

1 Einleitung

Um dem ständig wachsenden Energiebedarf der Menschheit (1990: 367 Exajoule (EJ) = 10^{18} J; 2000: 420 EJ; 2010: 538 EJ)^[1] nachhaltig zu begegnen, gibt es bereits einige Technologien, die sich größtenteils auf erneuerbare Energien stützen. Chemische Stoffumwandlungen, welche ebenfalls einen großen Anteil des Primärenergiebedarfs (Deutschland, 2015: 14 %) einnehmen,^[2] können unter effizienter Katalyse mit den geeigneten Materialien und einem geringeren Energieeintrag ablaufen. So können beispielsweise gezielt Feinchemikalien, wie chirale organische Verbindungen mit geeigneten Katalysatoren photochemisch aufgebaut werden.^[3] Aber auch der Einsatz von funktionalen Materialien in der Katalyse der CO-Oxidation, der Direktsynthese von H_2O_2 , der Speicherung von CO_2 , der Sensorik oder anderen Prozessen kann die hohen Energieeinträge reduzieren.^[4-6,7,8] Um hierbei den entsprechenden Prozess effizient zu katalysieren, werden geeignete Materialien benötigt. Diese sollten chemisch und thermisch stabil unter den Prozessbedingungen sein. Zur Erfüllung dieser Anforderungen an die Stabilität sind Metalloxide geeignet, welche daher auch bereits in den genannten Prozessen eingesetzt werden. So werden beispielsweise Al_2O_3 oder TiO_2 als Trägermaterialien in der Katalyse verwendet,^[9-12] während CeO_2 , MoO_3 und ZrO_2 in der Photokatalyse oder in der Sensorik genutzt werden.^[8,13,14] Zur CO_2 -Speicherung werden z. B. basische Metalloxide wie CaO oder MgO eingesetzt.^[15,16] Für diese verschiedenen Einsatzmöglichkeiten ist eine hohe spezifische Oberfläche des eingesetzten Materials wichtig, da dadurch eine effiziente Reaktion oder Wechselwirkung mit den Reaktanden, Analyten oder Adsorptiven gewährleistet ist. Weiterhin ist eine hohe Kristallinität notwendig, die eine starke Lichtabsorption für Photokatalysatoren sowie eine hohe Leitfähigkeit und Ladungsträgertrennung für Sensoren und (Photo-)Katalysatoren zur Folge hat.

Um geeignete Materialien für die genannten Einsatzbereiche zu finden, wurden in dieser Arbeit Metalloxide gewählt, welche sich in anisotropen Morphologien herstellen lassen. Dabei können beispielsweise Nano- und Mikrokristalle, Nanoplättchen sowie Nanoröhrchen synthetisiert werden (Abbildung 1, vgl. Kapitel 2.1). Ein nanostrukturiertes Material weist ein wesentlich höheres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf, als das jeweilige Volumenmaterial, was dazu führen kann, dass die für die Katalyse, Sensorik oder Gasspeicherung wichtige Eigenschaft einer hohen spezifischen Oberfläche mit einer hohen Kristallinität vereint werden kann. Jedoch stellt sich bei Metalloxiden aufgrund ihrer hohen Gitterenergie hier die Herausforderung, dies bei milden Temperaturen zu erreichen, da hohe Temperaturen oft zur Agglomeration und Aggregation der nanostrukturierten Verbindungen führen kann. Weiterhin müssen Materialien identifiziert werden, welche die für die jeweilige Verwendung notwendigen Eigenschaften erfüllen (vgl. Kapitel 3). Für

diese muss dann ein geeignetes Synthesekonzept geplant und durchgeführt sowie eine ggf. nötige Modifizierung mit einem Cokatalysator oder einer aktiven Spezies aufgebracht werden. Solche Modifizierungen können auf die jeweiligen Metalloxide als nanoskalige Schicht oder als Nanopartikel abgeschieden werden. Dabei können, neben den oben genannten Metalloxiden (Gd_2O_3 , MgO , MoO_3) auch Metallnanopartikel, wie Gold, Palladium, Platin oder Iridium, verwendet werden, die als aktive Spezies dienen können. Ziel der Synthesen und der anschließenden Modifizierungen ist es dabei stets, eine an die jeweilige Anwendung angepasste Funktionalität auf nanostruktureller Ebene zu erreichen.

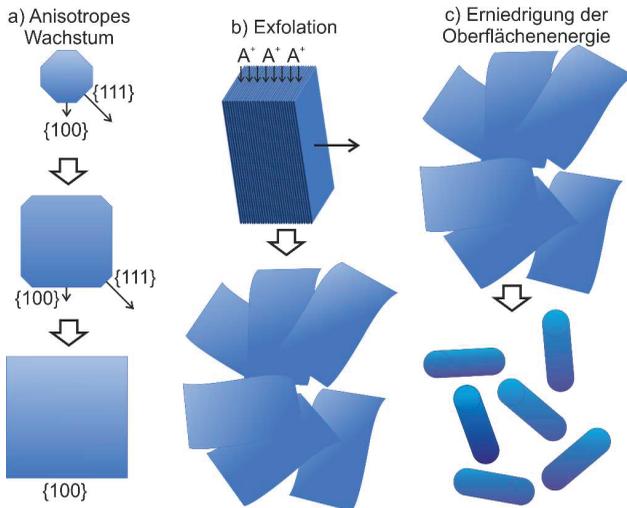


Abbildung 1: Bildung von Metalloxiden mit anisotroper Morphologie. (a) Wachstum von Nano- und Mikrokristallen, (b) Exfoliation von starren Schichtoxiden zu Nanoplättchen und (c) von flexiblen Schichtoxiden zu Nanoröhren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Morphologiekontrolle zur Synthese von Nanomaterialien

Nanomaterialien sind definiert als Materialien, die in mindestens einer Raumdimension eine Abmessung kleiner 100 nm aufweisen. Hierzu gehören sphärische Nanopartikel, Nanostäbchen und -röhrchen, -plättchen und -schichten sowie diverse andere Nanostrukturen. Diese Materialien können die unterschiedlichsten größenabhängigen Eigenschaften aufweisen. Reaktivität, optische, magnetische und viele andere Eigenschaften können sich von denen des Volumenmaterials stark unterscheiden.^[17]

Zwei dieser Eigenschaften sind eine hohe spezifische Oberfläche und eine hohe Reaktivität, welche durch das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Nanomaterialien bedingt sind. Diese beiden Eigenschaften sind wichtige Voraussetzungen für einen effizienten Katalysator. Darüber hinaus setzen sich Nanomaterialien häufig aus wenigen Atomlagen zusammen, welche mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser mehr Kontakt zum umgebenden Medium als zu Atomen des eigenen Partikels haben (Abbildung 2). Daher ist für diese Materialien eine niedrige Kristallinität bis hin zum amorphen Charakter kennzeichnend. Eine weitere Eigenschaft ist der Größenquantisierungseffekt, welcher besagt, dass sich gewisse Eigenschaften im nanoskaligen Größenbereich abhängig von ihrem Durchmesser/ihrer Ausdehnung verändern können.^[18]

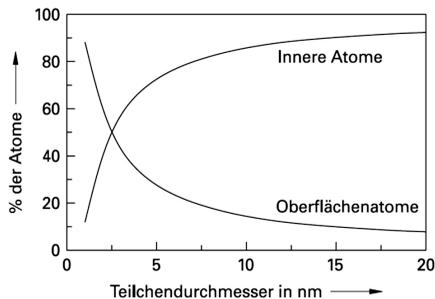


Abbildung 2: Verhältnis zwischen Oberflächenatomen und inneren Atomen in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser. (Entnommen aus^[19]).

Zur Darstellung von Nanomaterialien werden verschiedene Prinzipien angewandt. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen *Top-Down*- (deutsch: von oben) oder *Bottom-Up*-Methoden (deutsch: von unten). *Top-Down*-Methoden sind beispielsweise das

Kugelmahlen, Explosionssynthesen oder Ablationsmethoden. Dabei werden Volumenmaterialien durch Zerkleinerung in Nanomaterialien umgewandelt, wobei hier die Partikelgröße schwer kontrollierbar ist. Beim Kugelmahlen treten zusätzlich Verunreinigungen durch den Mahlkörper auf. Die Kontrolle der Partikelgröße und der Ausschluss von unerwünschten Verunreinigungen gelingt durch *Bottom-Up*-Verfahren, wie der Fällung aus homogener Lösung, der Synthese mit nanoskaligen Templaten oder der Mikroemulsionsmethode.^[17]

Die Fällung aus homogener Lösung wird durch das Modell nach *LaMer-Dinegar* beschrieben.^[20] Dabei wird ausgehend von einer homogenen Lösung der zu fällenden Spezies das Fällungsreagenz zugegeben. Bei schneller Zugabe stellt sich eine hohe Übersättigung ein, welche durch den endothermen Prozess der Keimbildung abgebaut wird (Abbildung 3a). Es entstehen nanoskalige Keime, die anschließend unter exothermem Keimwachstum größer werden (Abbildung 3b). Später können sich dann Prozesse wie die *Ostwald*-Reifung und die Agglomeration anschließen (Abbildung 3c). Diese beiden Prozesse sind im Sinne der Erniedrigung der Oberflächenenergie und der Koordination freier Bindungsstellen thermodynamisch bevorzugt und sorgen für ein Wachstum der Partikel zum Festkörper oder führen zu einer fortschreitenden Agglomeration. Die vollständige Trennung von Keimbildung und Keimwachstum mit anschließender Agglomeration oder *Ostwald*-Reifung ist das Ziel einer Nanopartikelsynthese. Durch eine kurze Keimbildungsphase, welche möglichst alle zu fällenden Ionen oder andere Vorläuferverbindungen zu Keimen werden lässt, entstehen sehr viele Nanopartikel gleichzeitig. Dies führt zur Bildung homogener, monodisperser (mittlere Größe $\pm 5\%$) Keime und zum stark eingeschränkten Keimwachstum, da für dieses kaum noch Vorläuferverbindungen oder Ionen zur Verfügung stehen.

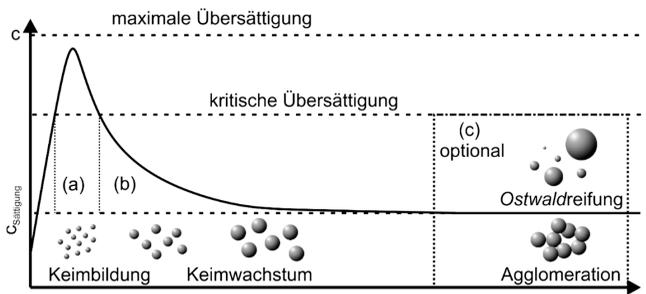


Abbildung 3: *LaMer-Dinegar*-Modell der kritischen Übersättigung mit (a) Keimbildung, (b) Keimwachstum und (c) optionaler Agglomeration oder *Ostwald*-Reifung.

Weiterhin kann das Keimwachstum thermisch oder durch elektrostatische bzw. sterische Stabilisierung reduziert oder gestoppt werden. Bei hoher Temperatur findet das Keimwachstum nur eingeschränkt statt, sodass eine Methode zur Umsetzung des beschriebenen Modells die „Heißinjektionsmethode“ ist.^[21] Sterische Stabilisierung der entstehenden Nanopartikel kann mit den unterschiedlichsten amphiphilen Molekülen (bspw. organischen Aminen oder Carbonsäuren) gewährleistet werden, während eine elektrostatische Stabilisierung durch die Oberflächenladung der Partikel bei bestimmten pH-Werten oder Konzentrationen erreicht werden kann.^[17] Durch die beiden Stabilisierungsmethoden werden im Regelfall auch eine Agglomeration und eine *Ostwald*-Reifung verhindert. Bei letzterer handelt es sich um das endotherme Wachstum weniger großer Keime auf Kosten kleinerer.^[22]

2.1.1 Synthese von facettierten Nano- oder Mikrokristallen

Für die für Katalysatoren oder Sensoren notwendige Kristallinität sind klassischerweise hohe Temperaturen erforderlich. Dabei ist ein Sintern und dabei auftretendes Aggregieren der eingesetzten Nanomaterialien oft unvermeidlich. Durch gezielte Syntheseführung in flüssiger Phase können trotzdem kristalline, nanostrukturierte Materialien erhalten werden. Um die in Suspension notwendige Kristallisationstemperatur zu erreichen, können hochsiedende Lösungsmittel, wie beispielsweise Polyalkohole (Polyole) oder ionische Flüssigkeiten, verwendet werden. Ein schnelles Erhitzen nach der Injektion eines Fällungsreagens gewährleistet dabei eine künstlich verlängerte Keimwachstumsphase, da diese exotherm ist. Zudem sind die Ionen im Kristallgitter bei höherer Temperatur beweglicher, was eine hohe Kristallinität des entstehenden Materials bevorzugt.

Ein interessanter Aspekt in der Katalyse ist die Frage, ob gewisse Oberflächen an Katalysatoren unterschiedlich reaktiv sind. In Mikro- oder Nanokristallen sind diese Oberflächen bei klarer Facettierung erkennbar und durch ihre entsprechenden *Miller*'schen-Indizes beschreibbar (Abbildung 4).

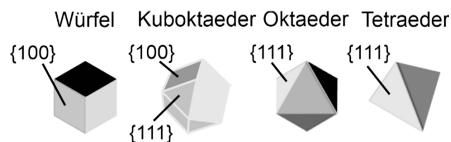


Abbildung 4: Facettierung ausgewählter platonischer Körper mit den jeweiligen $\{hkl\}$ -Indizes.

Man spricht dabei auch vom Kristallhabitus. Facettierung nennt man das Auftreten von klaren Kanten und Flächen eines kristallinen Materials. In der Literatur ist bereits bekannt, dass verschiedene Facetten unterschiedliche Reaktivitäten oder sogar unterschiedliche

Mechanismen in der Katalyse aufweisen. So wurde beispielsweise für $m\text{-BiVO}_4$ gezeigt, dass die (110)-Kristalloberfläche oxidativ wirkt, während die (010)-Facette reduzierende Eigenschaften besitzt und sich beispielsweise dort eher edle Metalle abscheiden.^[23,24] Facettierte Nano- oder Mikrokristalle lassen sich in erster Linie von Materialien mit kubischem Kristallsystem synthetisieren, allerdings ist dies auch bei Verbindungen mit niedrigeren Symmetrien möglich, wie beispielsweise bei TiO_2 , SnO_2 oder ZnO .^[25] Dabei wächst ein Kristallkeim zunächst in alle Raumrichtungen gleich schnell (isotrop), dies kann allerdings durch den Einsatz von koordinierenden Lösungsmitteln oder Stabilisatoren geändert werden.

Koordinierende Stabilisatoren oder Lösungsmittel besetzen teils facettenpezifisch unterschiedliche Kristalloberflächen, sodass diese wesentlich langsamer wachsen als andere. Eine schnell wachsende Facette verschwindet, wohingegen die langsam wachsenden Oberflächen exponiert bleiben (Abbildung 5). Sowohl Metalle als auch Metalloxide wurden in der Literatur bereits als facettierte Nano- und Mikrokristalle dargestellt.^[26,27,28-30]

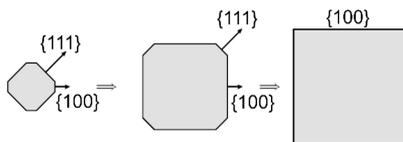


Abbildung 5: Schematisch dargestelltes Wachstum verschiedener Facetten mit unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Die {111}-Kristalloberflächen wachsen hier schneller als die {100} und verschwinden schlussendlich. (Verändert nach ^[31]).

Da die Katalyse nicht nur von der unterschiedlichen Ausprägung der Facetten abhängig ist, müssen auch andere Faktoren zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität einzelner Facetten berücksichtigt werden. Dabei ist die spezifische Oberfläche ein Faktor, der die allgemeine Reaktivität steigert, da mehr zugängliche aktive Zentren verfügbar sind. Die Oberflächenladung wirkt auf die Reaktivität durch Beeinflussung der Adsorption von Reaktanden ein und kann zwischen verschiedenen Kristalloberflächen variieren. Daher muss diese bei einer Bewertung der katalytischen Aktivität berücksichtigt werden. Weiterhin hat die Kristallinität einen maßgeblichen Einfluss auf die Erzeugung, Rekombination und Diffusion der Exzitonen (vgl. Kapitel 2.2) und muss daher ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Synthese von facettierten Nano- und Mikrokristallen sollte in dieser Arbeit mit hochsiedenden Lösungsmitteln an Molybdaten und Wolframaten des Zinns und des Silbers (vgl. Kapitel 3.1) durchgeführt werden. Das hierbei gewählte Vorgehen wird in Kapitel 5 genauer erläutert.

2.1.2 Synthese von anisotropen Nanomaterialien (Plättchen und Röhrenchen)

Um Nanomaterialien herzustellen, die in verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich (anisotrop) nanostrukturiert sind, ist es sinnvoll, eine Ausgangsverbindung mit einem anisotropen Kristallsystem zu wählen. Daraus können, bei geeigneter Reaktionsführung, Nanostäbchen, Nanoröhrenchen oder Nanoplättchen entstehen.^[32,33,34] Hierzu gibt es verschiedene Ansätze. Eine grobe Unterscheidung kann zwischen Solvothermal- und Templatsynthesen sowie elektrochemischen und Gasphasenabscheidungsmethoden getroffen werden.^[32,35] Gasphasenabscheidungen und elektrochemische Verfahren sind klassischerweise auf bestimmte Elemente und Lösungsmittel beschränkt (Dampfdruck, elektrochemisches Fenster Substanz und Lösungsmittel). Zusätzlich können dabei nur parallel angeordnete Nanoröhrenchen und Nanostäbchen hergestellt werden, da diese auf einer Oberfläche aufwachsen. Darüber hinaus sind diese Nanomaterialien fest mit der Oberfläche verbunden und sowohl die Modifizierung als auch der Zugang für Reaktanden ist damit erschwert. Im Gegensatz hierzu können Solvothermal- und Templatsynthesen Nanoplättchen, -röhrenchen oder -stäbchen liefern, welche sich in Suspension frei bewegen können. Ein guter Zugang zu aktiven Zentren ist dadurch sowie durch die hohe Zahl an unkoordinierten Bindungen in einem solchen Nanomaterial gegeben. Die Bedingungen zur Synthese sind stark abhängig von der jeweiligen Kristallstruktur des Materials oder der Zwischenstufe. Schichten sind bei Metalloxiden meist aus Metalloxid-Polyedern aufgebaut. Dazwischen befinden sich große, schwach geladene Kationen, welche sich leicht austauschen lassen. Dies wird bei der sogenannten Exfoliation durch Einbringen von größeren Kationen genutzt (Abbildung 6, vgl. auch Kapitel 3.2.1). Die Exfoliation ist die Trennung einzelner Schichten eines Materials entlang einer Ebene. Ausgehend von einer Schichtstruktur, bei der die entstandenen Schichten dünn und beweglich genug sind, rollen sich diese zur Minimierung der nicht-abgesättigten freien Koordinationsstellen selbst (vgl. Kapitel 3.2.2). Sobald die Schichten allerdings mehrere Tetraeder/Oktaeder oder andere Baueinheiten übereinander beinhalten, ist die Tendenz zum Rollen durch deren Steifheit nicht ausgeprägt, und es entstehen Nanoplättchen.

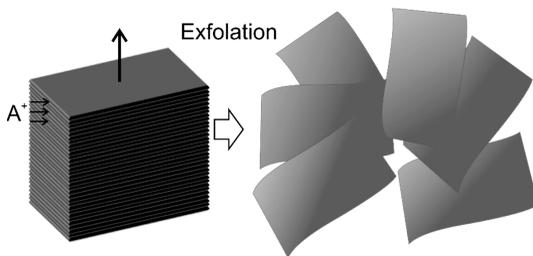


Abbildung 6: Schematische Exfoliation einer Schichtverbindung durch Einbringen eines großen organischen Kations (A^+).

Ein effizienter Katalysator oder Sensor sollte verschiedene Charakteristiken (hohe spezifische Oberfläche, hohe Kristallinität, einfache Modifizierbarkeit) erfüllen (vgl. Kapitel 2.1.2). In einer morphologiekontrollierten Synthese eines kristallinen Nanomaterials können diese Eigenschaften kombiniert werden. In dieser Arbeit sollen Metalloxide gezielt zu Plättchen oder Röllchen exfoliiert werden. Dazu sollen Methoden in Flüssigphase verwendet werden. Das genauere Vorgehen hierzu wird in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben.

2.2 Halbleiter in der Photokatalyse

Elektronen besetzen in Festkörpern verschiedene energetisch erlaubte Bereiche, die Bänder genannt werden. In einem Leiter überlagern diese Bänder, sodass Leitfähigkeit durch den gesamten Festkörper resultiert. Ein Nichtleiter besitzt eine sogenannte Bandlücke zwischen den Bändern, welche dazu führt, dass die Elektronen kaum beweglich sind. Halbleiter nehmen hier eine wichtige Zwischenstellung ein. Sie weisen ebenfalls eine Bandlücke auf, welche allerdings über einen gewissen Energieeintrag überwunden werden kann.^[36]

Photokatalyse bezeichnet einen Prozess, bei dem die durch einen Katalysator aufgenommene Lichtenergie in eine Reaktion eingespeist wird und somit deren Reaktionsenergie herabgesetzt wird. Dabei wird der Katalysator nicht verbraucht und der Reaktand entsprechend umgesetzt.^[37,38]

In belichteten Halbleitern können verschiedene Prozesse stattfinden (Abbildung 7). Durch die eintreffenden Photonen entstehen Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen). Diese sind energetisch getrennt, können allerdings in räumlicher Nähe zueinander vorliegen. Dabei kann das Elektron in das Leitungsband angeregt werden und sich dann dort über freie elektronische Zustände bewegen. Das entstandene Loch kann im Valenzband diffundieren. Aufgrund der räumlichen Nähe ist der wahrscheinlichste nächste Schritt die strahlungslose, thermische Rekombination. Bei einer Rekombination kann die Energie

alternativ auch in Form eines Photons abgegeben werden. Diese beiden Prozesse sind Verlustprozesse im Sinne der Photokatalyse.^[39]

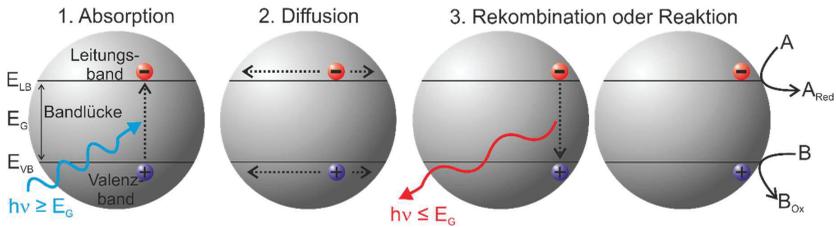


Abbildung 7: Entstehung eines Exzitons in einem bestrahlten Halbleiter und anschließende Diffusion sowie Rekombination oder Reaktion. (Modifiziert nach ^[37,38,40]).

Um die eingestrahelte Energie photokatalytisch für eine Reaktion zu nutzen, sollten die Elektronen und Löcher

- effizient erzeugt werden,
- nicht direkt rekombinieren oder in energetischen Senken verbleiben,
- möglichst schnell räumlich getrennt werden und
- ohne große Energiebarriere in das Reaktionsmedium oder an den Reaktanden abgegeben werden.

Die Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge wird vom Extinktionskoeffizienten bestimmt, welcher materialabhängig ist. Dieser Koeffizient sollte für die effiziente Erzeugung von Exzitonen möglichst hoch sein. Die Bandlücke beschreibt den energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband und ist damit ein Maß für die Energie, die Photonen minimal haben müssen, um absorbiert zu werden. Diese Energie ist ebenfalls materialabhängig, kann allerdings durch Modifizierungen und Morphologiekontrolle beeinflusst werden (vgl. Kapitel 5). Somit kann die Erzeugung von Exzitonen über die Wahl des verwendeten Photokatalysators gesteuert werden. Für die Photokatalyse mit Sonnenlicht sollte die Bandlücke im Bereich zwischen 2 eV (Sichtbar, ca. 620 nm) und 4 eV (Ultraviolett, ca. 310 nm) liegen.

Dotierungen im Kristallgitter des Photokatalysators, wie beispielsweise Fehlstellen, können die Leitfähigkeit erhöhen. Allerdings können sie als Defekte auch einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. So können sie als Rekombinationspunkte für Exzitonen wirken. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass diese Defekte als energetische Senken für Elektronen oder Löcher wirken, und diese dort verbleiben (Abbildung 8a), weshalb eine hohe Kristallinität des Halbleiters für eine hohe Effizienz in der Photokatalyse unabdingbar ist.

Ist ein Halbleiter nahezu ideal kristallin, dann ist die Oberfläche eines seiner größten Defekte. Dadurch diffundieren Elektronen und Löcher an die Oberfläche und können dort reagieren (Abbildung 8b). Allerdings können die Exzitonen dort auch wieder rekombinieren. Hohe Kristallinität führt also zu einer schnellen Trennung der Exzitonen, kann aber ebenfalls zu einer schnellen Rekombination beitragen. Daher gibt es weitergehende Konzepte zur effizienten Trennung der Elektronen und Löcher. Dabei wird eine Modifizierung mit einem sogenannten Lochleiter vorgenommen, dessen Valenz- und Leitungsband höher liegen als die des Photokatalysators. Dadurch wandern die Löcher des Photokatalysators in diesen Lochleiter, Elektronen können jedoch nicht dorthin diffundieren (Abbildung 8c). Die Exzitonen sind nun getrennt und die Elektronen verbleiben im Photokatalysator.

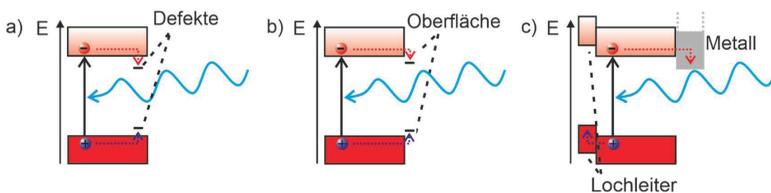


Abbildung 8: Bandschema eines belichteten Halbleiters mit (a) Defekten, (b) hoher Kristallinität, (c) einem Edelmetall und einem Lochleiter zur räumlichen Trennung der Elektronen von den Löchern. (Modifiziert nach [38]).

Alternativ können die Elektronen in ein Metall diffundieren. Die energetische Barriere des Übertritts von Elektronen ins Reaktionsmedium oder zum Reaktanden wird durch die in der Elektrodenkinetik bekannte Überspannung beschrieben. Somit ist für einen effizienten Übergang sowohl ein Metall als auch ein Lochleiter mit niedriger Überspannung zum jeweiligen Reaktionsmedium zu wählen.^[37]

Weiterhin ist es für einen Katalysator von großer Bedeutung, dass seine aktiven Zentren gut zugänglich sind. Bei Photokatalysatoren können die aktiven Zentren entweder durch die Oberfläche oder durch den zuvor genannten Lochleiter und das Metall beschrieben werden. Je höher diese spezifische Oberfläche ist, desto mehr Reaktanden können mit hoher Geschwindigkeit adsorbiert werden.

Ein effizienter Halbleiterphotokatalysator vereint also folgende Eigenschaften:

- Hoher Extinktionskoeffizient und geeignete Bandlücke
- Hohe Kristallinität
- Hohe spezifische Oberfläche
- Eventuelle Modifizierung mit Lochleiter und Metall