 28-31.
- [20] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1117-1119.

- [21] Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Q. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 3912-3918.
- [22] B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, *Thin Solid Films* **2000**, *366*, 107-110.
- [23] J. J. Wu, S. C. Liu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 215-+.
- [24] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 2595-2602.
- [25] C. H. Bates, R. Roy, W. B. White, *Science* **1962**, *137*, 993-&.
- [26] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 14102-14105.
- [27] A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, T. Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 550-552.
- [28] B. H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. V. Toporov, E. Ziegler, *phys. stat. sol. (b)* **1983**, *119*, 227-234.
- [29] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 13.
- [30] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12*, 034302.
- [31] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 15019-15027.
- [32] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 22.
- [33] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1012-1015.
- [34] a) M. G. Wardle, J. P. Goss, P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 10; b) E. C. Lee, K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 4.
- [35] C. H. Park, S. B. Zhang, S. H. Wei, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 3.
- [36] a) D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1830-1832; b) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 42-46.
- [37] Z. Xiao, Y. Liu, R. Mu, D. Zhao, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 052106-052106-052103.
- [38] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, *Small* **2006**, *2*, 944-961.
- [39] Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R829.
- [40] E. A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566-5572.
- [41] Z. Deng, M. Chen, G. Gu, L. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16-22.
- [42] D. P. Singh, *Sci. Adv. Mater.* **2010**, *2*, 245-272.
- [43] G.-C. Yi, C. Wang, W. I. Park, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S22.
- [44] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 821-826.
- [45] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, M. Halasa, B. L. Su, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5680-5686.
- [46] X. B. Wang, W. P. Cai, Y. X. Lin, G. Z. Wang, C. H. Liang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8582-8590.

- [47] Q. Liu, L. Jiang, L. Guo, *Small* **2014**, *10*, 48-51.
- [48] X. Wang, M. Y. Liao, Y. T. Zhong, J. Y. Zheng, W. Tian, T. Y. Zhai, C. Y. Zhi, Y. Ma, J. N. A. Yao, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3421-3425.
- [49] a) S. Dilger, C. Lizandara-Pueyo, M. Krumm, S. Polarz, *Adv Mater* **2012**, *24*, 543-548; b) S. Dilger, M. Wessig, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, C. M. Sotomayor Torres, L. Qijun, T. Dekorsy, S. Polarz, *Cryst. Growth Des.* **2014**.
- [50] Y. Sun, L. Wang, X. Yu, K. Chen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3199-3204.
- [51] E. Selli, A. DeGiorgi, G. Bidoglio, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 598-604.
- [52] J. Villasenor, P. Reyes, G. Pecchi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *72*, 105-110.
- [53] M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8075-8109.
- [54] X. Wang, W. Cai, S. Liu, G. Wang, Z. Wu, H. Zhao, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *422*, 199-205.
- [55] X. F. Ma, Y. Q. Wang, M. J. Gao, H. Z. Xu, G. A. Li, *Catal. Today* **2010**, *158*, 459-463.
- [56] K. C. Barick, M. Aslam, V. P. Dravid, D. Bahadur, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15163-15170.
- [57] K. C. Barick, S. Singh, M. Aslam, D. Bahadur, *Microporous Mesoporous Mat.* **2010**, *134*, 195-202.
- [58] X. Y. Zeng, J. L. Yuan, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3503-3508.
- [59] X. Zeng, J. Yuan, Z. Wang, L. Zhang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4510-4514.
- [60] L. Wang, Q. Hu, Z. Li, J. Guo, Y. Li, *Mater. Lett.* **2012**, *79*, 277-280.
- [61] a) I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5815-5875; b) M. Androulidaki, N. T. Pelekanos, K. Tsagaraki, E. Dimakis, E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, E. Bellet-Amalric, D. Jalabert, A. Georgakilas, *phys. stat. sol. (c)* **2006**, *3*, 1866-1869.
- [62] H. Chen, K. Y. Chen, D. A. Drabold, M. E. Kordesch, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1117-1119.
- [63] K. W. Liu, M. Sakurai, M. Aono, *Sensors* **2010**, *10*, 8604-8634.
- [64] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2466-2468.
- [65] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schafer, F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 3.
- [66] A. Polity, B. K. Meyer, T. Kramer, C. Z. Wang, U. Haboek, A. Hoffmann, *phys. stat. sol. (a)* **2006**, *203*, 2867-2872.
- [67] R. R. Thankalekshmi, A. C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 10.
- [68] S. K. Pandey, S. Pandey, A. C. Pandey, G. K. Mehrotra, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 5.
- [69] D. Lehr, M. Luka, M. R. Wagner, M. Bulger, A. Hoffmann, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1771-1778.

- [70] Y. Z. Yoo, Z. W. Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3798-3800.
- [71] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Kramer, C. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4929-4931.
- [72] B. W. Sanders, A. Kitai, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1005-1011.
- [73] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [74] F. Gather, A. Kronenberger, D. Hartung, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar, B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 4.
- [75] C. Persson, C. Platzer-Bjorkman, J. Malmstrom, T. Torndahl, M. Edoff, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 4.
- [76] S. Locmelis, C. Brunig, M. Binnewies, A. Borger, K. D. Becker, T. Homann, T. Bredow, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 1965-1971.
- [77] B. G. Lewis, D. C. Paine, *Mrs Bulletin* **2000**, *25*, 22-27.
- [78] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S35.
- [79] L. Cao, L. P. Zhu, J. Jiang, R. Zhao, Z. Z. Ye, B. H. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 894-898.
- [80] S. E. Habas, H. A. Platt, M. F. van Hest, D. S. Ginley, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6571-6594.
- [81] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, D. J. Milliron, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4706-4710.
- [82] E. E. Ortelli, J. Wambach, A. Wokaun, *Appl. Catal. A: General* **2001**, *216*, 227-241.
- [83] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 14-31.
- [84] M. Behrens, G. Lolli, N. Muratova, I. Kasatkin, M. Havecker, R. N. d'Alnoncourt, O. Storcheva, K. Kohler, M. Muhler, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1374-1381.
- [85] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 77-80.
- [86] S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2965-2969.
- [87] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893-897.
- [88] S. Miao, R. N. d'Alnoncourt, T. Reinecke, I. Kasatkin, M. Behrens, R. Schlögl, M. Muhler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 910-921.
- [89] M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R. W. Fischer, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6061-6068.
- [90] K. Maeda, K. Domen, *Chem. Mater.* **2009**, *22*, 612-623.
- [91] K. Maeda, K. Domen, in *Photocatalysis*, Springer, **2011**, pp. 95-119.
- [92] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278.

- [93] C. Lizandara-Pueyo, M. W. E. van den Berg, A. De Toni, T. Goes, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16601-16610.
- [94] C. Lizandara Pueyo, S. Siroky, S. Landsmann, M. W. E. van den Berg, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, A. Hoffmann, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4263-4270.
- [95] M. Krumm, C. L. Pueyo, S. Polarz, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5129-5136.
- [96] M. Krumm, F. Pawlitzek, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, S. Polarz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6522-6529.
- [97] C. Lizandara-Pueyo, S. Siroky, M. R. Wagner, A. Hoffmann, J. S. Reparaz, M. Lehmann, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 295-304.
- [98] K. Merz, S. Block, R. Schoenen, M. Driess, *Dalton Trans.* **2003**, 3365-3369.
- [99] S. Polarz, A. Orlov, A. Hoffmann, M. R. Wagner, C. Rauch, R. Kirste, W. Gehlhoff, Y. Aksu, M. Driess, M. W. E. van den Berg, M. Lehmann, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3889-3897.
- [100] J. M. Burlitch, S. E. Hayes, G. E. Whitwell, *Organometallics* **1982**, *1*, 1074-1083.
- [101] A. Orlov, A. Roy, M. Lehmann, M. Driess, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *129*, 371-375.
- [102] a) M. Tsaroucha, Y. Aksu, E. Irran, M. Driess, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2428-2438; b) M. Driess, K. Merz, S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2517-2522.
- [103] S. Heitz, Y. Aksu, C. Merschjann, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3904-3910.
- [104] J. I. Langford, D. Louer, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 131-234.
- [105] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer, **2008**.
- [106] A. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.
- [107] a) J. Weitkamp, K. S. W. Sing, F. Schüth, *Handbook of porous solids*, Wiley-Vch, **2002**; b) P. Webb, C. Orr, *Micromeritics Instrumentation*; c) A. Kuschel, Universität Konstanz **2009**.
- [108] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
- [109] D. Williams, C. B. Carter, in *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, **2009**, pp. 3-22.
- [110] B. Alberts, D. Bray, K. Hopkin, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter, B. Häcker, C. Horstmann, *Lehrbuch der molekularen Zellbiologie*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [111] Z. Wang, S. Zong, W. Li, C. Wang, S. Xu, H. Chen, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2993-3000.
- [112] a) K. Lu, *Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, **2012**; b) C. E. Lyman, *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook*, Springer, **1990**.
- [113] M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [114] P. Kubelka, *Z. tech. Phys.* **1931**, *12*, 593-603.

- [115] Y. Aksu, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7778-7782.
- [116] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69-96.
- [117] L. K. Dennis, L. E. B. Freeman, M. J. VanBeek, *Ann. Intern. Med.* **2003**, *139*, 966-978.
- [118] W. Lojkowski, A. Gedanken, E. Grzanka, A. Opalinska, T. Strachowski, R. Pielaszek, A. Tomaszewska-Grzeda, S. Yatsunencko, M. Godlewski, H. Matysiak, K. J. Kurzydowski, *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 1991-2002.
- [119] a) A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, *Aerosol Sci. Technol.* **1993**, *19*, 411-452; b) T. Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 3698-3702.
- [120] D. Schultze, U. Steinike, J. Kussin, U. Kretzschmar, *Cryst. Res. Technol.* **1995**, *30*, 553-558.
- [121] D. H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *58*, 390-407.
- [122] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Priamitsyn, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *137*, 495-511.
- [123] E. M. Wong, P. G. Hoertz, C. J. Liang, B. M. Shi, G. J. Meyer, P. C. Searson, *Langmuir* **2001**, *17*, 8362-8367.
- [124] a) C. J. Brinker, Y. F. Lu, A. Sellinger, H. Y. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-+; b) Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature* **1999**, *398*, 223-226.
- [125] S. Ghosh, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 672-680.
- [126] a) S. Polarz, A. V. Orlov, F. Schüth, A.-H. Lu, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 592-597; b) S. Kaluza, M. K. Schroter, R. N. d'Alnoncourt, T. Reinecke, M. Muhler, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3670-3677.
- [127] B. Smarsly, S. Polarz, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10473-10483.
- [128] M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *158*, 134-140.
- [129] J. F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics, **1995**.
- [130] L. R. Skubal, N. K. Meshkov, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2002**, *148*, 211-214.
- [131] L. H. Lu, S. Hu, H. I. Lee, C. Woll, R. A. Fischer, *J. Nanopart. Res.* **2007**, *9*, 491-496.
- [132] J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4150-4151.
- [133] I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7323-7329.
- [134] S.-Q. Peng, Y.-J. Peng, Y.-X. Li, S.-B. Li, *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 739-749.
- [135] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 263-267.

- [136] J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, M. H. Hon, *Sens. Actuator B-Chem.* **2002**, *84*, 258-264.
- [137] a) Y. S. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann, J. Gunne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11610-11625; b) R. Noriega, J. Rivnay, L. Goris, D. Kalblein, H. Klauk, K. Kern, L. M. Thompson, A. C. Palke, J. F. Stebbins, J. R. Jokisaari, G. Kusinski, A. Salleo, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 7.
- [138] F. Lofaj, R. Satet, M. J. Hoffmann, A. R. de Arellano Lopez, *J. European Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 3377-3385.
- [139] K. Awazu, H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6243-6262.
- [140] S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. I. Lai, C. P. Cheng, H. C. Kuo, S. C. Wang, W. F. Hsieh, *J. Cryst. Growth* **2006**, *287*, 78-84.
- [141] G. Frank, H. Köstlin, *Appl. Phys. A* **1982**, *27*, 197-206.
- [142] K. Samedov, Y. Aksu, M. Driess, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2078-2090.
- [143] K. Samedov, Y. Aksu, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7766-7779.
- [144] T. Athar, S. I. Seok, J. O. Kwon, *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 998-1004.
- [145] a) Y.-Z. Zheng, X. Tao, Q. Hou, D.-T. Wang, W.-L. Zhou, J.-F. Chen, *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 3-5; b) F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Boussekey, S. Szunerits, R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10982-10989.
- [146] a) J.-X. Zhao, Y.-Z. Zheng, X.-H. Lu, J.-F. Chen, X. Tao, W. Zhou, *Chemphyschem* **2013**, *14*, 1977-1984; b) K. Mahmood, H. W. Kang, S. B. Park, H. J. Sung, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3075-3084.
- [147] M. Driess, K. Merz, S. Rell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2517-2522.
- [148] D. Schröder, H. Schwarz, S. Polarz, M. Driess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1049-1053.
- [149] Y. Steudel, R. Steudel, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6370-6376.
- [150] A. B. Djuricic, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, D. L. Phillips, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 8.
- [151] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **1995**.
- [152] a) J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 534-540; b) J. B. Cui, Y. C. Soo, T. P. Chen, U. J. Gibson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4475-4479.
- [153] J. C. Lee, N. G. Subramaniam, J. W. Lee, J. C. Lee, T. W. Kang, *phys. stat. sol. (a)* **2013**, *210*, 2638-2643.
- [154] F. Wang, J. H. Seo, Z. D. Li, A. V. Kvit, Z. Q. Ma, X. D. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1288-1293.
- [155] J. Rousset, E. Saucedo, K. Herz, D. Lincot, *Prog. Photovoltaics* **2011**, *19*, 537-546.
- [156] H. Kanno, S. Yamauchi, *J. Solution Chem.* **1991**, *20*, 589-594.
- [157] J. D. Fan, A. Shavel, R. Zamani, C. Fabrega, J. Rousset, S. Haller, F. Guell, A. Carrete, T. Andreu, J. Arbiol, J. R. Morante, A. Cabot, *Acta Mater.* **2011**, *59*, 6790-6800.

- [158] K. Ding, Q. C. Hu, W. W. Lin, J. K. Huang, F. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 5.
- [159] P. S. Venkatesh, V. Ramakrishnan, K. Jeganathan, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3907-3914.
- [160] a) E. Burstein, *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 632-633; b) T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **1954**, *67*, 775-782.
- [161] A. B. Djurisic, Y. H. Leung, *Small* **2006**, *2*, 944-961.
- [162] a) K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, R. Sauer, *Physica B: Condensed Matter* **2001**, *308*, 945-948; b) Z. Yang, D. C. Look, J. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 072101.
- [163] J. Zhang, F. Jiang, S. Ding, *Appl. Phys. A* **2012**, *109*, 255-259.
- [164] E. S. Kumar, I. Anderson, Z. Deng, F. Mohammadbeigi, T. Wintschel, D. Huang, S. Watkins, *Semicond. Sci. Technol.* **2013**, *28*, 045014.
- [165] W. W. Lin, D. G. Chen, J. Y. Zhang, Z. Lin, J. K. Huang, W. Li, Y. H. Wang, F. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4378-4383.
- [166] M. Arshad, A. S. Ahmed, A. Azam, A. Naqvi, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *577*, 469-474.
- [167] J. Lloyd-Hughes, T. I. Jeon, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **2012**, *33*, 871-925.
- [168] L. J. Luo, W. Tao, X. Y. Hu, T. Xiao, B. J. Heng, W. Huang, H. Wang, H. W. Han, Q. K. Jiang, J. B. Wang, Y. W. Tang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10518-10525.
- [169] C. Lizandara-Pueyo, S. Dilger, M. R. Wagner, M. Gerigk, A. Hoffmann, S. Polarz, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1525-1531.
- [170] X. Liu, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 3141-3147.

## 7 Anhang

### 7.1 Experimentelle Details

#### 7.1.1 Bandgap engineering: Synthese von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien

##### Precursorsynthese

##### Synthese von $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$

32 ml  $\text{ZnMe}_2$  (2.35 M in Toluol) werden in 35 ml Toluol vorgelegt. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 5.65 ml HOEtOMe (72 mmol) in 15 ml Toluol langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt, die Lösung wird für ca. 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und die erhaltene Flüssigkeit in Pentan gelöst. Unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und die erhaltene, transparente Flüssigkeit per  $^1\text{H}$ -NMR charakterisiert.

Ausbeute: 98%

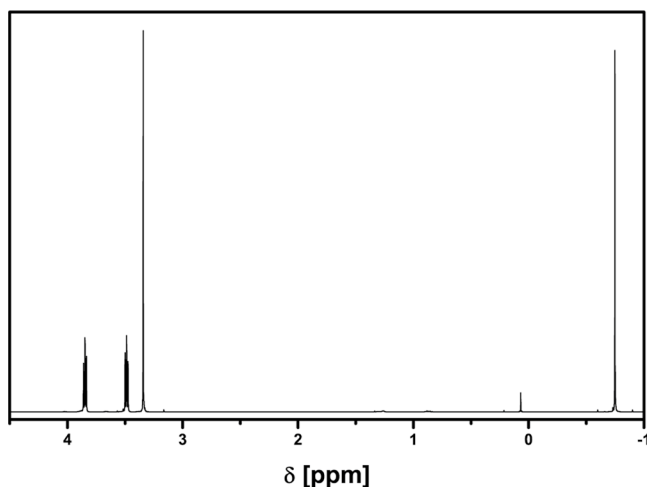


Abb. A 1: 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  in  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H}$ -NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.75$  (s, 3H,  $\text{ZnCH}_3$ ), 3.34 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.49 (t, 2H,  $^3\text{J} = 5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.85 (t, 2H,  $^3\text{J} = 5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

##### Synthese von $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$

17.02 ml  $\text{ZnMe}_2$  (2.38M in Toluol) werden in 30 ml Toluol vorgelegt. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 3.6 ml HS-*i*-Pr (38.6 mmol) in 10 ml Toluol langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt, die Lösung wird für ca. 3h bei Raumtemperatur gerührt, es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Lösungsmittel

wird am Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff per  $^1\text{H-NMR}$  charakterisiert.

Ausbeute: 97%

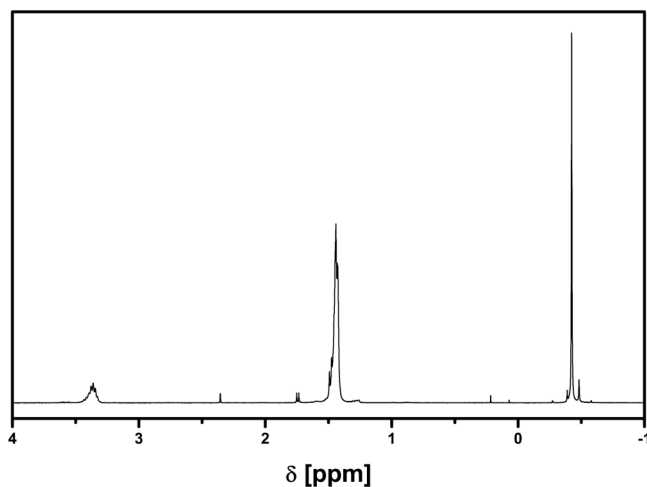


Abb. A 2: 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  in  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  von  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.43$  (s, 3H,  $\text{ZnCH}_3$ ), 1,43 (d, 6H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (hept, 2H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}$ ) ppm.

## Materialsynthese

### Synthese $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Materialien

0.5, 1.0, 2.5 oder 5mol%  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  (bezüglich  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$ ) werden in ca. 10 ml Toluol gelöst und zu  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  hinzugegeben. Die Lösung wird 10 Minuten lang gerührt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, es ergibt sich eine klare, hochviskose Flüssigkeit. Diese wird in eine Glovebox transferiert und dort in ein Keramikschißchen gefüllt. Unter Inertgas wird dieses in einen Rohrofen überführt. Die Probe wird für drei Stunden bei  $350^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom erhitzt. Um die Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen, wird die Probe für 24h im Rohrofen bei  $350^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2/\text{O}_2$  erhitzt (Flussraten: 0.4 l/min  $\text{N}_2$ , 0.1 l/min  $\text{O}_2$ ). Je nach Schwefelanteil werden die Materialien als gelbe Pulver erhalten.

### Synthese $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln

Der Aerosol-Aufbau besteht aus drei Teilen: einem Zerstäuber (Constant Output Atomizer, model 3076, TSI), einem Rohrofen als Heizzone (Firma Nabertherm) und einem Filtersystem zur Partikelabscheidung. Eine 0.1 M Precursorlösung wird durch Lösen von 1.73 g (2.8 mmol)  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und 0.17 g  $[\text{MeZnS-}i\text{-Pr}]_8$  in 29 ml Toluol hergestellt. Die Lösung mit Hilfe des Aerosolgenerator in einem Stickstoffstrom (1.5

l/min) zerstäubt und in den Rohrofen ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ) geleitet. Anschließend werden die Partikel auf Papierfiltern abgeschieden.

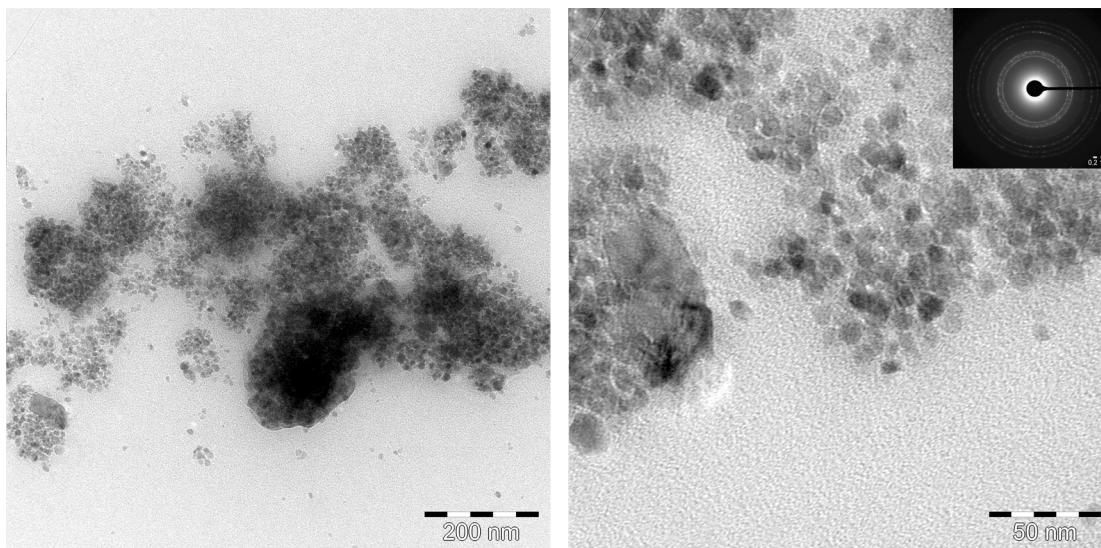
### **Optimierte Synthese $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln über erweiterten Aerosolaufbau**

Der oben beschriebene Aerosol-Aufbau wird um einen weiteren Ofen erweitert (Abb. 27). Die Temperatur in Ofen I beträgt  $150^{\circ}\text{C}$ , in Ofen II  $350^{\circ}\text{C}$ . Vor dem zweiten Ofen wird zusätzlich Sauerstoff ( $0.5\text{ l/min}$ ) eingeleitet, ansonsten wird die Synthese wie oben beschrieben durchgeführt. Die synthetisierten Partikel werden nachträglich für 15h bei  $300^{\circ}\text{C}$  im Muffelofen kalziniert um organische Verunreinigungen zu entfernen, sie weisen nun eine gelbliche Farbe auf.

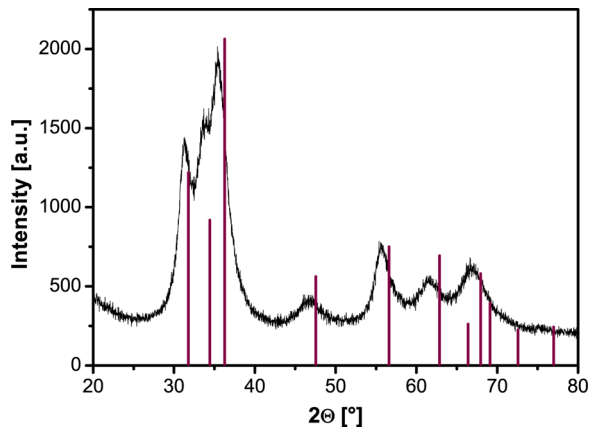
### **Kolloidale Stabilisierung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln**

1 mg  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel werden in 5 ml einer Octadecylphosphonsäurelösung ( $10\text{ mM}$  in THF) für eine Stunde im Ultraschallbad dispergiert. Überschüssige Octadecylphosphonsäure wird durch mehrmaliges Zentrifugieren und Redispersieren der Partikel in THF entfernt. Große Partikel und Agglomerate werden durch ein Spritzenfilter ( $0.45\text{ }\mu\text{m}$ , PTFE) abgetrennt. Die kolloidale Lösung wird mittels DLS untersucht.

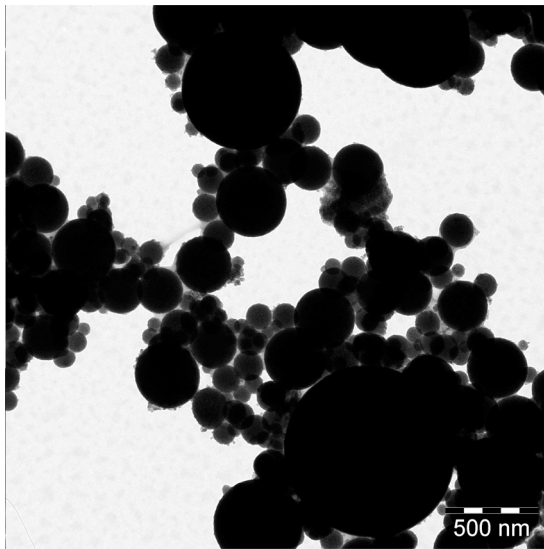
### **Zusätzliche Daten**



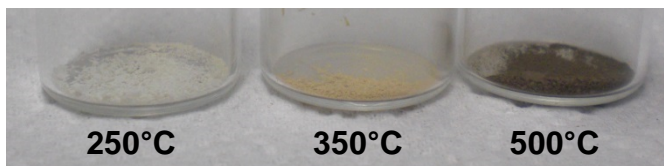
**Abb. A 3: TEM-Aufnahme von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Kristalliten.**



**Abb. A 4: PXRD von über den Aerosol-Spray-Prozess synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln; Aufbau: zwei Öfen mit  $T = 500\text{ °C}$ .**



**Abb. A 5: TEM-Aufnahme von über den Aerosol-Spray-Prozess synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln (Aufbau: zwei Öfen mit  $T = 500\text{ °C}$ ) nach kalzinieren (24 h bei  $350\text{ °C}$ , „dry air“).**



**Abb. A 6: Photo von über den Aerosol-Spray-Prozess (mit unterschiedlichen Temperaturen in Heizzone II) synthetisierten  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.**

## 7.1.2 Synthese poröser, dotierter ZnO-Nanopartikel

### 7.1.2.1 Poröse ZnO-Nanopartikel

#### Materialsynthese

##### Synthese poröser Nanopartikel

Für die Precursorlösung werden 0.8 g (1.286 mmol)  $[\text{MeZnOEtOMe}]_4$  und 0.181 g (0.161 mmol) Brij 58 in 12.9 ml Toluol vorgelegt und so lange im Ultraschallbad behandelt, bis sich das Tensid vollständig gelöst hat.

Die Precursorlösung wird mit einer Spritze in die Aerosolanlage injiziert. Diese besteht aus einem Zerstäuber (Constant Output Atomizer, Model 3076, TSI), einer Verdampfungszone (Rohröfen I,  $T = 150\text{ °C}$ ), und einer Heizzone (Rohröfen II,  $T = 350\text{ °C}$ ). Die Precursorlösung wird im Stickstoffstrom (1.3 l/min) zerstäubt und in die Verdampfungszone geleitet. Vor der Heizzone wird zusätzlich Sauerstoff mit einer Flussrate von 0.5 l/min zugeführt. Die Partikel werden auf Papierfiltern abgeschieden und isoliert. Anschließend werden diese für 15 Stunden bei  $300\text{ °C}$  im Muffelofen kalziniert, man erhält ein farbloses Produkt.

#### Zusätzliche Daten

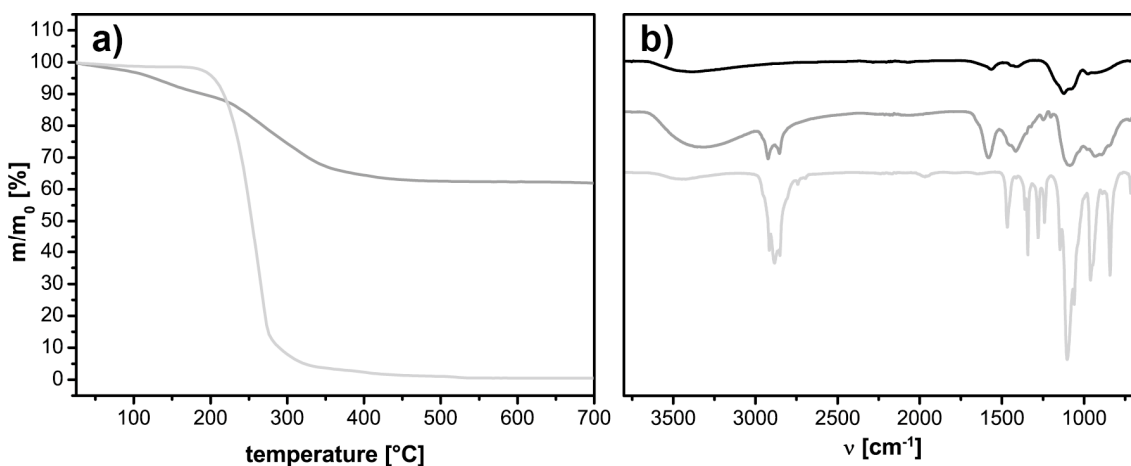


Abb. A 7: (a) TGA von unkalzinierten ZnO-Nanopartikeln (grau) und Brij 58 (hellgrau); (b) IR-Spektren von kalzinierten (schwarz) und unkalzinierten ZnO-Nanopartikeln (grau) sowie Brij 58 (hellgrau).

### 7.1.2.2 Poröse ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel

#### Precursorsynthese

##### Synthese von [MeZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub>

35.8 ml ZnMe<sub>2</sub> (2.2 M in Toluol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -78°C wird eine Lösung von 5.5 ml HO-*i*-Pr (71.7 mmol) in 12 ml Toluol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Kältebad entfernt, die Lösung wird für ca. 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in Pentan gelöst. Unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff per <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.

Ausbeute: 98%

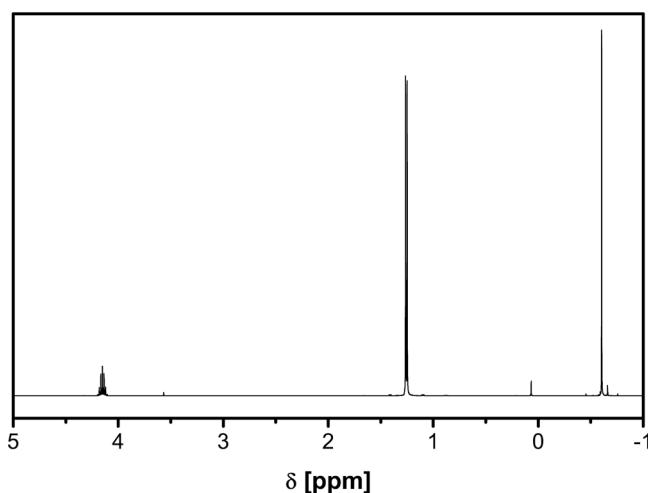


Abb. A 8: 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [MeZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub> in CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.60$  (s, 3H, ZnCH<sub>3</sub>); 1.26 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 6 Hz, CH<sub>3</sub>); 4.15 (hept, 2H, <sup>3</sup>J = 5 Hz, OCH) ppm.

#### Materialsynthese

##### Synthese poröser ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel

Für die Precursurlösung werden 0.8 g (1.286 mmol) [MeZnOEtOMe]<sub>4</sub>, 0.12 g (9.645 · 10<sup>-5</sup> mol) [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub> und 0.181 g (0.161 mmol) Brij 58 in 12.9 ml Toluol vorgelegt und so lange im Ultraschallbad behandelt, bis sich das Tensid vollständig gelöst hat. Die Synthese der porösen ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel wird nach der Vorschrift in Kapitel 7.1.2.1 durchgeführt.

### **Synthese poröser ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel mit hohlkugelartiger Morphologie**

Für die Precursorlösung werden 0.8 g (1.434 mmol) [MeZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub>, 1.334 g (1.075 · 10<sup>-4</sup> mol) [MeZnS-*i*-Pr]<sub>8</sub> und 0.216 g (1.927 · 10<sup>-4</sup> mol) Brij 58 in 15.4 ml Toluol vorgelegt und so lange im Ultraschallbad behandelt, bis sich das Tensid vollständig gelöst hat. Die Synthese der porösen ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel wird nach der Vorschrift in Kapitel 7.1.2.1 durchgeführt.

Anstelle des Templats Brij 58 können auch 0.132 g Brij 56 oder 0.070 g Brij 30 eingesetzt werden um den Hohlkugelcharakter zu verstärken.

### **Anwendung in Abwasserreinigung und Katalyse**

#### **Schwermetalladsorption**

*Ohne Bestrahlung:* 10 mg poröse ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel werden in 10 ml einer 1000 ppm Cu<sup>2+</sup>-Lösung (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O) im Ultraschallbad dispergiert und 5 Stunden im Dunklen gerührt. Anschließend werden die Partikel über Zentrifugation abgetrennt und die Cu<sup>2+</sup>-Konzentration des Zentrifugats über AAS bestimmt.

*Mit Bestrahlung:* je 10 mg poröser ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel werden in 10 ml einer 1000 ppm Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (80 vol% H<sub>2</sub>O, 20 vol% MeOH) im Ultraschallbad dispergiert und 5 Stunden unter UV-Lichtbestrahlung (Quecksilberdampfampe) bestrahlt. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird zwischen Probe und Lichtquelle ein 400 nm „cut-off“-Filter montiert. Die Referenzprobe wird 5 Stunden im Dunklen gerührt. Anschließend werden die Partikel über Zentrifugation abgetrennt und die Cu<sup>2+</sup>-Konzentration des Zentrifugats über AAS bestimmt.

#### **Photokatalytische Farbstoffzersetzung**

27 mg poröse ZnO- bzw. ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel werden in 27 ml einer wässrigen 2 · 10<sup>-5</sup> M Rhodamin B-Lösung im Ultraschallbad dispergiert und eine Stunde im Dunklen gerührt. Anschließend werden die Proben 5 Stunden mit einem Solarsimulator bestrahlt. Nach je 30, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten werden Aliquote entnommen, die Partikel über Zentrifugation entfernt und die Farbstoffkonzentration des Zentrifugats mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

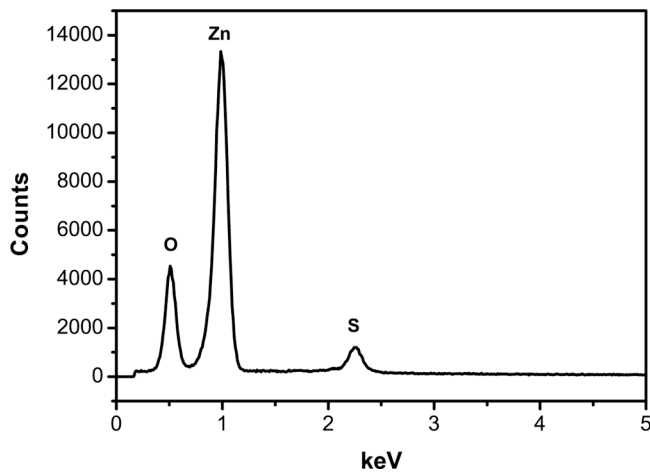
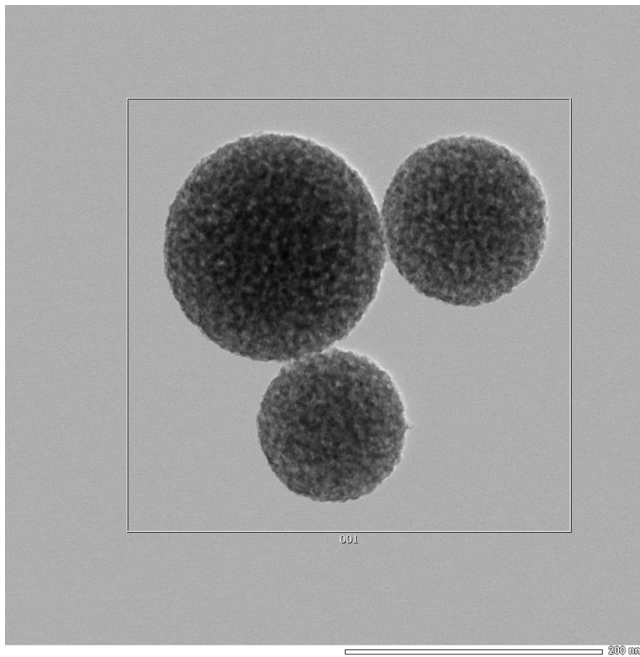
#### **Photokatalytische Wasserspaltung**

*Mit Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> als Opferreagenz:* 20 mg poröse ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel werden in 20 ml einer wässrigen Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (Na<sub>2</sub>S: 0.35 M, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: 0.25 M) in einem kleinen Schlenk-Rohr vorgelegt, 1 ml einer 1 mM RuCl<sub>3</sub>-Lösung wird hinzugegeben. Die Suspension wird im Ultraschallbad dispergiert und mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wird mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Das entstehende Gasvolumen wird in einem

mit H<sub>2</sub>O gefüllten Reagenzglas aufgefangen (Abb. A 14) und mit einem stickstoffgefluteten Massenspektrometer untersucht.

*Mit Glucose als Opferreagenz:* 20 mg poröse ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel werden in 20 ml einer wässrigen Glucose/NaOH-Lösung (Glucose: 0.2 M, NaOH: 0.05 M) in einem kleinen Schlenk-Rohr vorgelegt, 1 ml einer 1 mM RuCl<sub>3</sub>-Lösung wird hinzugegeben und das Reaktionsgefäß mit einem Septum verschlossen. Die Suspension wird im Ultraschallbad dispergiert und mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wird mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Die Gasproben für die Massenspektrometrie werden direkt aus dem Reaktionsgefäß entnommen.

*Mit MeOH als Opferreagenz:* 20 mg poröse ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Nanopartikel werden in 20 ml H<sub>2</sub>O/MeOH (90 vol% H<sub>2</sub>O, 10 vol% MeOH) in einem kleinen Schlenk-Rohr vorgelegt, 1 ml einer 1 mM RuCl<sub>3</sub>-Lösung wird hinzugegeben und das Reaktionsgefäß mit einem Septum verschlossen. Die Suspension wird im Ultraschallbad dispergiert und mit N<sub>2</sub> gespült. Anschließend wird bestrahlt, zwischen Probe und Quecksilberdampfampe wird zunächst ein 400 nm „cut-off“-Filter montiert, nach 4.5 h wird die erste Gasprobe aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Das „cut-off“-Filter wird entfernt und die Probe für weitere 2.5 bestrahlt.

**Zusätzliche Daten**

**Abb. A 9: SA-EDX von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln.**

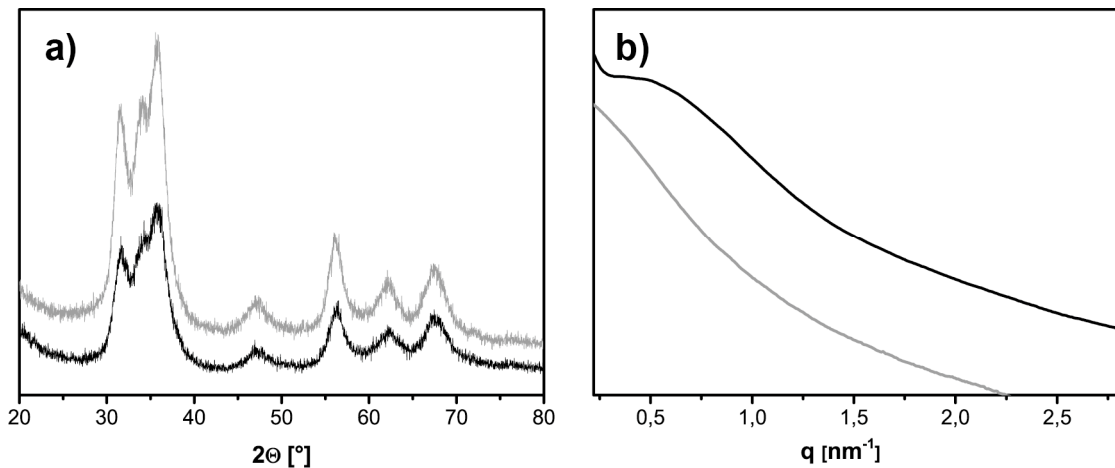


Abb. A 10: (a) PXRD und (b) SAXS-Diffraktogramm von porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln synthetisiert aus einem flüssigen (schwarz) und einem festen ZnO-Precursor (grau).

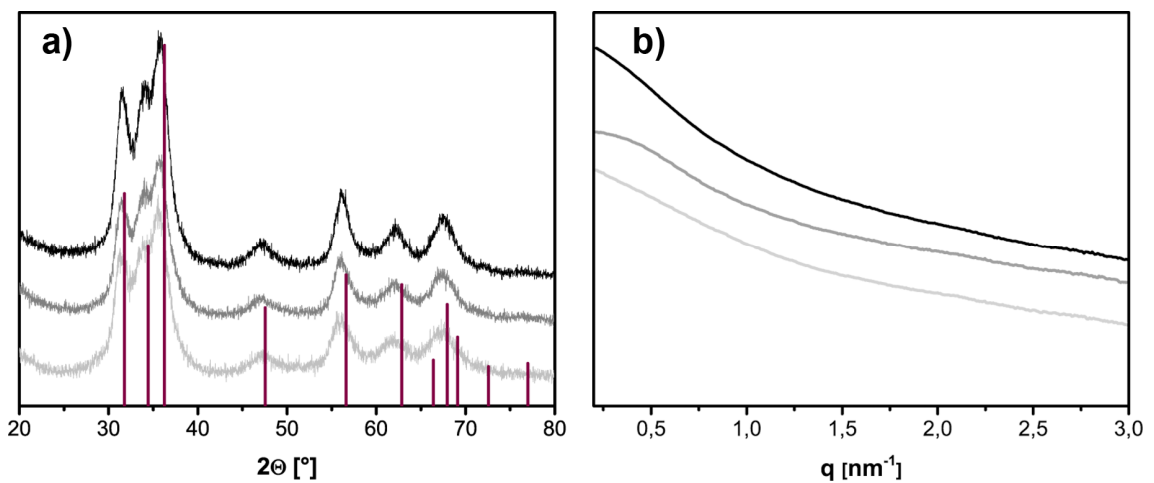


Abb. A 11: (a) PXRD und (b) SAXS-Diffraktogramm von hohlkugelartigen, porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln welche unter Verwendung verschiedener Template synthetisiert wurden: Brij 58 (schwarz), Brij 56 (grau) und Brij 30 (hellgrau)

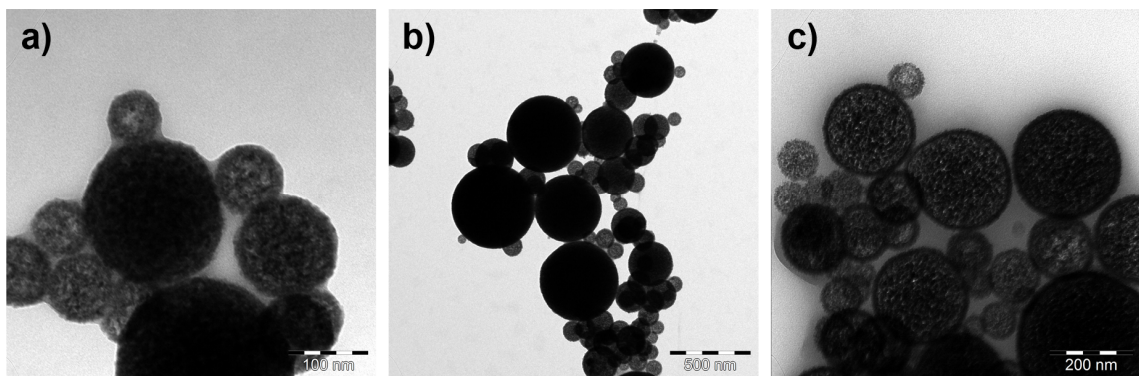


Abb. A 12: TEM-Aufnahmen von hohlkugelartigen, porösen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikeln. Template: Brij 58 (a), Brij 56 (b) und Brij 30 (c).

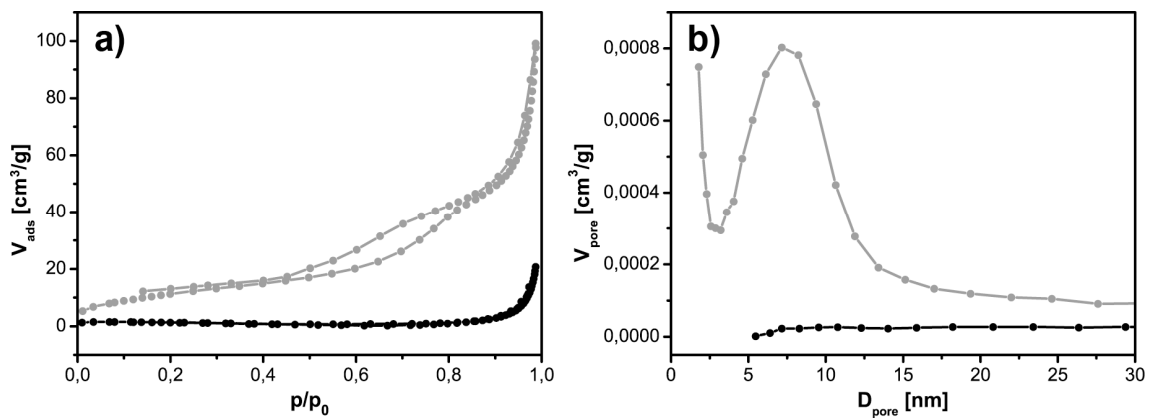


Abb. A 13: (a)  $\text{N}_2$ -Physorptionisothermen und (b) BJH-Porengrößenverteilung von hohlkugelhähnlichen  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel vor (schwarz) und nach dem Belasten mit 10 Tonnen (grau). Bei Partikelsynthese verwendetes Templat: Brij 30.

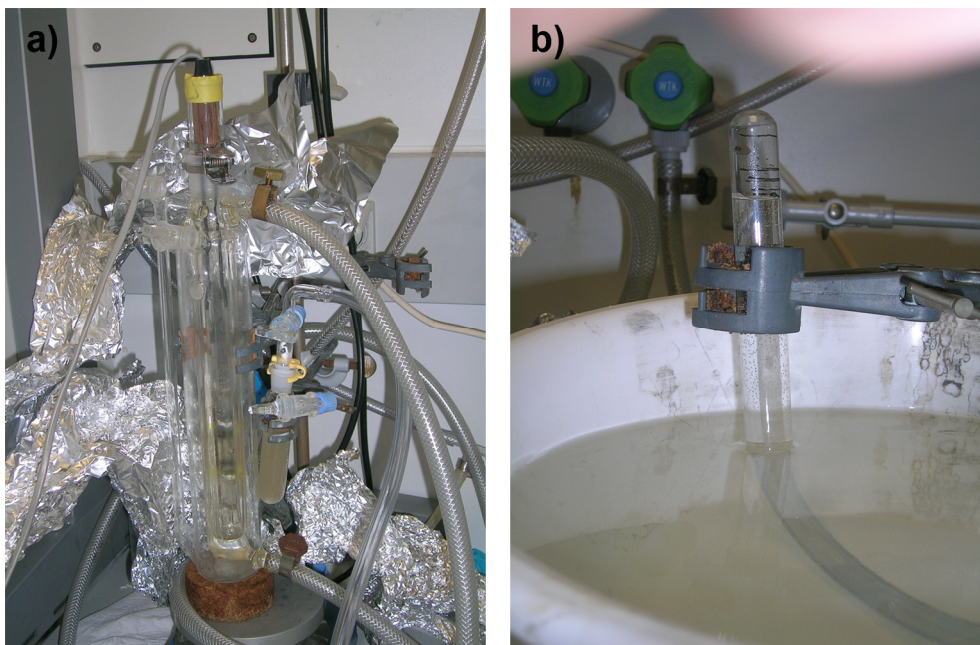
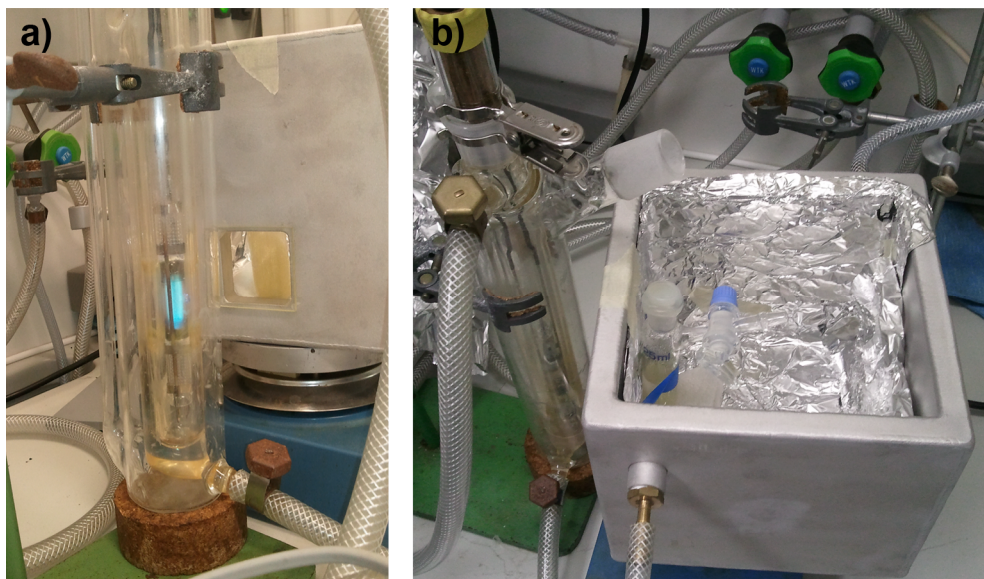
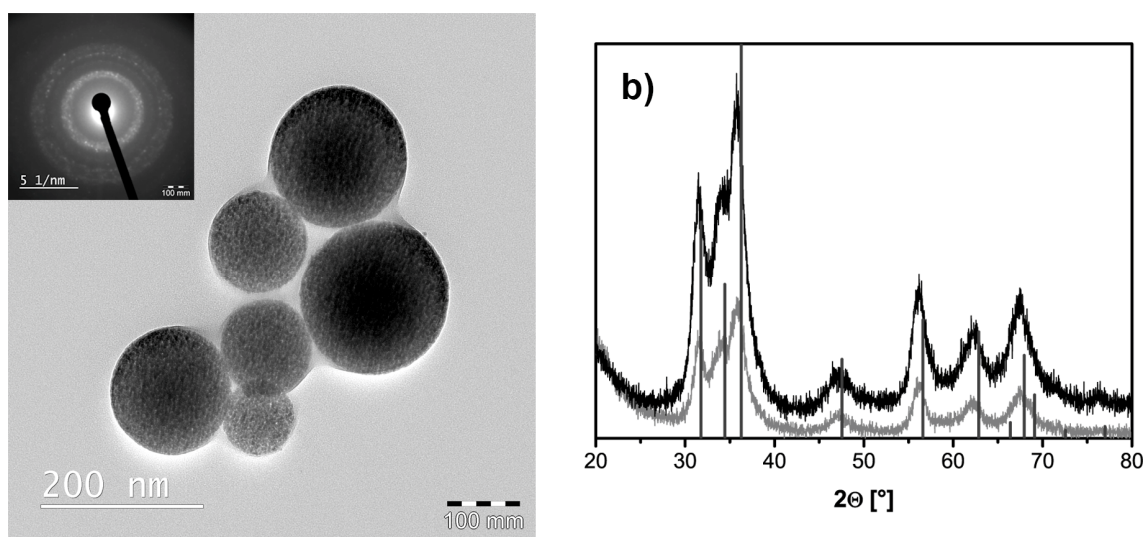


Abb. A 14: Aufbau, welcher für erste Experimente zur photokatalytischen Wasserspaltung verwendet wurde: (a) Bestrahlungsapparatur; (b) entstandene Gasmenge.



**Abb. A 15:** Aufbau, welcher für die Experimente zur photokatalytischen Wasserspaltung verwendet wurde; (a) seitliche Ansicht mit UV-Quelle (links) und Kühlvorrichtung mit einem Fenster bestehend aus einem 400 nm „cutt-off“-Filter (rechts); (b) Draufsicht auf Lichtquelle (links) und in Kühlvorrichtung befestigtem Reaktionsgefäß (rechts).



**Abb. A 16:** (a) TEM-Aufnahme von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Katalysator nach photokatalytischer Wasserspaltung, Opferreagenz: Glucose; (b) PXRD des Katalysators vor (schwarz) und nach der Katalyse.

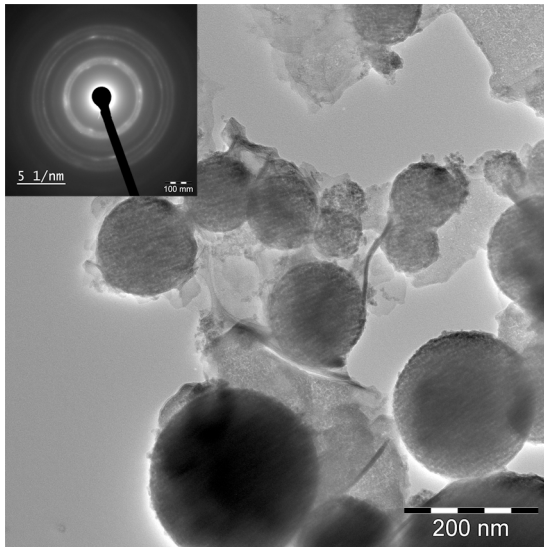


Abb. A 17: (a) TEM-Aufnahme von ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>-Katalysator nach photokatalytischer Wasserspaltung, Opferreagenz: MeOH.

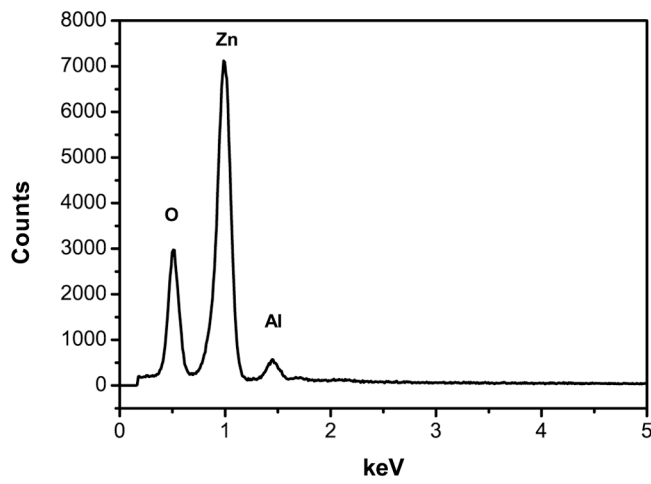
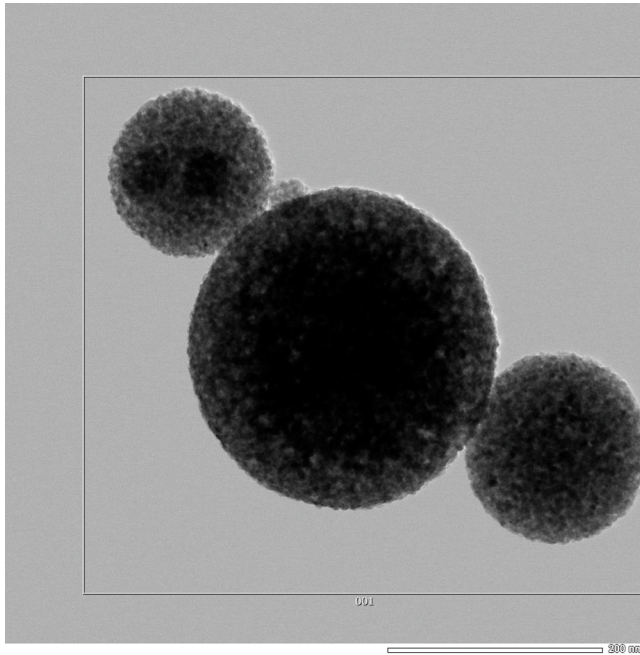
### 7.1.2.3 Poröse Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O Nanopartikel

#### Materialsynthese

##### Synthese poröser Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O-Nanopartikel

Für die Precursorlösung werden 0.8 g (1.286 mmol) [MeZnOEtOMe]<sub>4</sub>, 0.079 g (3.859 · 10<sup>-4</sup> mol) Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> und 0.188 g (0.167 mmol) Brij 58 in 16.7 ml Toluol vorgelegt und so lange mit Ultraschall behandelt, bis sich das Tensid vollständig gelöst hat. Die Synthese der porösen Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O-Nanopartikel wird nach der Vorschrift in Kapitel 7.1.2.1 durchgeführt.

*Variation der Porengröße:* Um Materialien mit größeren Poren zu erhalten, kann anstelle des Templats Brij 58 auch Pluronic-P 123 (0.242 g) oder Pluronic-F 127 (0.4214g) eingesetzt werden.

**Zusätzliche Daten**

**Abb. A 18: SA-EDX von porösen  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikeln.**

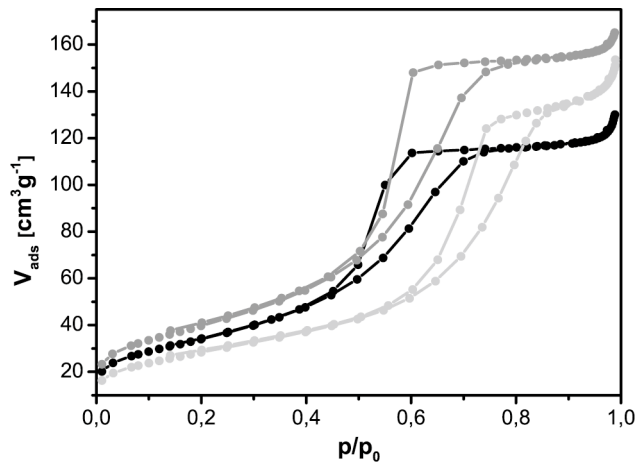


Abb. A 19: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen von porösen Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O-Nanopartikeln; verwendete Template: Brij 58 (schwarz), Pluronic P123 (grau) und Pluronic F127 (hellgrau).

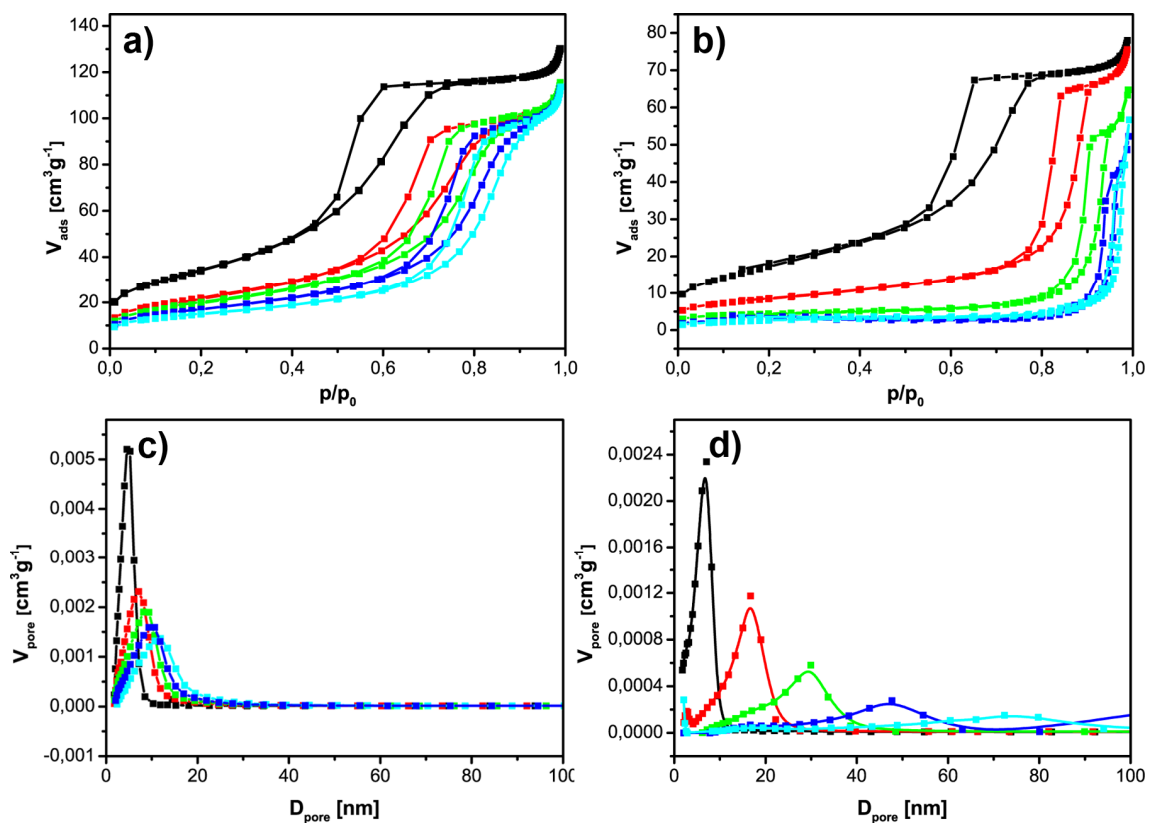


Abb. A 20: N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen und BJH-Porengrößenverteilung von porösen Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O- (a+c) und ZnO-Nanopartikeln (b+d) nach Temperaturbehandlung: 300 °C (schwarz), 350 °C (rot), 400 °C (grün), 450 °C (blau), 500 °C (türkis).

**Tabelle A 1: Kristallitgröße, BET-Oberfläche und durchschnittliche Porengröße in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.**

	$D_{cryst [100]} [nm]$		$BET\text{-Oberfläche}$ $[m^2/g]$		$D_{pore} [nm]$	
	$Zn_{1-x}Al_xO$	$ZnO$	$Zn_{1-x}Al_xO$	$ZnO$	$Zn_{1-x}Al_xO$	$ZnO$
<b>300°C</b>	4.2	8.6	114.7	60.5	3.9	7
<b>350°C</b>	5.1	20.1	79.2	30.1	7.1	16.7
<b>400°C</b>	5.7	43.9	70.6	15.3	8.7	29.3
<b>450°C</b>	6.2	92.8	60.7	10.0	9.9	47.2
<b>500°C</b>	7.2	148.5	52.7	9.8	11.9	

#### 7.1.2.4 Synthese poröser Nanokomposite und deren Anwendung in der Methanolsynthese

##### Materialsynthese

##### **Bestimmung der maximalen Adsorptionskapazität**

10 mg der poröse ZnO-,  $ZnO_{1-x}S_x$ - oder  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikel werden in 10 ml einer 2000 ppm  $Cu^{2+}$ -Lösung ( $Cu(NO_3)_2$  in  $H_2O$ ) im Ultraschallbad dispergiert und 5 Stunden im Dunklen gerührt. Anschließend werden die Partikel über Zentrifugation abgetrennt und die  $Cu^{2+}$ -Konzentration des Zentrifugats über AAS bestimmt.

##### **Synthese poröser $Zn_{1-x}Al_xO/Cu$ -Nanokomposite**

40 mg der porösen  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikel werden in 40 ml einer NaOH/Glucoselösung (0.1 M / 0.2 M) dispergiert. 16.5 ml einer  $Cu(NO_3)_2$ -Lösung (7.85 mM in  $H_2O$ ) werden Tropfen für Tropfen zugegeben, die Suspension wird 2 Stunden gerührt. Die Partikel werden über Zentrifugation abgetrennt und dreimal mit  $H_2O$  gewaschen. Nach der Trocknung (30 min bei 100 °C im Trockenschrank) werden sie 10 Stunden bei 300 °C im Muffelofen kalziniert.

Um die Cu(0)-Spezies zu generieren werden die Partikel 1.5 Stunden im Rohrofen unter Formiergas (Flussrate: 0.25 l/min) bei 240 °C reduziert.

##### **Synthese poröser $ZnO_{1-x}S_x/Cu$ -Nanokomposite**

40 mg der porösen  $ZnO_{1-x}S_x$ -Nanopartikel werden in 40 ml einer NaOH/Glucoselösung (0.1 M / 0.2 M) dispergiert. 16.5 ml einer  $Cu(NO_3)_2$ -Lösung (7.85 mM in  $H_2O$ ) werden

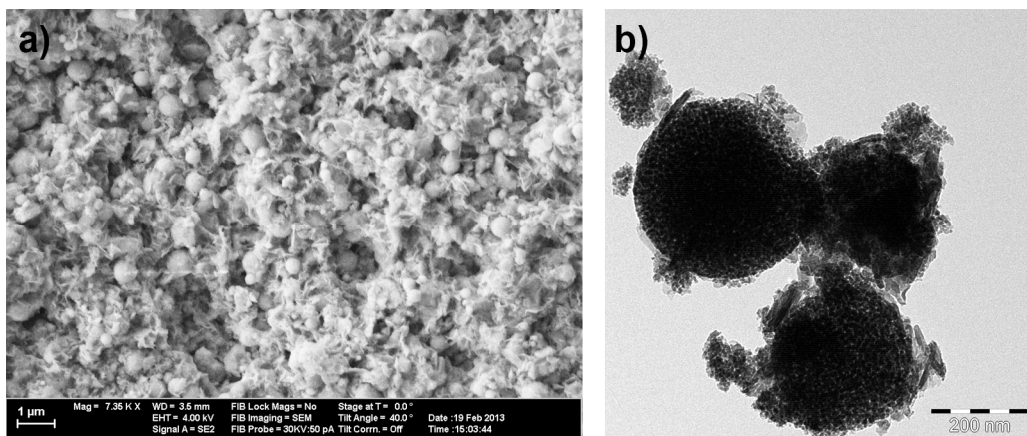
Tropfen für Tropfen zugegeben. Die weitere Aufarbeitung entspricht der obigen Synthesvorschrift.

### **Heterogen katalysierte Methanolsynthese**

Die heterogen katalysierte Methanolsynthese wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Grünert (Fakultät für technische Chemie, Universität Bochum) durchgeführt.

50 mg des Katalysators ( $Zn_{1-x}Al_xO/Cu$  oder  $ZnO_{1-x}S_x/Cu$ , Siebfraktion 250-355  $\mu m$ ) werden in einem glasausgekleideten, U-förmigen Festbettreaktor platziert. Die Reduktion wird mit Wasserstoff (2%  $H_2$  in He) durchgeführt, die Temperatur wird hierbei mit 2 K/min auf 513 K erhöht. Die Methanolsynthese wird bei 8 bar und 493 K durchgeführt, das Synthesegas besteht aus 72%  $H_2$ , 10%  $CO$ , 4%  $CO_2$  und 14% He (die Reinheit der Gase beträgt >99.9995%). Die Gasphase wird mit einem Detektor basierend auf einem nicht-dispersiven IR-Photometer (Emerson XStream2GP) analysiert. Ein industrieller Referenzkatalysator ( $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ) wird unter denselben Bedingungen getestet.

### **Zusätzliche Daten**



**Abb. A 21:  $Zn_{1-x}Al_xO$ -Nanopartikel nach  $Cu(II)$ -Adsorptions im neutralen Medium.**

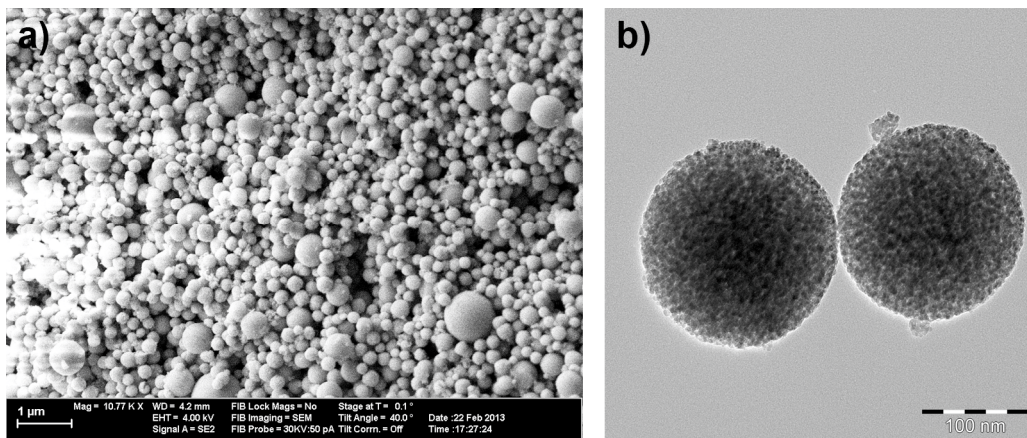


Abb. A 22:  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel nach  $\text{Cu(II)}$ -Adsorptions in einer  $\text{NaOH}$ /Glucose-Lösung.

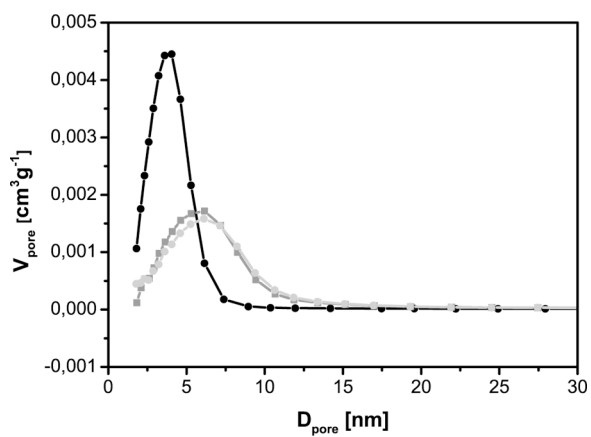


Abb. A 23: BJH-Porengrößenverteilung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel (schwarz), nach  $\text{Cu(II)}$ -Infiltration (grau) und  $\text{H}_2$ -Reduktion (hellgrau).

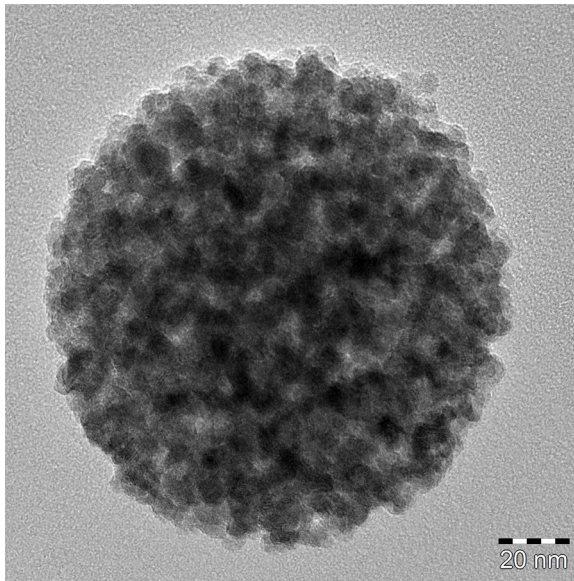


Abb. A 24: TEM-Aufnahme von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ -Nanopartikel nach  $\text{Cu(II)}$ -Adsorption und Reduktion mit  $\text{H}_2$ .

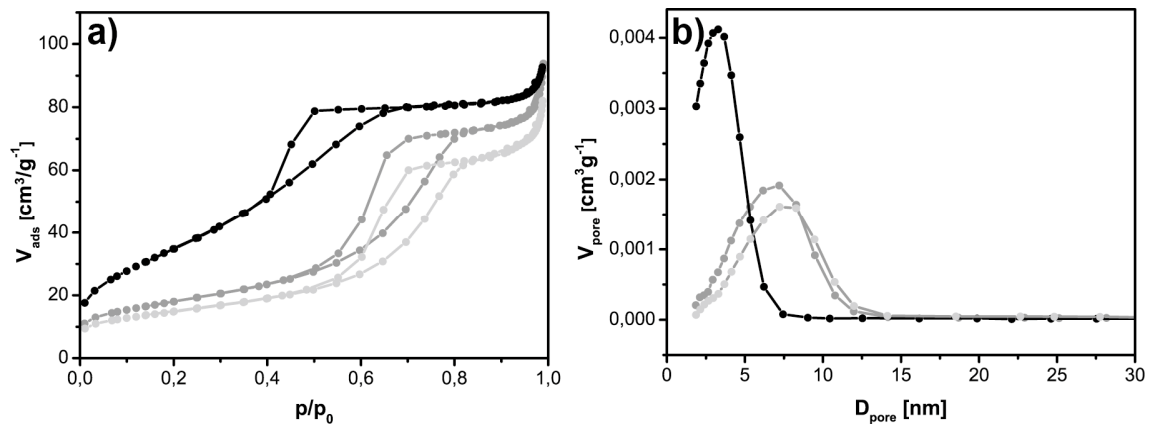


Abb. A 25: (a)  $\text{N}_2$ -Physorptionsisothermen und (b) BJH-Porengrößenverteilung von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Nanopartikel (schwarz), nach  $\text{Cu(II)}$ -Infiltration (grau) und  $\text{H}_2$ -Reduktion (hellgrau).

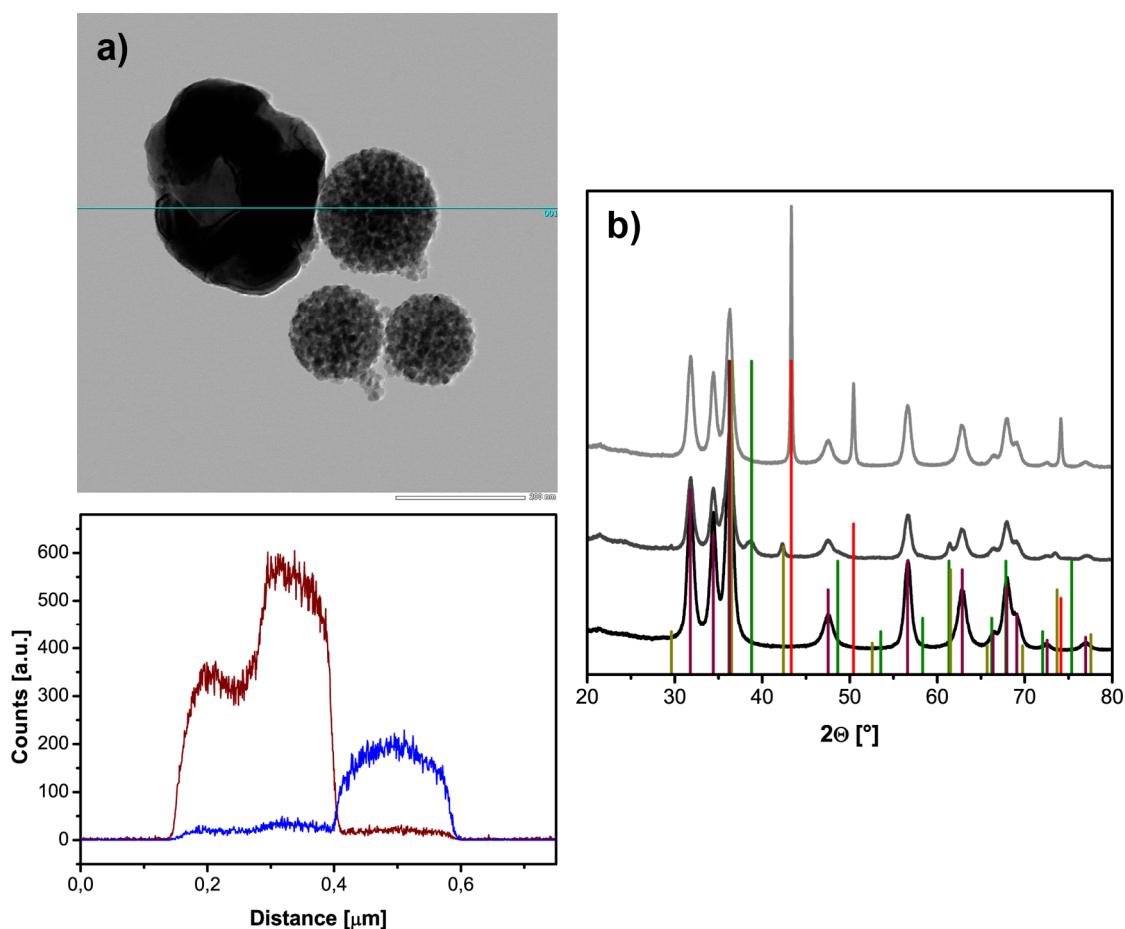


Abb. A 26: (a) EDX-linescan von Cu(II) infiltrierten ZnO-Nanopartikeln (blau: Zn, rot: Cu); (b) PXRD von ZnO-Nanopartikel (schwarz) nach Cu(II)-Infiltration (grau) und H<sub>2</sub>-Reduktion (hellgrau). Pattern: ZnO (dunkelrot, ICDD: 01-070-8070), CuO (grün, ICDD: 00-003-0884), Cu<sub>2</sub>O (oliv, 01-073-6371) und Cu (rot, ICDD: 01-089-2838).

### 7.1.3 Halogenhaltige ZnO-Materialien

#### 7.1.3.1 ZnO<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>

##### Precursorsynthese

##### Synthese von [MeZnO-*t*-Bu]<sub>4</sub>

35.8 ml ZnMe<sub>2</sub> (2.2M in Toluol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -78°C wird eine Lösung von 6.2 ml HO-*t*-Bu (65.1 mmol) in 12 ml Toluol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Kältebad entfernt, die Lösung wird für ca. 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in Pentan gelöst. Unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene, weiße Feststoff per <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.

Ausbeute: 98%

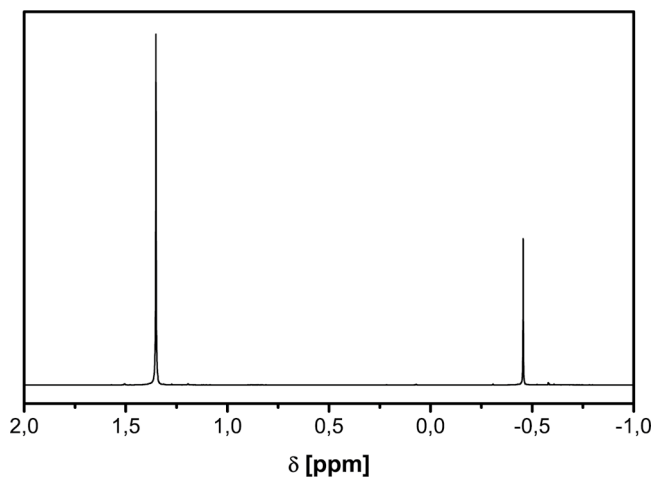


Abb. A 27: 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  in  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H}$ -NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.46$  (s, 3H,  $\text{ZnCH}_3$ ); 1.35 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Synthese von $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$

4 g  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$  (6.51 mmol) werden in 60 ml Toluol vorgelegt. 1.65 g trockenes  $\text{I}_2$  (6.51 mmol) werden in 40 ml Toluol gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise zu  $[\text{MeZnO-}t\text{-Bu}]_4$ -Lösung hinzugegeben. Die Lösung rührt über Nacht im Kältebad und erwärmt sich dabei langsam auf RT. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in 40 ml Hexan gelöst. Unlösliche Bestandteile werden über Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 78%

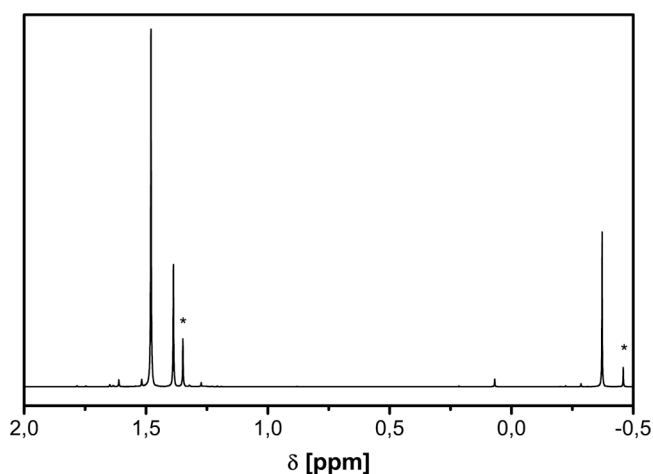


Abb. A 28: 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$  in  $\text{CDCl}_3$ ,  
\* = unreactiertes Edukt

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.37$  (s, 1H,  $\text{ZnCH}_3$ ), 1.39 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm, \* = Eduktreste.

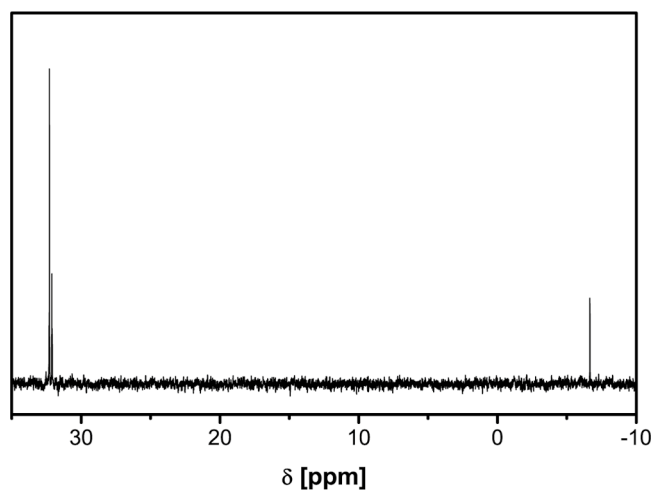


Abb. A 29: 400 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$  in  $\text{CDCl}_3$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.66$  (s,  $\text{ZnCH}_3$ ), 32.11 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 32.29 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 75.15 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 76.12 (s,  $\text{CCH}_3$ ) ppm.

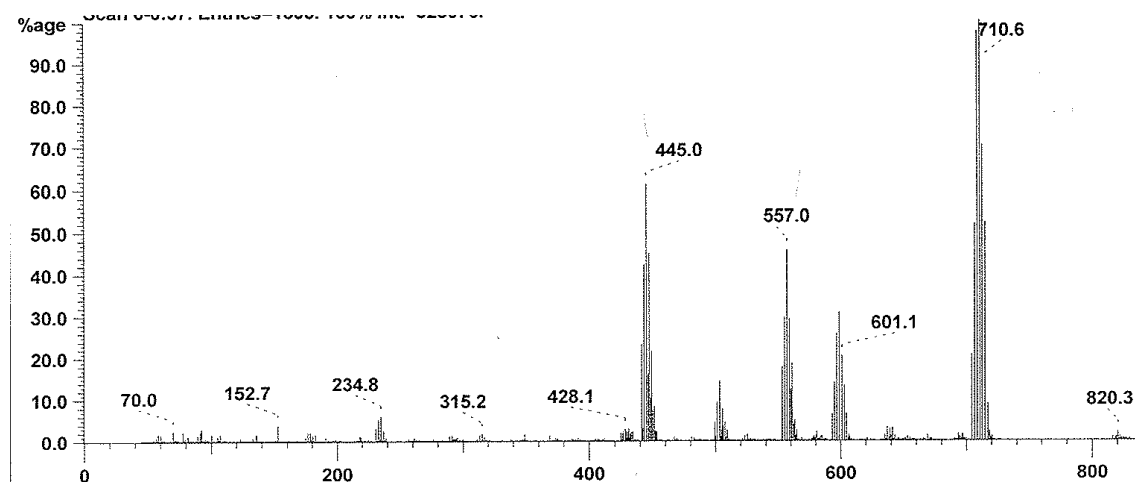


Abb. A 30: EI-MS-Spektrum von  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]$ .

MS (EI)  $m/z$ : 710.9 ( $[\text{IME}_2\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]^+$ ), 599.1 ( $[[\text{Me}_3\text{Zn}_4(\text{O-}t\text{-Bu})_4]^+$ ), 557.4 ( $[\text{IME}_1\text{Zn}_3(\text{O-}t\text{-Bu})_3]^+$ ), 445.5 ( $[\text{Me}_2\text{Zn}_3(\text{O-}t\text{-Bu})_3]^+$ )

## Materialsynthese

### Synthese von $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien

Der Precursor  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  wird in der Glovebox in ein Keramikschißchen gefüllt und unter Inertgas in einen Rohrofen transferiert. Die Proben werden 10 Stunden unter  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (0.05 l/min  $\text{O}_2$ , 0.2 l/min  $\text{N}_2$ ) bei Temperaturen zwischen 200-350 °C erhitzt. Die  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Proben haben eine rötliche Farbe.

### Zusätzliche Daten

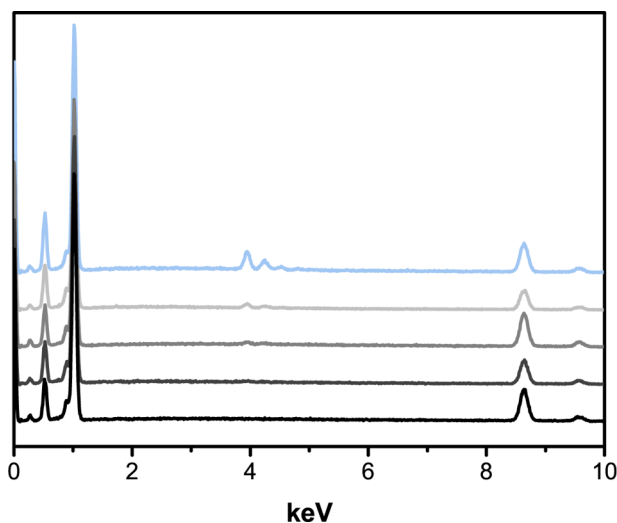


Abb. A 31: EDX-Spektren von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$ -Materialien, welche bei unterschiedlichen Temperaturen aus  $[\text{Me}_3\text{I}_1\text{Zn}_4(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$  synthetisiert wurden: 200 °C (blau), 250 °C (hellgrau), 300 °C (grau) und 350 °C (dunkelgrau). Schwarz: ZnO-Referenz, welche bei 350 °C aus  $[\text{MeZnO}-i\text{-Pr}]_4$  synthetisiert wurde.

Tabelle A 2: Materialzusammensetzung, Kristallinität und Größe der Gitterkonstanten  $c$  von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{I}_x$  in Abhängigkeit von der Precursorersetzungstemperatur.

$T$ [°C]	$I$ -Gehalt [%]	$D_{\text{cryst } [110]}$ [nm]	Gitterkonstante $c$ [Å]
200	8.8	7.7	5.2140
250	2.4	15.1	5.2069
300	0.7	15.7	5.2047
350	0.5	19.9	5.2038
350 (ZnO-Ref.)	0.0	18.4	5.2047

### 7.1.3.2 ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>

#### Precursorsynthese

##### Synthese von [EtZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub>

71.7 ml ZnEt<sub>2</sub> (1 M in Hexan) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Bei -78°C wird eine Lösung von 5.0 ml HO-*i*-Pr (61.5 mmol) in 10 ml Toluol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Kältebad entfernt, die Lösung wird für ca. 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 40 ml Hexan gelöst. Unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der erhaltene, farblose Feststoff per <sup>1</sup>H- NMR charakterisiert.

Ausbeute: 92%

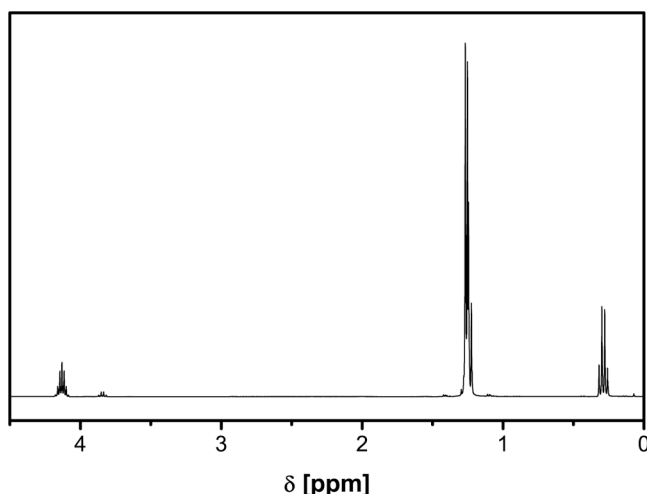


Abb. A 32: 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [EtZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub> in CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 0.29 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.24 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.26 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.13 (h, 1H, <sup>3</sup>J = 6 Hz, CH) ppm.

##### Synthese von [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>Zn<sub>4</sub>(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>]

3.5 g [EtZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub> werden 70 ml Toluol vorgelegt, 5.7 ml einer 1 M HCl·Et<sub>2</sub>O Lösung werden mit 16 ml verdünnt und langsam bei -78°C zugetropft. Die Lösung rührt über Nacht im Kältebad und erwärmt sich dabei langsam auf RT. Unlösliche Bestandteile werden über Zentrifugation abgetrennt, das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und in Hexan umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird per <sup>1</sup>H- NMR charakterisiert.

Ausbeute: 56%



## Zusätzliche Daten

Tabelle A 3: Kristallitgröße, und Netzebenenabstand von ZnO und ZnO<sub>0.964</sub>Cl<sub>0.036</sub>

	$D_{cryst [110]} [nm]$	$2\theta_{[110]} [^\circ]$	$D_{[110]} [\text{Å}]$
ZnO	21.6	56.675	1.6227
ZnO <sub>0.964</sub> Cl <sub>0.036</sub>	27.6	56.615	1.6244

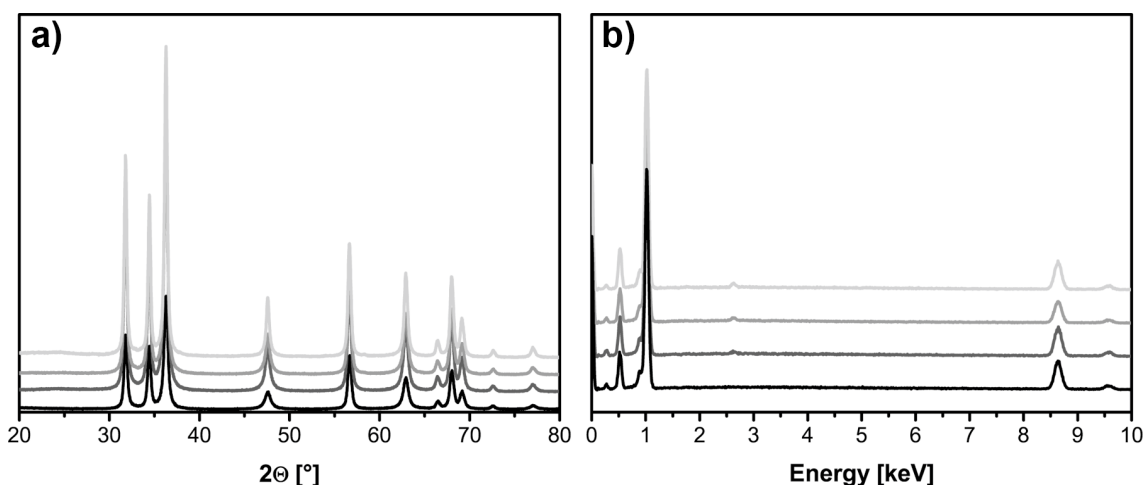


Abb. A 34: PXRD (a) und EDX-Spektren (b) von ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Konzentrationsreihe, synthetisiert aus Precursormischungen von [Et<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>Zn<sub>4</sub>(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>] und [EtZnO-*i*-Pr]<sub>4</sub>: x = 0.000 (schwarz), 0.014 (dunkelgrau), 0.018 (grau), 0.025 (hellgrau).

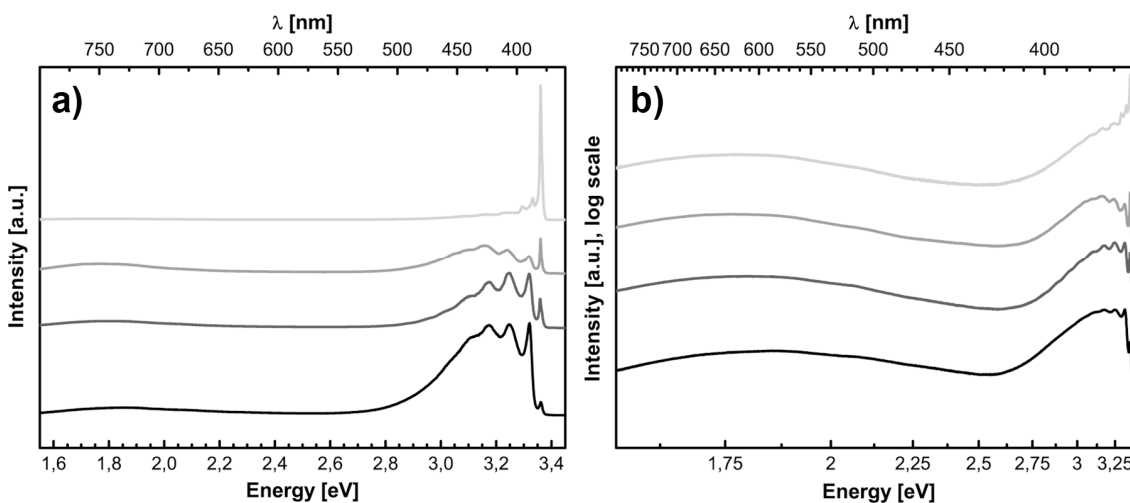


Abb. A 35: Tieftemperatur-PL-Emissionsspektren von ZnO<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>-Materialien in linearer (a) und logarithmischer Aufgrugung (b): x = 0.000 (schwarz), 0.014 (dunkelgrau), 0.018 (grau) und 0.025 (hellgrau); Anregungswellenlänge: 350 nm (Nahbandkantenphoto-lumineszenz), Temperatur: 7 K.

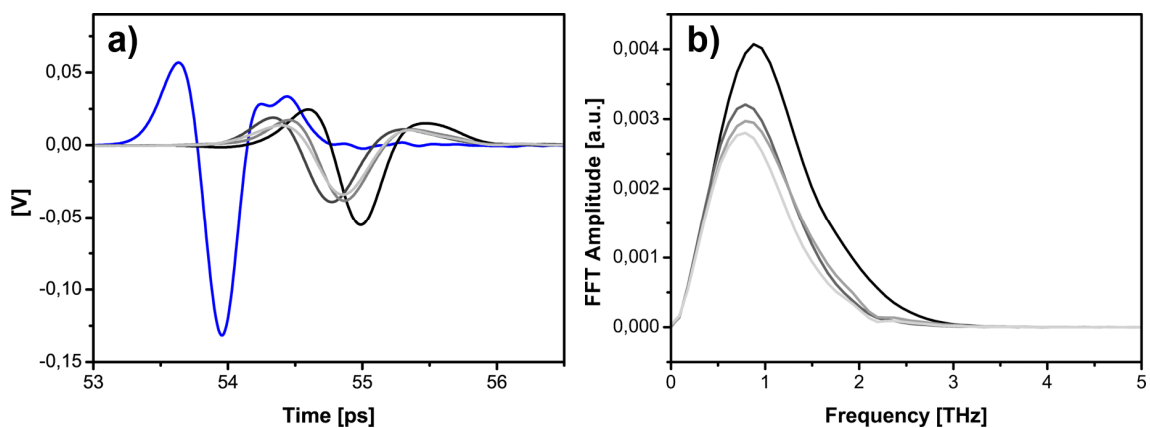


Abb. A 36: THz-Spektroskopie an  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Materialien mit  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.014$  (dunkelgrau),  $0.018$  (grau),  $0.025$  (hellgrau) und Referenzmessung an Mylarfolie (blau): a) zeitabhängige Transienten; b) Amplituden nach Fouriertransformation.

### 7.1.3.3 Poröse $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Partikel

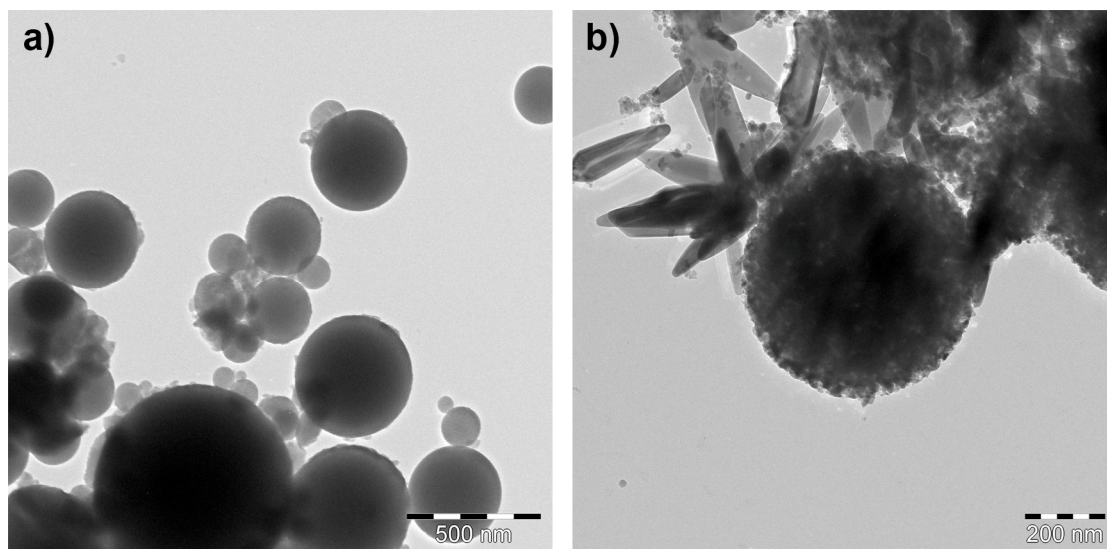
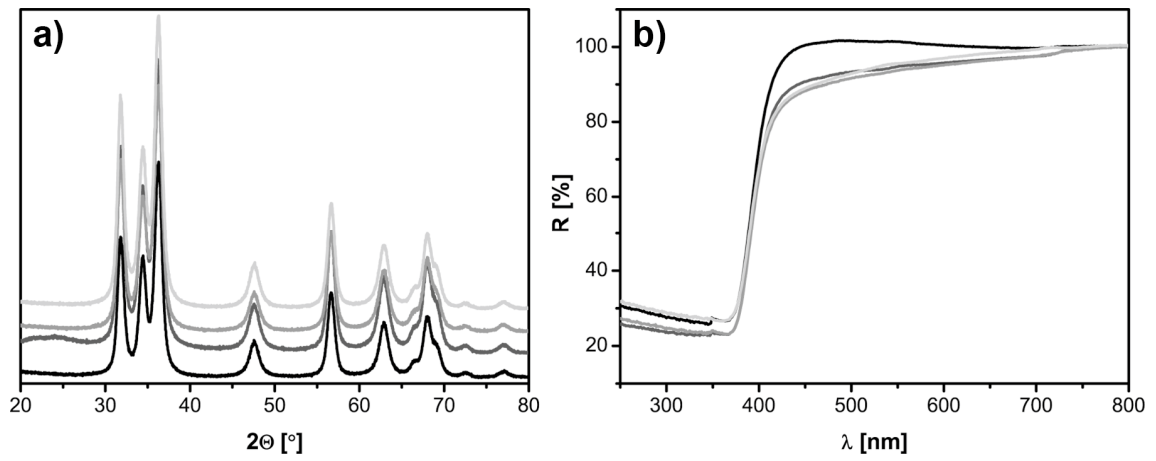


Abb. A 37: TEM Aufnahme von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cl}_x$ -Nanopartikeln mit  $x = 0.06$  vor (a) und nach dem Kalzinieren (b).



**Abb. A 38:** PXRD (a) und UV/Vis-Spektren (b) von porösen  $ZnO_{1-x}Cl_x$ -Nanopartikeln mit  $x = 0.000$  (schwarz),  $0.008$  (dunkelgrau),  $0.020$  (grau) und  $0.027$  (hellgrau).

## 7.2 Analytische Methoden

Im Folgenden ist eine Auflistung der analytischen Geräte und Messmethoden angegeben, welche für die Aufnahme von Spektren und Diffraktogrammen verwendet wurden.

- **$^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ - NMR- Spektren** wurden mit einem Bruker Avance 400 MHz-Spektrometer. Beim Messen von luftempfindlichen Substanzen wurden NMR-Röhrchen mit PTFE-Young-Verschluss und getrocknete Lösungsmittel verwendet.
- **UV/Vis-** Messungen wurden an einem Varian Cary 100 Scan Spektrometer mit Ulbrichtkugel durchgeführt.
- **PL-** Spektren wurden an einem Horiba Fluorolog Spektrometer aufgenommen.
- **DLS-** Experimente wurden an einem Viscotek 802DLS durchgeführt.
- **Raman-** Spektren wurden an einer Perkin-Elmer Ramanstation 400 aufgenommen.
- **$\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen** wurden an einem Micromeritics Tristar Instrument durchgeführt.
- **TGA-** Messungen wurden an einem Netzsch STA 449F3 Gerät aufgenommen.
- **PXRD-** Untersuchungen wurden an einem D8 Advance von Bruker-AXS mit einer  $\text{CuK}_\alpha$ -Langfeinfokusröhre und einem Szintillationsdetektor durchgeführt.
- **SAXS-** Messungen wurden an einem Bruker AXS Nanostar ausgeführt.
- **TEM-** Abbildungen wurden einem Zeiss Libra 120 mit 120kV oder an einem JEOL JEM 2200FS mit 200 kV Beschleunigungsspannung (HR-TEM) aufgenommen.
- **SEM-** Abbildungen wurden mit einem Zeiss Cross Beam 1540XB Elektronenmikroskop aufgenommen.
- **EDX-** Analysen wurden an einem Hitachi TM 3000 Rasterelektronenmikroskop mit einem Bruker Quantax 70 Detektor durchgeführt, SA-EDX, EDX-linescans und EDX-elemental maps wurden an einem JEOL JEM 2200FS Transmissionselektronenmikroskop mit einem EX-230 BU EX-37001
- **Impedanz-** Messungen wurden an einem Zahner IM6 durchgeführt.
- **MAS-NMR-** Messungen wurden mit einem Bruker DRX 400 Spektrometer aufgenommen.

### **Externe Messungen:**

- **XPS**- Messungen wurden an einem Gerät durchgeführt, welches mit einer dual anodischen Al/Mg  $K_{\alpha}$ -Röntgequelle von VG Microtech und einem zylindrischen, halbkugelförmigen Analysator von Omicron (EA 125) ausgestattet ist.
- **Raman**-Messungen wurden an einem HORIBA T64000 Raman Aufbau mit 514.5 nm Argon-Ionen-Laser als Anregungsquelle aufgenommen. Der Laser wurde mit einem 100x Mikroskop auf eine Breite von 0.5  $\mu\text{m}$  fokussiert. Die Laserstärke wurde auf 0.5 mW limitiert um ein Aufheizen der Probe zu verhindern. Die Daten wurden mit einem CCD Kamera in Rückstreugeometrie aufgenommen.
- **Tiefemperatur-Photolumineszenz**-Spektren wurden mit einem Aufbau aufgenommen, welcher über einen oxford He micro-Kryostat mit variabler Temperatur (4-500 K) verfügt. Die Anregungswellenlänge betrug 350 nm.
- **Zeitdomänen THz**- Spektroskopie wurde in einem Aufbau in Transmissionsgeometrie, basierend auf einem ASOPS (Asynchrones optisches Abtasten) Lasersystem durchgeführt. Das Anrege-Abfrage-System basiert auf zwei Ti:Sa Oszillatoren mit leicht unterschiedlichen Wiederholraten bei 1 GHz, die Pulse bei 820 nm mit etwa 50 fs Länge emittieren. Die Differenz der Wiederholraten von 2 kHz wird über eine phasenstabilisierte Regelschleife konstant gehalten. Einer der beiden Laser wird zur Erzeugung der THz-Strahlung mittels eines photokonduktiven Schalters verwendet. Das Feld der erzeugten THz-Strahlung mit Frequenzen von ca.0.2 bis 10 THz wird mittels elektro-optischer Detektion mit dem zweiten Laser abgetastet. Über Fourier-Transformation der zeitabhängigen Daten erhält man das transmittierte THz-Spektrum der Proben.

## 7.3 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Å	Angström
Abb.	Abbildung
AZO	Aluminium-Zinkoxid
BET	Spezifischen Oberfläche nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Porengrößenverteilung nach der Methode von Barrett, Joyner und Halender
d	Dublett
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ED	Electron Diffraction
EDX	Energy Dispersive X-Ray-Spectroscopy
EI-MS	Electron-Ionization Mass Spectrometry
EISA	Evaporation Induced Self-Assembly
eV	Elektronenvolt
FZO	Fluor-Zinkoxid
h	Stunde
h	Heptett
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscope
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR	Infrarot
ITO	Indium Tin Oxide
K	Kelvin
LB	Leitungsband
LED	Light-Emitting Diode (Leuchtdiode)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MAS	Magic Angle Spinning
MS	Massenspektrometrie
MHz	Megahertz
min	Minute
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
PL	Photolumineszenz
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
q	Quartett

---

rf	radio frequency
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAXS	Small-Angle X-Ray Scattering
SEM	Scanning Electron Microscope
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
T	Temperatur
t	Triplett
TCO	Transparent Conducting Oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THz	Terahertz
UV	Ultraviolette Strahlung
VB	Valenzband
Vis	Visueller Spektralbereich
µm	Mikrometer
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

## Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. S. Polarz für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die lehrreiche Zeit in der Arbeitsgruppe, die zahlreichen Diskussion, die vielen Ratschläge und die Unterstützung.

Bei Prof. Dr. R. Winter bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. H. Cölfen danke ich für die Übernahme des Vorsitzes bei der mündlichen Prüfung.

Mein besonderer Dank gilt der ganzen Arbeitsgruppe für die tolle Zeit, die Unterstützung und die Hilfsbereitschaft!

Den Ehemaligen Carlos Lizandara-Pueyo, Steve Landsmann und Michael Krumm danke ich besonders für die Hilfe während meiner Anfangszeit.

Bei Stefan Dilger möchte ich mich besonders bedanken für die vielen hilfreichen Diskussionen, dafür dass er mir die Gasphasenchemie näher gebracht hat, die vielen guten Tipps und Ratschläge sowie das Korrekturlesen.

Melanie Gerigk und Yvonne Binder danke ich ebenfalls für das Korrekturlesen. Melanie danke ich außerdem für die super Laboratmosphäre.

Michael Krumm, Julia Gehring und Mengdi Chen danke ich für die SEM-Aufnahmen.

Martin „Tim“ Luka danke ich für TEM-Aufnahmen und Dr. Marina Krumova für ihre Hilfe bei allen TEM-Problemen sowie die Einarbeitung am HR-TEM.

Alexander Klaiber danke ich für die DFT-Rechnungen.

Michael Voggel und Georg Bosch danke ich für die Mitarbeit an zwei Projekten.

Der Bürobelegschaft von L740 möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen tollen Gespräche danken.

Des Weiteren möchte ich mich noch besonders bei zwei Personen aushalb der Uni Konstanz bedanken: Dr. M. R. Wagner für die erfolgreichen Kooperationen, insbesondere die Raman- und Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen und Dennis Großmann für Katalyseexperimente.

---

Am Fachbereich Physik bedanke ich mich bei Johanna Flock für die THz-Messungen, Julian Kalb für die Hilfe bei Photolumineszenzmessungen und Yuan Luo für die XPS-Messungen.

Meinen Freunden danke ich für die Motivation und Unterstützung, besonders aber für die Ablenkung vom Arbeitsalltag und die schöne Zeit außerhalb der Universität!  
Catharina und Johannes danke ich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und natürlich Sören bedanken, dafür dass sie mich während dieser gesamten Zeit immer unterstützt und an mich geglaubt haben.