

# Photokatalyse an Nanokomposit-Halbleiterschichten auf transparenten, leitfähigen Elektroden

Dissertation

zum Erwerb des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt beim Fachbereich Physik  
der Universität Duisburg-Essen

von

Heike Stuhldreher

geboren am 31. August 1976

in Hemer

2005

Datum der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2005

Gutachter:

Herr Professor Dr. Andreas Wucher

Herr Professor Dr. Peter Meisterjahn



## Danksagung

### Mein herzlicher Dank gilt...

...Herrn Professor Andreas Wucher, der sich zur Übernahme der Gutachtertätigkeit bereit erklärt hat und mich bei der Durchführung der im Rahmen des „Assistentenprogramms“ erforderlichen promotionsvorbereitenden Studien unterstützt und begleitet hat.

...Herrn Professor Peter Meisterjahn, der mir durch sein Engagement überhaupt erst die Möglichkeit zur Anfertigung der Arbeit im Rahmen des „Assistentenprogramms“ gegeben hat; außerdem danke ich Herrn Professor Peter Meisterjahn für die interessante Aufgabenstellung und viele Anregungen, die dem Fortgang der Arbeit gedient haben.

...meinen Arbeitskollegen Herrn Dipl.-Ing. Christian Roloff, Herrn Dipl.-Ing. Hans Frye sowie Christian Rudolf, die mir jederzeit mit vielen kleinen und großen Dingen geholfen haben. Darüber hinaus hielten sie stets ein paar aufmunternde Worte für mich bereit.

...Herrn Dr. Hubert Paulus, TWS, Soest, für die Durchführung der SNMS- sowie XPS-Messungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft bei der Interpretation der Ergebnisse.

...Frau Dipl.-Ing. Anne Szittnick für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme.

...Herrn Dipl.-Phys. Henning Hartmann, FH Münster, für die PCS-Messungen zur Bestimmung der Partikelgröße.

...dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW für die Förderung im Rahmen des Assistentenprogramms.

...meinen Eltern Renate und Helmut Wegener, die mir durch Ihre Unterstützung das Studium erst ermöglicht haben.

...ganz besonders David Bergandt, der mich während der letzten drei Jahre durch alle Höhen und auch Tiefen der Arbeit begleitet hat.

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Physikalisch-chemische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1	Bandstrukturmodell von Halbleitern . . . . .	5
2.1.2	Elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern . . . . .	7
2.1.3	Fermi-Energie und elektrochemisches Potential, Energieskalen . . . . .	9
2.1.4	Das Redoxpotential . . . . .	11
2.1.5	Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche . . . . .	11
2.1.5.1	Halbleiterelektrode bei Bestrahlung . . . . .	12
2.1.5.2	Halbleiterelektrode bei Stromfluss . . . . .	14
2.1.6	Isotyper Halbleiter-Heteroübergang . . . . .	15
2.1.7	Photoelektrochemische Energieumwandlung . . . . .	16
2.1.8	Prinzipien der Photokatalyse . . . . .	17
2.1.9	Kinetik photokatalytischer Reaktionen . . . . .	20
2.1.10	Modellschadstoffe zur photokatalytischen Mineralisierung . . . . .	21
2.1.10.1	Farbstoffe . . . . .	21
2.1.10.2	Alipathische, halogenierte Monocarbonsäuren . . . . .	23
2.1.11	Struktur und Eigenschaften der Halbleiter . . . . .	24
2.1.11.1	Zinndioxid . . . . .	24
2.1.11.2	Titandioxid . . . . .	25
2.2	Grundlagen der Beschichtungsverfahren . . . . .	27
2.2.1	Metallorganische Deposition . . . . .	27
2.2.2	Sol-Gel-Prozess . . . . .	29
2.2.3	Dip-Coating-Verfahren . . . . .	31
2.2.4	Thermische Behandlung . . . . .	34
2.3	Angewandte Messverfahren . . . . .	34
2.3.1	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	34
2.3.2	Schichtdickenmessung . . . . .	35
2.3.3	Messung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	35
2.3.4	Photonenkorrelationsspektroskopie . . . . .	36
2.3.5	Röntgendiffraktometrie . . . . .	36
2.3.6	Oberflächenanalytik . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Experimentelle Arbeiten</b>	<b>41</b>
3.1	Herstellung der zinnorganischen Lösungen . . . . .	41
3.2	Synthese der Titandioxid-Kolloide . . . . .	42
3.3	Zinndioxid-Titandioxid-Kompositsysteme . . . . .	42
3.4	Substrate . . . . .	43

3.5	Dip-Coating-Prozess und Temperung . . . . .	44
3.6	Photokatalytischer & photoelektrochemischer Messplatz . . . . .	44
3.6.1	Aufbau des photokatalytischen Messplatzes . . . . .	44
3.6.2	Aufbau des photoelektrochemischen Messplatzes . . . . .	46
3.7	Modellschadstoffe und Nachweis der Mineralisierung . . . . .	47
3.7.1	Azofarbstoff AO7 . . . . .	47
3.7.2	Indigokarmin . . . . .	48
3.7.3	Dichloressigsäure . . . . .	48
3.8	Chemikalien und Geräte . . . . .	49
3.8.1	Chemikalien . . . . .	50
3.8.2	Übersicht über die verwendeten Geräte . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>53</b>
4.1	Vorbemerkungen . . . . .	54
4.1.1	Berechnung der Oberflächenenergie der Substrate . . . . .	54
4.1.2	Lampenleistung & Photonenfluss . . . . .	56
4.2	Transparente, elektrisch leitfähige Zinndioxidschichten . . . . .	57
4.2.1	Auswahl des Lösungsmittels . . . . .	57
4.2.2	Auswahl des Stabilisators . . . . .	58
4.2.3	Eigenschaften der Zinndioxidschichten . . . . .	61
4.2.3.1	Benetzungsverhalten . . . . .	61
4.2.3.2	Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf Schichtdicke und Leitfähigkeit . . . . .	62
4.2.3.3	Einfluss der Sintertemperatur auf die Schichtdicke und den elektrischen Widerstand . . . . .	63
4.2.3.4	Einfluss des Substrates auf den elektrischen Widerstand . . . . .	65
4.2.4	Dotierung von Zinndioxid . . . . .	65
4.2.4.1	Elektrische Eigenschaften undotierter Zinndioxidschichten . . . . .	67
4.2.4.2	Elektrische Eigenschaften F-dotierter Zinndioxidschichten . . . . .	67
4.2.4.3	Elektrische Eigenschaften Sb-dotierter Zinndioxidschichten . . . . .	68
4.2.4.4	Elektrische Eigenschaften Antimon(III)-fluorid-dotierter Zinndioxidschichten . . . . .	69
4.2.4.5	Fazit . . . . .	71
4.2.5	Optische Eigenschaften . . . . .	71
4.2.5.1	Transmissionsmessungen . . . . .	71
4.2.5.2	Gütefaktor . . . . .	74
4.2.5.3	Berechnung der Bandlückenenergie . . . . .	76
4.2.6	Röntgendiffraktometrie . . . . .	77
4.2.7	Oberflächenanalytische Untersuchungen: XPS . . . . .	79
4.2.8	Oberflächenanalytische Untersuchungen: SNMS . . . . .	80
4.2.8.1	Tiefenprofile von undotierten Zinndioxidschichten . . . . .	81
4.2.8.2	Nachweis von Antimon . . . . .	81
4.2.8.3	Nachweis von Fluor . . . . .	83
4.2.8.4	Dotierung mit Antimon(III)-fluorid . . . . .	84

---

---

4.2.9	Elektrolytische Zersetzung der Modellschadstoffe . . . . .	86
4.2.10	Zusammenfassung . . . . .	88
4.3	Titandioxid-Kolloide und Titandioxidschichten . . . . .	88
4.3.1	Synthese der Titandioxid-Kolloide . . . . .	88
4.3.2	Eigenschaften der Titandioxidkolloide . . . . .	91
4.3.3	Titandioxidschichten aus kolloidaler Lösung . . . . .	93
4.3.4	Optische Eigenschaften und Bandlückenenergie . . . . .	93
4.3.5	Röntgendiffraktometrie an Titandioxid . . . . .	96
4.3.6	SNMS-Untersuchungen an Titandioxid . . . . .	98
4.3.7	Zusammenfassung . . . . .	100
4.4	Photokatalytische Mineralisierung an Titandioxid . . . . .	100
4.4.1	Photolytische Zersetzung der Modellschadstoffe . . . . .	101
4.4.2	Photokatalytische Mineralisierung von Acid Orange 7 . . . . .	103
4.4.2.1	Einfluss der Leitsalzzugabe auf die photokatalytische Aktivität . . . . .	103
4.4.2.2	Photokatalytische Aktivität des „low temperature“ Titandioxids . . . . .	104
4.4.2.3	Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus . . . . .	105
4.4.3	Photokatalytische Mineralisierung von Indigokarmin . . . . .	106
4.4.3.1	Einfluss der Kristallisationstemperatur . . . . .	107
4.4.3.2	Einfluss des pH-Wertes . . . . .	108
4.4.3.3	Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus . . . . .	109
4.4.4	Photokatalytische Mineralisierung von Dichloressigsäure . . . . .	109
4.4.4.1	Einfluss der Kristallisationstemperatur . . . . .	110
4.4.4.2	Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus . . . . .	111
4.4.5	Photokatalytische Aktivität einer Titandioxid-auf-Zinndioxid-Schicht . . . . .	111
4.4.6	Zusammenfassung . . . . .	114
4.5	Zinndioxid-Titandioxid-Kompositsystem . . . . .	115
4.5.1	Einbau von <i>P25</i> in die leitfähige Matrix . . . . .	116
4.5.2	Auswahl eines geeigneten Systems zur Synthese der Komposite . . . . .	118
4.5.3	Einbau nanoskaliger Titandioxidpartikel . . . . .	119
4.5.3.1	Eigenschaften der Suspensionen . . . . .	119
4.5.3.2	Schichteigenschaften . . . . .	119
4.5.3.3	Elektrische und optische Eigenschaften . . . . .	120
4.5.4	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Kompositen . . . . .	121
4.5.5	SNMS-Tiefenprofilanalysen . . . . .	122
4.5.6	Zusammenfassung . . . . .	126
4.6	Photokatalytische Mineralisierung an Nanokompositen . . . . .	127
4.6.1	Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Acid Orange 7 . . . . .	127
4.6.2	Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Indigokarmin . . . . .	129
4.6.3	Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Dichloressigsäure . . . . .	131

---

4.6.4	Messung des Photostroms an verschiedenen Schichtsystemen . . . .	132
4.6.5	Bandstrukturmodelle des Zinndioxid-Titandioxid-Komposits . . . .	136
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>147</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>151</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>

---



# 1 Einleitung

Die chemische Nanotechnologie beziehungsweise die chemische Dünnschichttechnologie bietet ein hohes Potential zur Vergütung und Veredelung von Oberflächen und stellt daher eine interessante Alternative zu etablierten physikalischen und chemischen Beschichtungsverfahren dar. So ist es möglich, durch das Aufbringen von Funktionsschichten die Eigenschaften bewährter Materialien zu verändern, ohne dass bestimmte bisherige Materialeigenschaften und die damit verbundenen Vorzüge verloren gehen. Die Anwendungen dieser Funktionsschichten sind vielfältig. So können auf Glas zum Beispiel optische Funktionsschichten (anti- beziehungsweise hochreflektierend oder lichtabsorbierend), Wärmeschutzschichten oder schaltbare Schichten (elektrochrom oder photochrom) aufgebracht werden. Populär sind auch Beschichtungen, die der Oberfläche „easy-to-clean“- beziehungsweise hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften verleihen. Ein weiteres breites Anwendungsspektrum haben transparente, elektrisch leitfähige Beschichtungen [1, 2]. Die Transparenz ist insbesondere bei der Beschichtung von Flachglas unabdingbar. Diese Schichten kommen im Automobil- oder Flugzeugbau als heizbare Scheiben oder im Bereich der Gebäudeverglasung als Energiespar- oder elektrochrome Fenster zum Einsatz. Diese Schichten, die meist aus oxidischen „wide band gap“ Halbleitern bestehen, vereinen hohe optische Transparenz mit hoher elektrischer Leitfähigkeit. Halbleitende Materialien, die diese Eigenschaften besitzen, sind im Wesentlichen Indiumoxid, Zinndioxid und Zinkoxid. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden diese Metalloxide jeweils geeignet dotiert. Durchgesetzt hat sich zwar eigentlich mittlerweile zinn-dotiertes Indiumoxid, das so genannte ITO (Indium-Tin-Oxide) [1, 3], es kommt jedoch auf Grund seines hohen Preises für großflächige Anwendungen nicht in Betracht. Außerdem sind die Indium-Vorkommen begrenzt [4], so dass einerseits die Notwendigkeit zur Entwicklung von preiswerten Alternativen und andererseits von TCO-Materialien (TCO: transparent conducting oxide) aus anderen Rohstoffen besteht.

Des Weiteren steigt zunehmend das Interesse an umweltfreundlichen Technologien. Eine sinnvolle Ergänzung zu traditionellen physikalischen und chemischen Verfahren zur Reinigung von schadstoffhaltigen Abwässern oder Schadstoffen aus der Luft stellt die Photokatalyse dar. Bei der Photokatalyse wird der halbleitende Photokatalysator, der in Kontakt mit der zu reinigenden Phase (Flüssigkeit oder Gas) steht, mit UV-Licht, im Idealfall mit Sonnenlicht, bestrahlt. Im Halbleiter werden dadurch photogenerierte Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die an die Phasengrenze gelangen können. Diese Ladungsträger können dann über Redoxreaktionen mit den adsorbierten Molekülen oder Ionen reagieren. Der begrenzende Prozess dabei ist die in Konkurrenz zur Redoxreaktion ablaufende Rekombination der photogenerierten Elektronen und Löcher. Photokatalytische Wirksamkeit zeigen im Wesentlichen Titandioxid in der Anatas-Modifikation und Zinkoxid. Die vollständige photokatalytische Mineralisierung verschiedenartiger Schadstoffe (zum Beispiel halogenierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Verbindungen, Farbstoffe) an Titandioxid-Pulvern oder

immobilisierten Filmen ist in der Literatur vielfach diskutiert und beschrieben worden. Der Nachteil von photokatalytischen Mineralisierungsreaktionen an Pulvern ist, dass diese durch einen weiteren aufwendigen Prozessschritt aus dem gereinigten Wasser entfernt werden müssen; daher beschäftigen sich neuere Entwicklungsarbeiten mit der Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf unterschiedlichen Trägermaterialien. Die organischen Moleküle werden durch die Reaktion mit den Defektelektronen oder durch Reaktion mit stark oxidierend wirkenden  $\text{OH}\bullet$ -Radikalen über eine Oberflächenreaktion oxidativ fragmentiert und somit zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sowie anderen niedermolekularen Verbindungen (zum Beispiel Salze,  $\text{HCl}$ ) abgebaut [5, 6, 7]. Photokatalytische Verfahren zur Reinigung verschiedenartiger gering belasteter Abwässer (Spülwässer, Sickerwässer oder auch Industrieabwässer) kommen meist dann zum Einsatz, wenn diese Schadstoffe enthalten, die mit anderen Verfahren nur schwierig oder gar nicht abzubauen sind. Dazu zählen zum Beispiel Pestizide [8], Nitrate [9, 10, 11], aromatische Verbindungen [12, 13] oder Azofarbstoffe [14, 15]. Durchgesetzt haben sich photokatalytische Verfahren an reinem Titandioxid bisher auf Grund der niedrigen Schadstoffumsätze im Allgemeinen nicht. Das Ziel von Entwicklungsarbeiten muss es daher sein, die Abbauraten durch geeignete Maßnahmen zu steigern. Eine Möglichkeit dazu ist Kombination von Photochemie und Elektrochemie.

Sowohl in der Automobilindustrie (Kraftfahrzeugverglasung) wie auch im Bereich der Gebäudeverglasung geht der Trend zu Multifunktionsschichten. Daher liegt es nahe, eine Beschichtung zu entwickeln, die hohe Transparenz, elektrische Leitfähigkeit und photokatalytische Aktivität miteinander vereint. Ein Material, das diese drei Eigenschaften miteinander verknüpft, ist das Zinkoxid. Im Rahmen von Vorversuchen zeigte sich jedoch, dass mit Zinkoxid auf Grund mangelnder chemischer und mechanischer Stabilität dieses Ziel nicht erreicht werden kann. Ein möglicher Ansatz, eine Beschichtung zu realisieren, die die genannten Eigenschaften aufweist, ist die Kombination halbleitender Metalloxide mit den geforderten Eigenschaften, also zum Beispiel Zinndioxid und Titandioxid. Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, durch die Entwicklung eines Nanokomposits aus Zinndioxid und Titandioxid die geforderten Eigenschaften zu erreichen. Die Kombination von Photochemie und Elektrochemie ist nur an einer transparenten, leitfähigen Schicht möglich, da diese als Elektrode dienen kann und so eine Polarisierung der Kompositschicht möglich wird. Zusätzlich stehen an einer transparenten Beschichtung sowohl die Vorder- als auch die Rückseite des Substrates zu Verfügung, so dass die effektiv wirksame Fläche verdoppelt wird.

Die Herstellung von transparenten, elektrisch leitfähigen Beschichtungen auf der Basis von Zinndioxid aus molekularen Vorstufen wird in der Literatur beschrieben [16, 17]. Zur Dotierung werden dabei Fluor [18, 19, 20, 21] oder Antimon [22, 23, 24, 25] eingesetzt. Allerdings finden sich nur wenig systematische Untersuchungen über Einflussparameter auf die Schichteigenschaften. Des Weiteren werden oftmals keine für technische Anwendungen ausreichenden Flächenwiderstände erreicht, wobei die Anforderungen hierbei stark vom Einsatzgebiet abhängen und über mehrere Größenordnungen schwanken. Über Sprühverfahren lassen sich zwar im Allgemeinen niedrigere Flächenwiderstände erreichen, jedoch wird keine ausreichende optische Qualität erreicht [26]. Insbesondere bei der Dotierung von Zinndioxid mit Antimon werden zwar die geforderten Flächenwiderstandswerte erreicht;

---

dies geht jedoch zu Lasten der optischen Transmission, da mit zunehmendem Antimon-gehalt eine Grau-Blau-Färbung der Schichten auftritt. In diesem Bereich gibt es folglich noch Entwicklungspotential. Zur Herstellung von Zinndioxid muss daher ein geeigneter Ansatz gefunden werden, der einerseits zu niedrigen Flächenwiderständen führt, und andererseits die optische Transmission nicht negativ beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit werden die entwickelten Schichten als transparente, leitfähige Elektroden zur Polarisierung der Nanokompositschichten bei der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse eingesetzt.

Zur Applikation einer photokatalytisch aktiven Titandioxidschicht wird der Ansatz verfolgt, über eine nasschemische Syntheseroute ein nanopartikuläres  $\text{TiO}_2$ -Kolloid zu entwickeln, das über ein Tauchverfahren auf Substrate aufgebracht werden kann, und im weiteren Verlauf ebenfalls zur Synthese der Kompositschichten aus der Materialkombination Zinndioxid und Titandioxid verwendet werden kann. An den Titandioxidschichten werden Versuche zur photokatalytischen Mineralisierung ausgewählter Modellschadstoffe durchgeführt, um eine Referenz für die Wirksamkeit der Nanokompositschichten zu haben.

Die Synthese von Schichten aus der Materialkombination Zinndioxid und Titandioxid ist in der Literatur nur wenig bekannt. Bei den wenigen vorhandenen Untersuchungen dieser Schichten werden hauptsächlich kommerziell erhältliche transparente, elektrisch leitfähige Schichten, kolloidale Zinndioxid-Lösungen sowie Titandioxid-Pulver (hauptsächlich *P25*, *Degussa*, dessen photokatalytische Wirksamkeit hinlänglich bekannt ist) zur Synthese eingesetzt. Die Applikation des  $\text{TiO}_2$  erfolgt dabei als hochporöse Schicht auf die transparente Elektrode [27], oder es wird eine Paste aus *P25* auf die transparente, elektrisch leitfähige Elektrode (OTE: optisch transparente Elektrode) aufgebracht und anschließend getempert [28]. Des Weiteren werden Suspensionen aus kolloidalem Zinndioxid und Titandioxid auf OTEs aufgebracht [29], oder die Strukturierung der Titandioxidschichten erfolgt über Tiefdruckverfahren [30], so dass  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  für den Elektrolyten zugänglich sind. Makrostrukturierte  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schichten, die über CVD-Verfahren (CVD: Chemical Vapour Deposition) hergestellt werden, sind ebenfalls auf ihre photokatalytische Wirksamkeit untersucht worden [31]. Alle beschriebenen Schichten haben jedoch gemeinsam, dass sie bedingt durch den Herstellungsprozess optisch nicht homogen sind. Daher kommen sie für einen Einsatz im Bereich der Automobil- oder Gebäudeverglasungen nicht in Betracht, sondern eignen sich ausschließlich zur Abwasserreinigung. Untersuchungen an porösen Titandioxidschichten auf leitfähigen Schichten sowie kombinierten  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Filmen aus kommerziell erhältlichen Edukten, in denen zur Erhöhung der photokatalytischen Wirksamkeit zusätzlich eine elektrochemische Polarisierung durchgeführt wird, sind bisher nur von *Vinodgopal* und *Kamat* durchgeführt worden [29, 28, 32, 33]. Des Weiteren finden sich auch keine detaillierten, sondern lediglich qualitative Erklärungen zur Funktionsweise dieser Schichten aus Zinndioxid und Titandioxid.

Festzuhalten bleibt, dass dotiertes Zinndioxid zwar elektrisch leitfähig ist, sich aber keine photokatalytische Aktivität nachweisen lässt; Titandioxid ist elektrisch nicht leitend, aber photokatalytisch aktiv. Die Synthese einer transparenten Beschichtung ist prinzipiell aus beiden Materialien möglich, bisher aber noch nicht realisiert worden.

---

Das Ziel der Arbeit kann daher folgendermaßen formuliert werden: es soll ein Nanokomposit bestehend aus Zinndioxid und Titandioxid über nasschemische Syntheserouten entwickelt werden, das optisch transparent, homogen, elektrisch leitfähig und zugleich photokatalytisch aktiv ist. Zudem sollte am Nanokomposit eine gegenüber reinem Titandioxid gesteigerte photokatalytische Aktivität nachweisbar sein.

Dazu werden die folgenden experimentellen Ansätze verfolgt:

- Entwicklung einer transparenten, elektrisch leitfähigen Beschichtung auf der Basis von Zinndioxid
- Synthese photokatalytisch aktiver  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel
- Nachweis der photokatalytischen Wirksamkeit durch die Mineralisierung von verschiedenen Modellschadstoffen
- Entwicklung einer transparenten Beschichtung bestehend aus einer  $\text{SnO}_2$ -Matrix, in die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in möglichst homogener Form eingebettet werden, und die sowohl elektrisch leitfähig als auch photokatalytisch wirksam ist ( $\rightarrow$  *Nanokomposit*)
- Untersuchung des Einflusses der Nanokompositzusammensetzung auf die Schichteigenschaften
- Untersuchungen zur elektrochemisch unterstützten Photokatalyse am Nanokomposit

Am Schluss der Arbeit wird versucht werden, die experimentellen Ergebnisse unter der Einbeziehung bekannter Modelle zu Halbleiter/Halbleiter- sowie Halbleiter/Elektrolyt-Kontakten zu deuten.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz die zum Verständnis der Arbeit notwendigen physikalischen und chemischen Prinzipien erläutert. Weiterhin werden die Grundlagen der Beschichtungsverfahren dargestellt sowie Information zu den verwendeten analytischen Methoden aufgeführt.

### 2.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

#### 2.1.1 Bandstrukturmodell von Halbleitern

Für Elektronen im Kristallgitter gilt das Pauli-Prinzip, nach dem jeweils nur zwei Elektronen mit antiparallelem Spin den gleichen Energiezustand einnehmen können. Daraus folgt, dass bei der großen Anzahl an Elektronen im Gitter auch eine Vielzahl von Energiezuständen vorhanden sein muss, die sich jeweils nur durch sehr geringe Energiebeträge voneinander unterscheiden. Es gibt also eine große Anzahl sehr eng beieinander liegender Energieniveaus, die als Energieband bezeichnet werden.

Maßgebend für die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers ist das energetisch höchste vollständig oder teilweise mit Elektronen besetzte Band, das Valenzband ( $VB$ ), sowie der Abstand zum nächsthöheren unbesetzten Band, dem Leitungsband ( $LB$ ). Die elektrische Leitfähigkeit kommt durch folgende Mechanismen zustande:

- Freie Energiezustände im nicht voll besetzten Energieband, die von Elektronen besetzt werden.
- Übergang von Valenzelektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband.

*Metalle* sind dadurch gekennzeichnet, dass entweder das Valenz- und Leitungsband überlappen oder die Bänder nur teilweise mit Elektronen besetzt sind (Abbildung 2.1a). Dabei folgen über dem höchsten mit Elektronen besetzten Energieniveau unbesetzte Niveaus, in die die Elektronen ohne nennenswerte Energiezufuhr gehoben werden können. Die Fermi-Energie  $E_F$  liegt dabei innerhalb eines Bandes.<sup>1</sup> Besteht ein großer Energieabstand (englisch: band gap;  $E_{bg} > 3$  eV) zwischen Valenzband und Leitungsband (verbotene Zone/Bandlücke:  $E_{bg}$ ), dann ist der Elektronenübergang mit Hilfe von thermischer oder elektrischer Energie nicht möglich. Dieses Verhalten kennzeichnet einen *Isolator* (Abbildung 2.1b). Im Halbleiter ist die Bandlücke  $E_{bg}$  klein genug, so dass einige Elektronen durch thermische Anregung Zustände im Leitungsband besetzen. Im Valenzband bleiben dann entsprechende Defektelektronen („Löcher“) zurück. Diese wenigen Elektronen

---

<sup>1</sup>Zur Definition sieh Kapitel 2.1.3

und Löcher können dann zur Leitfähigkeit beitragen. *Intrinsische Halbleiter* zeichnen sich durch diese Bandstruktur aus (Abbildung 2.1c) [34].<sup>2</sup>

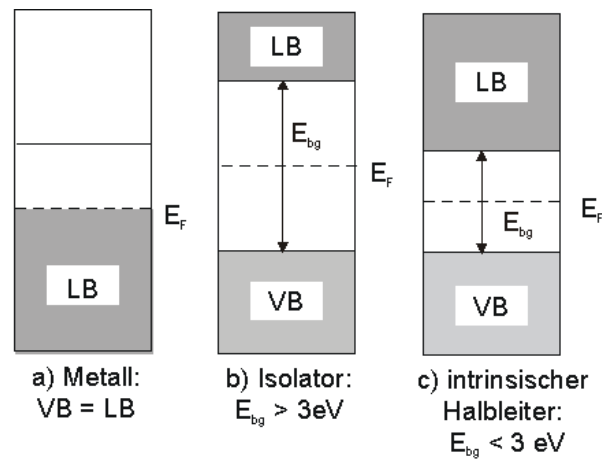


Abbildung 2.1: *Bandstrukturmodelle*

Durch Dotierung mit Fremdatomen ändern sich die Halbleitereigenschaften erheblich, wenn die Konzentration der eingebrachten Fremdstoffe oder Verunreinigungen größer als die Eigenleitungskonzentration ist (Eigenleitungskonzentration  $n_i = n = p$  mit  $n$  und  $p$  als Elektronen- beziehungsweise Löcherkonzentration). Sind Fremdatome mit überzähligen, schwach gebundenen Valenzelektronen eingebaut, dann sind Energiezustände dieser Elektronen dicht unter der Leitungsbandkante angesiedelt (Donatorniveau). Man bezeichnet diesen Typ von Halbleiter als n-Halbleiter (Abbildung 2.2a). Bei Dotierung mit Atomen geringerer Valenzelektronenanzahl liegen die energetischen Zustände dicht an der Valenzbandkante (Akzeptorniveau). Da hier die Leitfähigkeit durch die Defektelektronen (Löcher  $h^+$ ) verursacht wird, bezeichnet man diese Art als p-Halbleiter (Abbildung 2.2b) [35].

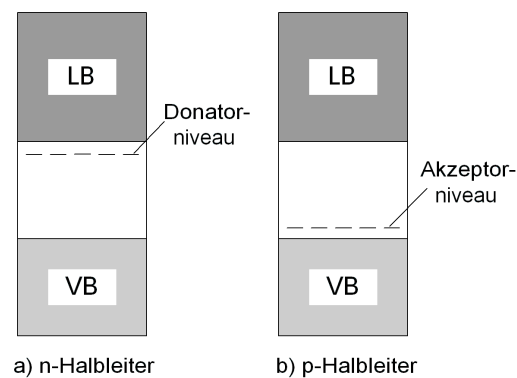


Abbildung 2.2: *Halbleitertypen*

<sup>2</sup>Dargestellt sind stark vereinfachte Bandstrukturdiagramme

### 2.1.2 Elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern

#### Definitionen und Begriffe

##### *Flächenwiderstand und spezifischer Widerstand*

Der elektrische Widerstand dünner Schichten wird üblicherweise als Flächenwiderstand  $R_{\square}$  angegeben. Für den ohmschen Widerstand eines Films ergibt sich im Idealfall, dass die Schicht in der Dicke und Ausdehnung homogen ist:

$$R_{\square} = \frac{\rho l}{bd} \quad (2.1)$$

Dabei sind  $l$  die Länge,  $b$  die Breite und  $d$  die Dicke des stromdurchflossenen Films. Für den Spezialfall eines quadratischen Abschnitts ( $l = b$ ) gilt:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (2.2)$$

Der Widerstand  $R_{\square}$  hängt also nur noch von der Schichtdicke und dem spezifischen Widerstand  $\rho$  ab. Der spezifische Widerstand  $\rho$  ist eine von der Geometrie unabhängige Materialkonstante und wird üblicherweise in der Einheit  $\Omega\text{cm}$  angegeben. Eine Übertragung des Wertes für den spezifischen Widerstand von dicken auf dünne Schichten ( $d < 200 \text{ nm}$ ) ist jedoch auch bei gleichen Herstellungsparametern nicht ohne weiteres möglich. Die elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten wird im Allgemeinen durch Morphologieeffekte, eingeschränkte Kristallisationsfähigkeit sowie erhöhte Elektronenstreuung an der Oberfläche herabgesetzt. Da die Homogenität bei dünnen Schichten in der Regel nicht gegeben ist, ist für den Anwender eher die Angabe des Flächenwiderstandes  $R_{\square}$  interessant. Jedoch ist die Angabe des spezifischen Widerstandes beziehungsweise des reziproken Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , geeigneter zur Darstellung der elektrischen Phänomene [1, 36, 37].

Die weitere Verwendung dieser Größe wird durch Erweiterung der *Matthiessen-Regel* um den Term  $\rho_F$  möglich. Die *Matthiessen-Regel* beschreibt die unabhängige und additive Zusammensetzung des spezifischen Widerstandes  $\rho$ :

$$\rho = \rho_{th} + \rho_v + \rho_D + \rho_F \quad (2.3)$$

Dabei sind:  $\rho_{th}$  der thermische Anteil durch Phononenstreuung,  $\rho_v$  der Anteil durch Verunreinigungen,  $\rho_D$  der Beitrag durch Defekte, z. B. Korngrenzen. Der spezifische Widerstandsanteil  $\rho_F$  stellt den Anteil dar, der die Ausbreitungsrichtung der Elektronen durch die Oberfläche der dünnen Filme einschränkt [38].

##### *Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität*

In der klassischen Drude-Theorie werden zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  die Ladungsträgerdichte  $n$  und die Ladungsträgermobilität  $u$  eingeführt. Für Halbleiter mit Löchern und Elektronen als Ladungsträgern gilt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e_0(u_n n + u_p p) \quad (2.4)$$

Dabei ist  $e_0$  die Elementarladung;  $n$  und  $p$  sind die Ladungsträgerdichten, die in  $\text{cm}^{-3}$  angegeben werden, und  $u_n$  sowie  $u_p$  Ladungsträgermobilitäten (Einheit:  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ). Für dotierte Halbleiter dominiert jeweils abhängig von der Art der Dotierung ein Term der obigen Gleichung [34].

#### *Elektronenstreuung an der Schichtoberfläche*

Mit abnehmender Schichtdicke nimmt der Einfluss der Schichtoberfläche auf die elektrische Leitfähigkeit stark zu, wenn die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen erreicht wird. Dies ist mitunter auch ein Grund für die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei Schichtdicken  $d < 200$  nm (gilt für dichte Filme). Weitere Einflussgrößen auf die elektrische Leitfähigkeit sind die Topographie des Substrats sowie die Oberflächenrauigkeit der Schicht [1].

#### *Elektronenstreuung an Korngrenzen*

Elektronenstreuung an Korngrenzen gewinnt an Bedeutung, wenn die Kristallitgröße in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegt. Bei geringen Dotierungskonzentrationen ist dieser Term dominierend für den spezifischen Widerstand [39, 40].

#### *Streuung an ionisierten Störstellen*

Bloch'sche Elektronenwellen erfahren an den ionisierten Störstellen im Wirtsgitter (hier:  $\text{Sn}^{4+}$ ) eine starke Streuung. Das heißt, dass die zur Dotierung zugesetzten Ionen nicht nur als Dotanden, sondern auch als Störstellen im Gitter wirken. Mit zunehmender Dotierungskonzentration nimmt auch der Einfluss auf die Ladungsträgermobilität zu, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt. Daher wird verständlich, dass die Leitfähigkeit der dotierten Schichten ein Minimum durchläuft [39, 41].

#### *Plasmakante*

Der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und optischen Eigenschaften der Beschichtung (Transparenz im VIS-Bereich des Spektrums und IR-Reflexion) äußert sich im Auftreten der so genannten Plasmakante. Nach der Drude-Theorie können freie Elektronen im Kollektiv (das heißt, wie im Plasma) mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten. Unterhalb einer Grenzfrequenz  $\omega_p$ , der so genannten Plasmafrequenz, können die elektromagnetischen Wellen nicht in das Plasma eindringen und werden reflektiert, und zum anderen Teil innerhalb der so genannten Skin-Tiefe absorbiert (die Skin-Tiefe ist von der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$ ); oberhalb von  $\omega_p$  wird das Plasma transparent für elektromagnetische Strahlung. Auf Grund der hohen Leitfähigkeit der Beschichtung kann elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im IR-Bereich nicht in diese eindringen und wird auch nicht von der Schicht absorbiert, sondern reflektiert. Die Wellenlänge  $\lambda_p$  kennzeichnet den Beginn des Mitschwingens des Elektronenkollektivs im Takt der auftreffenden elektromagnetischen Strahlung und lässt sich schreiben als:



$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{e_0} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 m_{eff}}{n}} \quad (2.5)$$

wobei  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $e_0$  die Elementarladung,  $\varepsilon_0$  die absolute Dielektrizitätskonstante,  $m_{eff}$  die effektive Elektronenmasse und  $n$  die Ladungsträgerkonzentration angeben [34, 42].

### *Transparente, elektrisch leitfähige Schichten*

In der Literatur werden verschiedene Halbleitermaterialien beschrieben, die als transparente, elektrisch leitfähige Schichten (TCO = transparent conducting oxide) auf Flachglas verwendet werden. Darunter werden am häufigsten Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ), Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) sowie Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) genannt. Um die Leitfähigkeit dieser Halbleitermaterialien zu erhöhen, ist es erforderlich, diese Materialien durch das gezielte Einbringen von Fremdstoffen zu dotieren. Dabei finden zur Dotierung von  $\text{SnO}_2$  Antimon (ATO) und Fluor (FTO) am häufigsten Anwendung. In neueren Arbeiten wird auch über die Dotierung mit anderen fünfwertigen Ionen berichtet [43].  $\text{In}_2\text{O}_3$  wird mit Zinn dotiert (ITO = indium-tin-oxide) und für  $\text{ZnO}$  werden Aluminium (AZO), Gallium, Indium oder Bor als Dotanden eingesetzt [3, 44].

TCOs werden hauptsächlich eingesetzt als:

- Transparente Elektroden für Flüssigkristallanzeigen (LC-Displays)
- Berührungsschalter an Computerbildschirmen (Touch-Screen)
- Frontelektroden für Solarzellen und elektrochrome Scheiben (Smart windows)
- Elektrisch beheizbare Scheiben für Autos und Flugzeuge
- Transparente Wärmereflektoren und Hochfrequenzabschirmungen
- Optische Filter
- Gassensoren

TCOs werden durch PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition), Sprühyrolyse oder durch nasschemische Verfahren (Sol-Gel, Metallorganische Deposition) hergestellt.

### **2.1.3 Fermi-Energie und elektrochemisches Potential, Energieskalen**

Als Fermi-Energie  $E_F$  bezeichnet man die Energie des höchsten besetzten Zustands bei  $T = 0$  K. Das heißt, in einer ersten Näherung, dass alle Zustände unterhalb des Fermi-niveaus von Elektronen besetzt sind, und alle Zustände oberhalb des Fermi-niveaus unbesetzt von Elektronen sind. Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion  $f(E)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines Energiezustandes mit Elektronen genauer:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_b T}\right)} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $k_b$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur in K. Für den Fall der Nichtentartung ( $E - E_F \gg k_b T$ ) geht die Fermi-Dirac-Funktion in die Boltzmann-Verteilung über [34]:

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_b T}\right) \quad (2.7)$$

Aus chemischer Sicht ist die Fermi-Energie das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}$  der Elektronen im Festkörper.<sup>3</sup>

$$E_F = \tilde{\mu} \quad (2.8)$$

Dabei ist das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}$  im Allgemeinen definiert als die Summe aus chemischem Potential  $\mu$  und der potentiellen Energie der geladenen Spezies:

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\varphi \quad (2.9)$$

wobei  $F$  die Faraday-Konstante ist und  $z$  die Ladung ist.

Für die Elektronen mit  $z = -1$  gilt folglich:

$$E_F = \mu - F\varphi \quad (2.10)$$

Im Gleichgewicht gilt: alle elektrisch leitfähigen Materialien, die miteinander im Kontakt stehen, besitzen das gleiche elektrochemische Potential der Elektronen und somit die gleiche Fermi-Energie [46].

Elektrochemische Potentiale beziehungsweise Redoxpotentiale beziehen sich in der Regel nicht auf das in der Festkörperphysik übliche Vakuumniveau  $E_{vak}$ , sondern werden typischerweise in Bezug auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE = standard hydrogen electrode) angegeben. Das Potential der SHE entspricht ungefähr einem Wert  $E_{ref} = -4,5$  eV bezogen auf das Vakuumniveau  $E_{vak}$ .<sup>4</sup> Außerdem muss bedacht werden, dass die Energieskala der Festkörperphysik das umgekehrte Vorzeichen im Gegensatz zur Elektrochemie besitzt. Zur Erläuterung: Das Wasserstoff-Potential  $H_2/H^+$  hat bei pH 0 den Wert  $\varphi = 0$  V, bei pH 7 beträgt es  $\varphi = -0,42$  V. Diesem Wert entspricht  $E \approx -4,08$  eV auf der in der Festkörperphysik üblichen Skala. Eine Änderung des pH-Wert des Elektrolyten hat ebenfalls einen Einfluss auf die Lage der Bandkanten. Diese verschieben sich um  $-59$  mV pro pH-Einheit [46, 48].

<sup>3</sup>elektrochemisches Potential  $\equiv$  potentielle Energie [45]

<sup>4</sup>Herleitung: siehe [47]

### 2.1.4 Das Redoxpotential

Ein Redoxelektrolyt besteht aus gelösten Bestandteilen einer umladbaren Spezies. Die Elektrodenreaktion lautet dabei im einfachsten Fall ( $A_{ox}$ : oxidiertes Zustand,  $A_{red}$ : reduzierter Zustand):



Die oxidierte und reduzierte Form dieser Spezies stehen dabei im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Spezies  $A$  liegen im Elektrolyten in solvatisierter Form vor, das heißt, sie sind von einer Hülle aus Lösungsmitteldipolen umgeben. Auf Grund der unterschiedlich ausgebildeten Solvathüllen um ein oxidiertes beziehungsweise reduziertes Ion verschieben sich die Energieniveaus wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Darüber hinaus führen thermische Fluktuationen der Solvathülle zu einer energetischen Verbreiterung der einzelnen Energieniveaus. Diese thermischen Verteilungsfunktionen  $W_{ox}$  und  $W_{red}$  werden durch Gaußverteilungen beschrieben:

$$W_{ox} = (4\pi k_b T \lambda_{ox})^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{RS} + \lambda_{ox})^2}{4\pi k_b T \lambda_{ox}}\right) \quad (2.12)$$

$$W_{red} = (4\pi k_b T \lambda_{red})^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{RS} - \lambda_{red})^2}{4\pi k_b T \lambda_{red}}\right) \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnen  $E_{ox}$  und  $E_{red}$  die Maxima der Verteilungsfunktionen  $W_{ox}$  und  $W_{red}$ ,  $\lambda_{ox}$  und  $\lambda_{red}$  sind die so genannten Reorganisationsenergien. Das Standardredoxpotential  $E_{RS}$  des Elektrolyten liegt im Schnittpunkt der Zustandsdichten  $D(E)_{ox} = c_{ox}W_{ox}$  und  $D(E)_{red} = c_{red}W_{red}$  zwischen den gefüllten Zuständen der reduzierten und den unbesetzten Zuständen der oxidierten Spezies ( $c_{ox}$  und  $c_{red}$  sind die Konzentrationen der oxidierten beziehungsweise reduzierten Komponente). Die Reorganisationsenergien  $\lambda_{ox}$  und  $\lambda_{red}$  ergeben sich aus dem Abstand  $E_{ox}$  und  $E_{red}$  vom Standardpotential.

Das Redoxpotential stellt ein elektrochemisches Potential dar, dessen Wert auf einer absoluten Energieskala angegeben werden kann. Zur Messung muß auf eine geeignete Referenzelektrode Bezug genommen werden, deren Potential gegen die Vakuumenergie bekannt ist. Referenzelektroden sind z.B. die Normalwasserstoffelektrode (NHE) oder die Standardkalomelektrode (SCE). Das Redoxpotential  $E_{RS}$  ist das chemische Äquivalent zur Fermi-Energie  $E_F$  [48].

### 2.1.5 Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche

Wenn eine Halbleiteroberfläche mit einem Elektrolyten in Kontakt gebracht wird, dann bildet sich durch den wechselseitigen Austausch von Ladungsträgern ein thermodynamisches Gleichgewicht aus. Dabei stellt sich das Fermi-niveau des Halbleiters auf das Redoxpotential des Elektrolyten ein. Da die Leitfähigkeit von Halbleitern auch im Fall der Dotierung unter der Leitfähigkeit des Elektrolyten liegt, erfolgt der Potentialabfall dabei

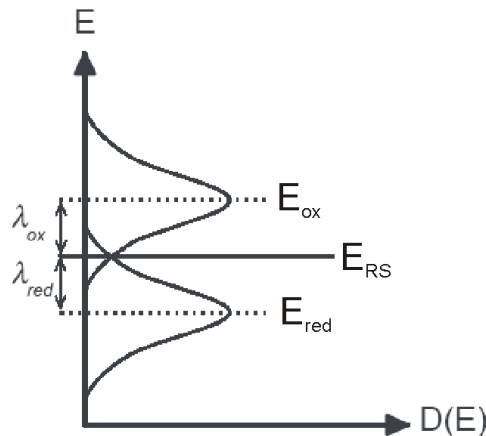


Abbildung 2.3: Verteilungsfunktion der Energierterme der Elektronen im Redox-elektrolyten für den Fall  $c_{ox}=c_{red}$

hauptsächlich im Halbleiter und nur zu einem geringen Anteil im Elektrolyten. Durch den Austausch von Ladungsträgern entsteht eine Raumladungszone und somit ein elektrisches Feld an der Grenzfläche (Abbildung 2.4) [46, 49].

Der Übergang der Elektronen erfolgt dabei vom System höherer Energie zum System niedriger Energie. Man kann dabei drei Fälle unterscheiden ( $E_{RS}$ : Energie des Redoxsystems im Elektrolyten):

1.  $E_F = E_{RS}$ : kein Elektronentransfer
2.  $E_F > E_{RS}$ : Elektronentransfer vom Halbleiter in den Elektrolyten (im n-dotierten Halbleiter führt dies zu einer positivem Raumladungszone und daraus resultiert eine Bandverbiegung nach oben)
3.  $E_F < E_{RS}$ : Elektronentransfer vom Elektrolyten in den Halbleiter (n-Halbleiter: negative Raumladungszone  $\Rightarrow$  Bandverbiegung nach unten)

### 2.1.5.1 Halbleiterelektrode bei Bestrahlung

Wenn ein Photon der Energie  $E_{ph} \geq E_{bg}$  auf einen Halbleiter trifft, dann geht ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband über und es entsteht ein Elektronen-Loch-Paar ( $e^- + h^+$ ). Dabei hat das angeregte Elektron im Valenzband eine Lochstelle  $h^+$  hinterlassen. Nach Anregung relaxieren die photogenerierten Ladungsträger sehr schnell ( $t < 10^{-12}$  s) zu den Bandkanten. Die Elektron-Loch-Paare können nun rekombinieren oder an der Oberfläche des Halbleiters Redoxprozesse auslösen.

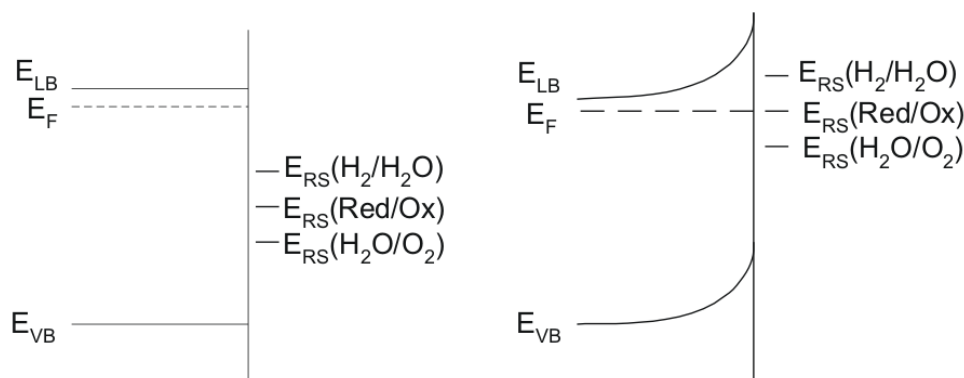


Abbildung 2.4: Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt, gezeigt am n-Halbleiter

Durch die Bestrahlung des Halbleiters mit Licht wird das Gleichgewicht gestört und es erfolgt die Aufspaltung des Fermi-niveaus in Quasi-Fermi-niveaus für die Majoritätsladungsträger ( $E'_{F,n}$ ) und Minoritätsladungsträger ( $E'_{F,p}$ ). Das Fermi-niveau der Majoritätsladungsträger bleibt dabei nahezu unverändert gegenüber der Fermienergie  $E_F$ .<sup>5</sup> Durch Bestrahlung wird nun die Zahl der Minoritätsladungsträger stark erhöht, so dass das Quasi-Fermi-niveau  $E'_{F,p}$  sich in Richtung des Valenzbandes bewegt (Abbildung 2.5). Aufgrund der ausgebildeten Raumladungszone driften die Elektronen in das Innere des Festkörpers, während die Löcher zum Elektrolyt-Kontakt driften. Anschließend erfolgt ein Ladungstransfer zum Redoxsystem in der Lösung. Am n-Halbleiter wird dabei eine Komponente des Elektrolyten durch Reaktion mit den Löchern  $h^+$  oxidiert. Die Gegenladungen wandern durch das elektrische Feld in das Innere der Elektrode. Die durch die Gleichgewichtseinstellung mit dem Elektrolyten entstandene Bandverbiegung wird dabei vermindert und eine Photospannung aufgebaut [46, 48, 50].

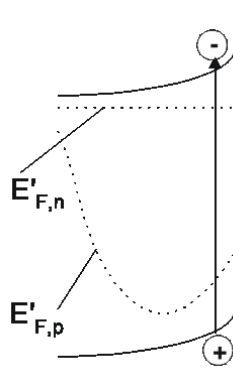


Abbildung 2.5: Halbleiter bei Belichtung

<sup>5</sup>im Fall des n-Halbleiters: Elektronen

### 2.1.5.2 Halbleiterelektrode bei Stromfluss

Durch Anlegen einer Spannung über eine potentiostatische Schaltung wird die Potentialdifferenz  $\varphi$  zwischen dem Inneren des Festkörpers und dem Elektrolyten gegenüber der Potentialdifferenz  $\varphi_0$  im Gleichgewicht verändert. Diese Potentialdifferenz wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet:

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (2.14)$$

Der Potentialabfall erstreckt sich dabei, ebenfalls aufgrund der Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Halbleiter und Elektrolyt, fast ausschließlich über die Randschicht der Elektrode. Eine Verschiebung der Potentiale an der Elektrodenoberfläche tritt daher praktisch nicht auf. Allerdings verschiebt sich die Fermi-Energie um den Betrag  $|e_0\eta|$  gegenüber dem Redoxpotential  $E_{F,RS}$  des Elektrolyten. In der Abbildung 2.6 ist dieses Verhalten für das Anlegen einer anodischen Überspannung gezeigt [49, 51].

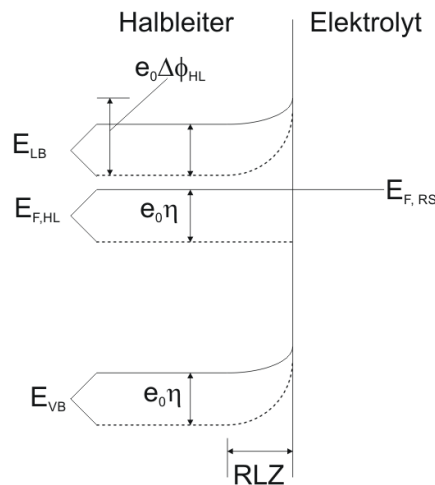


Abbildung 2.6: Halbleiterelektrode bei angelegter Überspannung

*Einfluss der Überspannung auf die Teilstromdichten:*

Den Elektronendurchtritt vom Elektrolyten in die Elektrode bezeichnet man als anodische Teilstromdichte  $j^+$ , den Elektronenübergang von der Elektrode in den Elektrolyten als kathodische Teilstromdichte  $j^-$ . Die Gesamtstromdichte setzt sich aus den anodischen und kathodischen Teilströmen des Valenz- und Leitungsbandes zusammen:

$$j(\eta) = j_+^{VB} - j_-^{VB} + j_+^{LB} - j_-^{LB} \quad (2.15)$$

Durch das Anlegen einer anodischen Spannung an die n-Halbleiterelektrode wird die Besetzungsdichte des Valenzbandes mit Löchern  $h^+$  erhöht, das heißt, dass  $j_+^{VB}$  verstärkt wird. Somit gilt auch folgender Zusammenhang:

$$j_+^{VB} = j_0^{VB} \exp \frac{e_0 \eta}{k_b T} \quad (2.16)$$

$j_0^{VB}$  ist die Teilstromdichte im Gleichgewicht. Die Teilstromdichte  $j_+^{LB}$  wird durch anodische Polarisation demnach nicht beeinflusst. Bei Polarisation der Halbleiterelektrode ohne Belichtung fließt bereits ein sehr geringer anodischer Strom (der Ladungsaustausch läuft bei anodischer Polarisation hauptsächlich über das Valenzband). Durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlängen steigt die Stromstärke durch die Anregung der Elektronen-Loch-Paare und die damit verbundene Erhöhung der Defektelektronenanzahl jedoch um ein Vielfaches [46, 49].

### 2.1.6 Isotyper Halbleiter-Heteroübergang

Ein isotyper Heteroübergang bildet sich an der Kontaktstelle zwischen zwei Materialien gleichartigen Ladungstyps aus. Die Änderung der Ladungsträgerdichte führt dabei zur Ausbildung einer Raumladungszone (RLZ). Im Fall des SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositsystems stehen zwei n-Halbleiter miteinander im Kontakt, daher wird im Folgenden der nn-Heteroübergang genauer beschrieben. Ein besonderes Merkmal von Heteroübergängen ist das Auftreten von Banddiskontinuitäten. In der Abbildung 2.7a sind die beiden n-Halbleiter vor dem Kontakt gezeigt. Die Materialien haben unterschiedliche Bandlückenenergien  $E_{bg}$ , Austrittsarbeiten  $\phi = E_{vak} - E_F$  und Elektronenaffinitäten  $\chi = E_{vak} - E_{LB}$ . Die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  variiert ebenfalls. Der gemeinsame Bezugspunkt der verschiedenen Energien ist das Vakuumniveau  $E_{vak}$ .

Nachdem die beiden n-Halbleiter miteinander in Kontakt gebracht worden sind, findet solange ein Ladungsaustausch statt, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht, das heißt, ein gemeinsames Fermi-niveau  $E_F$ , eingestellt hat (Abb. 2.7b). Die Vakuumenergie  $E_{vak}$  verläuft parallel zu den Bandkanten  $E_{VB}$  und  $E_{LB}$ , weist aber im Gegensatz zu diesen keine Diskontinuität auf. Die Energiedifferenzen zwischen Leitungs- und Valenzband werden folgendermaßen bestimmt [52]:

$$\Delta E_{LB} = \chi_1 - \chi_2 \quad (2.17)$$

$$\Delta E_{VB} = \chi_1 - \chi_2 + E_{bg1} - E_{bg2} \quad (2.18)$$

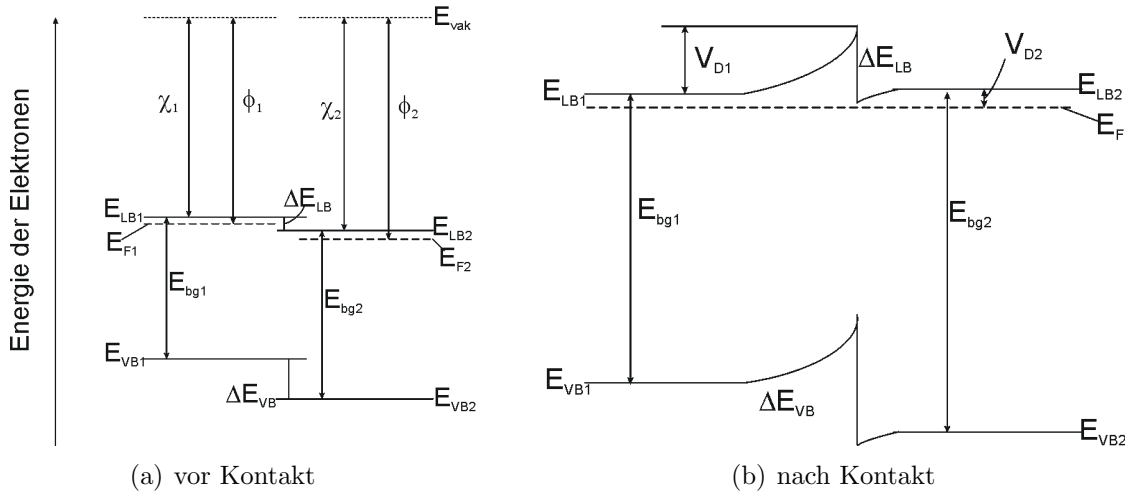
Am isotypen nn-Heteroübergang fällt die Diffusionsspannung  $V_D$  (englisch: built-in voltage) ab, dabei fallen auch die Potentiale  $V_{D1}$  und  $V_{D2}$  im jeweiligen Halbleiter HL1 oder HL2 ab:<sup>6</sup>

$$V_D = V_{D1} + V_{D2} \quad (2.19)$$

---

<sup>6</sup>Dieses Modell berücksichtigt keine Grenzflächeneffekte

---

Abbildung 2.7: Isotyper *nn*-Heteroübergang

### Heteroübergang unter Spannung

Liegt am isotypen Halbleiter-Heteroübergang eine externe Spannung  $V$  an, dann teilt sich die Spannung in die Anteile  $V_{HL1}$  und  $V_{HL2}$  auf. Dabei werden die Barrierehöhen um  $V_{D1} - V_{HL1}$  und  $V_{D2} - V_{HL2}$  vermindert. Der Leitfähigkeitsmechanismus wird hierbei durch thermoionische Emission bestimmt. Daraus ergibt sich folgende Strom-Spannungs-Charakteristik [35, 53]:

$$I = I_0 \left(1 - \frac{V}{V_D}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_b T}\right) - 1\right] \quad (2.20)$$

dabei gilt für  $I_0$  mit  $A^*$  als effektive Richardson-Konstante:

$$I_0 = \frac{qA^*TV_D}{k_b} \exp\left(-\frac{qV_D}{k_b T}\right) \quad (2.21)$$

Zu beachten ist dabei die Temperaturabhängigkeit von  $I_0$ . Allerdings stellt die oben genannte Gleichung für die Strom-Spannungs-Charakteristik nur eine grobe Näherung dar, da zum Beispiel Tunnelströme und Grenzflächenzustände vernachlässigt werden [53].

### 2.1.7 Photoelektrochemische Energieumwandlung

Um photokatalytische Prozesse zu ermöglichen, ist die Umwandlung der eingestrahnten Lichtquanten im Halbleiter in chemische Energieträger erforderlich. Dabei läuft die photoelektrochemische Energieumwandlung in drei Stufen ab:

- Durch Absorption der eingestrahnten Photonen vom photokatalytisch aktiven Halbleitermaterial gehen Elektronen  $e^-$  aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand ausreichender Lebensdauer über.



- Im Halbleiter findet eine Ladungstrennung statt und das in das Leitungsband angeregte Elektron  $e^-$  wird im elektrischen Feld vom positiv geladenen Defektelektron  $h^+$  getrennt. Das Defektelektron im Valenzband stellt ebenso wie das Elektron eine frei bewegliche Ladung dar.
- Die so gespeicherte Anregungsenergie steht nun an der Halbleiteroberfläche für Redoxreaktion mit dem Elektrolyten zur Verfügung. Dabei führt das Elektron eine Reduktion und das Defektelektron eine Oxidation der im Elektrolyten vorhandenen Schadstoffmoleküle durch.

Ist die Energie des absorbierten Photons größer als die Bandlückenenergie  $E_{bg}$ , so wird nur die der Bandlücke entsprechende Energie gespeichert. Die Restenergie wird in Form von Wärme freigesetzt. Um eine möglichst hohe photokatalytische Wirksamkeit zu erzielen, muss daher ein Halbleiter mit einer geeigneten Bandlückenenergie gefunden werden. Ist die Bandlücke des Halbleiters zu klein, wird ein großer Teil des eingestrahlten Lichts absorbiert, allerdings wird nur ein kleiner Teil des absorbierten Sonnenlichts als Anregungsenergie gespeichert. Ist sie zu groß, so wird nur das energiereiche, kurzwellige Licht genutzt werden [50, 46].

### 2.1.8 Prinzipien der Photokatalyse

Die Oxidation der meisten Kohlenwasserstoffe durch Sauerstoff läuft in Abwesenheit eines Katalysators unter normalen Bedingungen (Raumtemperatur) nur sehr langsam ab, obwohl dies eine exotherme Reaktion ist. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlichen Spinsymmetrie des Sauerstoffs (Grundzustand als Triplett-Sauerstoff) gegenüber der Spinsymmetrie der meisten anderen organischen Moleküle (Singulettzustand) [54, 55]. Daraus folgt, dass einer der beiden beteiligten Reaktionspartner seine Spinsymmetrie für die Durchführung der Reaktion ändern muss. Dieser Vorgang erfordert eine erhebliche Aktivierungsenergie, die jedoch durch den Einsatz eines Katalysators abgesenkt werden kann, was die Spinumwandlung erleichtert. Ein Photokatalysator stellt die erforderliche Aktivierungsenergie bereit, indem die Photonenenergie in starke Oxidations- beziehungsweise Reduktionsäquivalente umgewandelt wird. Die hier vorgestellten Betrachtungen gelten zunächst nur für den Titandioxid-Photokatalysator (Isolator!).

Ein heterogenes photokatalytisches System besteht aus einer als Photokatalysator wirkenden Festkörperhalbleiter-elektrode, die mit dem Reaktionsmedium (Flüssig- oder Gasphase) in Kontakt steht. In der Abbildung 2.8 sind schematisch die bei der Photokatalyse ablaufenden Reaktionen vereinfacht an einem Anataspartikel dargestellt [56] (Die Pfeile deuten dabei die Reaktion an „chemische Reaktionspfeile“; keine Angabe der Redoxpotentiale).

Durch die Bestrahlung des Halbleiters mit Photonen geeigneter Wellenlängen ( $E_{ph} > E_{bg}$ ) werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, und im Valenzband bleiben Defektelektronen zurück. Nach dem Transfer der photogenerierten Ladungsträger zur Oberfläche des Halbleiters finden dort Reaktionen der Ladungsträger mit geeigneten

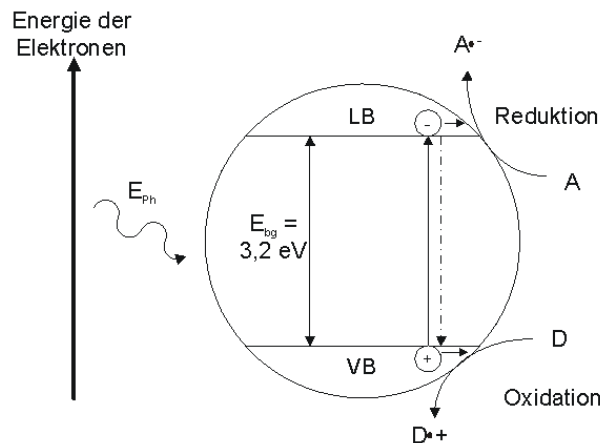


Abbildung 2.8: Reaktionsschema der Photokatalyse an einem Anataspartikel

an der Oberfläche adsorbierten Molekülen aus dem Elektrolyten statt. Damit die Redoxreaktionen stattfinden können, muß allerdings folgende thermodynamische Voraussetzung erfüllt sein: Die Redoxpotentiale der Akzeptor- (A) und Donatormoleküle (D) müssen innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen, da bei der Photokatalyse nicht-resonante Übergänge der Elektronen in ein Reduktionsniveau beziehungsweise der Defektelektronen in ein Oxidationsniveau stattfinden. Resonanzionisation ist verboten, da im Halbleiter keine erlaubten Zustände gegenüberstehen.

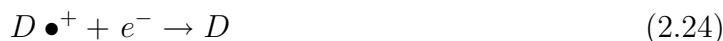
Die Löcher  $h^+$  aus dem Valenzband oxidieren die Donatormoleküle im Elektrolyten:



Die photogenerierten Elektronen im Leitungsband werden auf die Akzeptormoleküle übertragen (Reduktionsprozess):



Unter photostationären Verhältnissen (Bestrahlung des Halbleiters mit konstanter Intensität) müssen zur Gewährleistung der Ladungsträgerneutralität die Redoxreaktionen mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. Läuft einer der beiden Ladungstransferprozesse gehemmt ab, so wird automatisch auch die Geschwindigkeit des anderen Prozesses verlangsamt. Zum Ausgleich nimmt die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktion, die Elektronen-Loch-Rekombination, zu. Dies hat eine geringere photokatalytische Effektivität zur Folge, da dann weniger Ladungsträger vorhanden sind. Eine weitere Beeinträchtigung der photokatalytischen Effektivität besteht im Auftreten einer sogenannten Kurzschlussreaktion. Eine Kurzschlussreaktion liegt vor, wenn das organische Radikalkation  $D \bullet^+$  mit einem Elektron des Leitungsbandes reagiert und dann zum Ausgangsmolekül zurück gebildet wird:



oder wenn das Radikalanion  $A \bullet^-$  mit einem Defektelektron aus dem Valenzband reagiert:



Durch die energetische Lage der Valenz- und Leitungsbandkanten wird festgelegt, ob bei einem vorgegebenen Redoxsystem ein Transfer der photogenerierten Ladungsträger thermodynamisch möglich ist. Halbleitende Metalloxide zeichnen sich dadurch aus, dass deren photogenerierte Löcher ein sehr hohes Oxidationspotential aufweisen. Deshalb ist die Oxidation von Wasser durch Reaktion mit den Defektelektronen  $h^+$  unter Bildung stark oxidierend wirkender und sehr reaktiver  $\text{OH}\bullet$ -Radikale energetisch möglich. Die  $\text{OH}\bullet$ -Radikale sind für die photokatalytische Abwasserreinigung besonders wichtig, da sie in der Lage sind, nahezu alle organischen Moleküle, zum Beispiel Alkane, Alkene, Carbonsäuren, Phenole oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, photokatalytisch zu oxidieren [56, 5, 6, 7, 48].

Übersichts- und Reviewartikel zu Mechanismen und Reaktionen bei der heterogenen Photokatalyse an Titandioxid sind unter anderem verfasst worden von *Benedix et al.* [57], *Fox und Dulay* [5], *Fujishima et al.* [7], *Linsebigler et al.* [6] und *Ollis* [58].

Zur Spaltung von Wasser müssen beispielsweise folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Leitungsbandkante  $E_{LB}$  muß sich oberhalb des Wasserstoffpotentials  $\text{H}_2/\text{H}^+$  befinden.
- Die Valenzbandkante  $E_{VB}$  muß unterhalb des Sauerstoffpotentials  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  liegen.

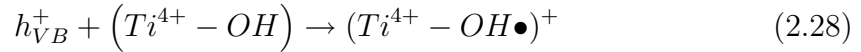
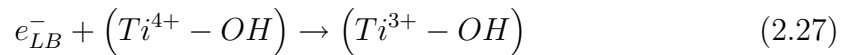
Diese photolytische Wasserspaltung an Titandioxid ist erstmals 1972 von *Fujishima und Honda* beschrieben worden. Diese Arbeiten waren der wesentliche Ausgangspunkt zur Untersuchung photokatalytischer Effekte an Halbleitern [59].

In vielen Fällen erfolgt bei der Photokatalyse eine vollständige Mineralisierung der organischen Moleküle. Das bedeutet, dass die organischen Moleküle bis hin zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Endprodukte der Reaktion umgesetzt werden. Die ablaufenden Prozesse werden in der nachfolgenden Aufzählung zusammenfassend dargestellt [60]:

- Bildung der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare durch Photonenabsorption (Zeitskala: sehr schnell  $\approx 10^{-15}$  s):

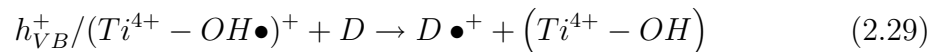


- Wanderung der Ladungsträger an die hydratisierte  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche (Elektronen:  $\approx 10^{-10}$  s (schnell) und Löcher:  $\approx 10^{-8}$  s):

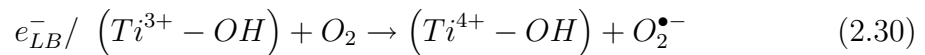


Rekombinationsprozesse laufen innerhalb von  $10^{-7}$  s bis  $10^{-8}$  s ab.

- Die Löcher weisen ein sehr starkes Oxidationspotential auf ( $\approx + 2,6$  eV vs. SHE); die Oxidationsreaktion läuft innerhalb von  $10^{-7}$  s (langsam) ab.



- Entsprechend ihrem Reduktionspotential von  $\approx - 0,6$  eV (gegen SHE) werden die Elektronen den im Elektrolyten vorhandenen Sauerstoff ( $\varphi_0 = - 0,3$  eV gegen SHE) reduzieren. Dieser Prozess läuft mit  $10^{-3}$  s sehr langsam ab.



### 2.1.9 Kinetik photokatalytischer Reaktionen

Folgende Vorgänge beim Ablauf photokatalytischer Reaktionen müssen betrachtet werden:

1. Diffusion der Moleküle zur Oberfläche des Katalysators
2. Adsorption der Moleküle (Edukte) an der Oberfläche des Katalysators
3. Photokatalytisch induzierte Redoxreaktion auf der Katalysatoroberfläche
4. Desorption der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche
5. Diffusion der desorbierten Produkte in den angrenzenden Elektrolyten

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Ablauf der langsamsten Teilreaktion einer Gesamtreaktion bestimmt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in diesem Fall die photokatalytisch induzierte Redoxreaktion. Dabei läuft die Übertragung der Leitungsbandelektronen auf den Sauerstoff (Reduktion) langsamer als die Übertragung der Defektelektronen des Valenzbandes auf die an der Oberfläche adsorbierten Schadstoffmoleküle (Oxidation). Transportvorgänge (Reaktionen 1 und 5, Diffusion) können in der Regel bei der kinetischen Betrachtung der photokatalytischen Reaktionen vernachlässigt werden, da Diffusionsprozesse im Allgemeinen um einige Größenordnungen schneller als Oberflächenreaktionen ablaufen. Des Weiteren verlaufen auch die Adsorptions- und Desorptionsprozesse (Reaktionen 2 und 4) bei heterogenen katalytischen Prozessen meist schneller als die photokatalytische Schadstoffmineralisierung an der Katalysatoroberfläche [5].

Empirische Untersuchungen [5, 61] haben ergeben, dass die Kinetik der Mineralisierung an Titandioxid durch einen modifizierten *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* beschrieben werden kann. Die Modifikation zum *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* besteht darin, dass die Adsorption beider Reaktionspartner an der Oberfläche des Katalysators erforderlich ist. Für die Gültigkeit der Adsorption nach *Langmuir-Hinshelwood* müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein:

- die Oberflächengruppen sind energetisch gleichwertig und besitzen die gleiche Zugänglichkeit,
- Wechselwirkungen zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen finden nicht statt,
- bei der Ausbildung einer Monoschicht liegt eine maximale Adsorption an der Katalysatoroberfläche vor,
- es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption.

Es gilt folgende proportionale Beziehung zwischen der Oberflächenbedeckung  $\Theta$  und der Anfangskonzentration  $[S_0]$  des Schadstoffmoleküls  $S$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K(S)$ :

$$\Theta = \frac{K(S) \cdot [S_0]}{1 + K(S) \cdot [S_0]} \quad (2.31)$$

Bei der photokatalytischen Mineralisierung an der Oberfläche des Katalysators wird die Kinetik einer monomolekularen Reaktion angenommen. Dafür gilt:

$$r_{LH} = -\frac{d[S_0]}{dt} = k(S) \cdot \Theta = \frac{k(S) \cdot K(S) \cdot [S_0]}{1 + K(S) \cdot [S_0]} \quad (2.32)$$

Dabei ist  $k(S)$  eine Reaktionskonstante, die die Reaktivität des Katalysators mit der jeweiligen organischen Substanz beschreibt. Des Weiteren ist die Reaktionskonstante  $k(S)$  eine Funktion der einfallenden Lichtmenge und der auf der Oberfläche des Katalysators adsorbierten Menge an Sauerstoff. Wenn ein geringer Bedeckungsgrad  $\Theta$  vorliegt, also  $K \cdot [S_0] \ll 1$ , und damit die Adsorption vernachlässigbar klein ist, dann verläuft die Reaktion formal nach einer Reaktion erster Ordnung. Bei starker Adsorption des Schadstoffmoleküls  $S$  an der Oberfläche ist  $K \cdot [S_0] \gg 1$  und der Bedeckungsgrad somit  $\Theta \approx 1$ , so dass die Ordnung der Reaktion formal Null ist [62].

## 2.1.10 Modellschadstoffe zur photokatalytischen Mineralisierung

### 2.1.10.1 Farbstoffe

In der Textilindustrie werden große Mengen an Wasser während der Färbe- und Ferti-gungsprozesse verbraucht, die dann als mit Farbstoffen verunreinigte Abwässer anfallen

und aufwendig entfärbt und gereinigt werden müssen. Die Abwässer stellen also nicht nur unter ästhetischen Gesichtspunkten ein Umweltproblem dar, sondern diese Farbstoffe oder deren Vorstufen beziehungsweise Abbauprodukte können außerdem toxisch sein. Die Umweltverschmutzung durch Farbstoffe stellt also ein ökologisches Problem dar, das dadurch gesteigert wird, dass die meisten Farbstoffe durch Standardmethoden nur schwierig abgebaut werden können. Zum Entfernen dieser abbauresistenten Moleküle können traditionelle physikalische Methoden wie die Adsorption an Aktivkohle, Ultrafiltration oder Umkehrosmose eingesetzt werden. Diese zerstören allerdings den Farbstoffkomplex nicht, sondern überführen ihn nur aus dem Wasser in Klärschlamm. Konsequenterweise sind dann noch weitere Methoden zur Behandlung der adsorbierenden Materialien sowie der Feststoffabfälle erforderlich. Eine Möglichkeit zur Behandlung beziehungsweise zur Reinigung der Abwässer ist nun die heterogene Photokatalyse an Titandioxid.

### *Azofarbstoffe*

Da sich mit Azofarbstoffen aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt fast alle Farbnuancen einstellen lassen und der Großteil an Textilfasern mit ihnen einfärbbar ist, stellen die Azofarbstoffe eine bedeutende Farbstoffklasse dar. Über die Hälfte der Weltproduktion an organischen Farbstoffen besteht aus Azofarbstoffen (in 1995 etwa 800.000 t). Ein Problem der Entsorgung von mit Azofarbstoffen verunreinigten Abwässern ist, dass unter anaeroben Bedingungen ein Abbau zu potentiell cancerogenen Aminen stattfinden kann. Azofarbstoffe sind resistent gegen den Abbau unter aeroben Bedingungen und mit biologischen Methoden ebenfalls nicht abbaubar [63].

Azofarbstoffe haben die allgemeine Formel  $R^1-N=N-R^2$ ; dabei können die Reste  $R^1$  und  $R^2$  sowohl identisch als auch verschieden sein. Die Vielzahl der Azofarbstoffe entsteht durch die Einführung von Alkoxy-, Carboxy-, Sulfo-, Nitro-, Alkyl- und Aryl-Gruppen, Halogenen und ähnlichen Substituenten in die Arylazo-Kerne. Der aromatische Kern kann neben Benzol-Derivaten auch aus Naphthalin-, Anthracen- oder heterocyclischen Derivaten bestehen [54, 55].

Als Modellsubstanz aus der Stoffklasse der Azofarbstoffe wird Acid Orange 7 (Strukturformel: Abbildung 2.9) ausgewählt. Acid Orange 7 ist ein synthetischer anionischer, saurer Azofarbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 483 \text{ nm}$ .

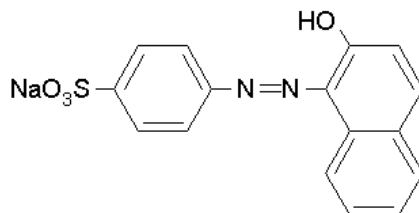


Abbildung 2.9: *Strukturformel von Acid Orange 7*

### *Indigofarbstoffe*

Indigofarbstoffe gehören zu den ältesten bekannten organischen Farbstoffen. Sie sind bereits seit dem Altertum als äußerst lichtechte, blaue Farbstoffe bekannt und werden haupt-

sächlich zum Färben von Stoffen eingesetzt. Einige Derivate finden allerdings auch in der Lebensmittelindustrie Anwendung.

Das Indigoderivat Indigokarmin (Abbildung 2.10) wird als Vertreter aus der Gruppe der Indigofarbstoffe ausgewählt. Bei Indigokarmin (Synonyme: Acid Blue 74, AB74, E 132) handelt es sich um einen synthetisch hergestellten Farbstoff, der vor allem in der Textilindustrie eingesetzt wird. Indigokarmin kann unter Umständen allergieauslösend wirken.

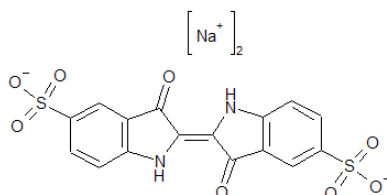


Abbildung 2.10: Strukturformel von Indigokarmin

### 2.1.10.2 Alipathische, halogenierte Monocarbonsäuren

Aus der Gruppe der alipathischen Monocarbonsäuren wird eine halogenierte Carbonsäure, die Dichloressigsäure (DCA), als Modellschadstoff ausgewählt. Bei der DCA handelt es sich um ein biologisch nur schwierig abbaubares und krebserzeugendes Schadstoffmolekül, das in der Umwelt als Stoffwechselprodukt von Tri- und Perchlorethylenrückständen gefunden wird. Durch herkömmliche Abwasserreinigungsmethoden ist DCA aufgrund der hohen Polarität und guten Löslichkeit nur unzureichend aus Abwässern zu entfernen. Aufgrund des geringen Dampfdruckes der DCA kann ein Verlustmechanismus, der nicht auf eine photokatalytische Mineralisierung zurückzuführen ist, praktisch ausgeschlossen werden [64].

Wie in der folgenden Abbildung 2.11 gezeigt wird, erfolgt die photokatalytische Mineralisierung von DCA an einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff bei Belichtung mit Licht der Wellenlängen  $\lambda < 388 \text{ nm}$  vollständig.

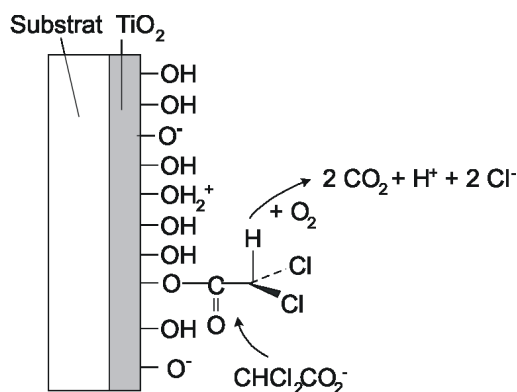
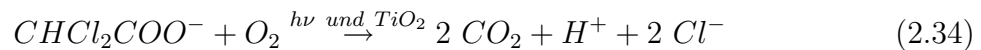


Abbildung 2.11: DCA-Abbaumechanismus an Titandioxid

Der entscheidende Teilprozess ist hierbei die anodische Oxidation des Schadstoffmoleküls durch die Löcher  $h^+$ , welche durch ein sehr starkes Oxidationspotential charakterisiert sind. Der molekulare Sauerstoff dagegen reagiert mit den Leitungsbandelektronen:



Die Gesamtstöchiometrie der DCA-Mineralisierung kann nun folgendermaßen formuliert werden:



### 2.1.11 Struktur und Eigenschaften der Halbleiter

#### 2.1.11.1 Zinndioxid

Zinndioxid tritt in der Natur in Form des Minerals „Cassiterit“ auf und kristallisiert in einer tetragonalen Rutilstruktur.<sup>7</sup>

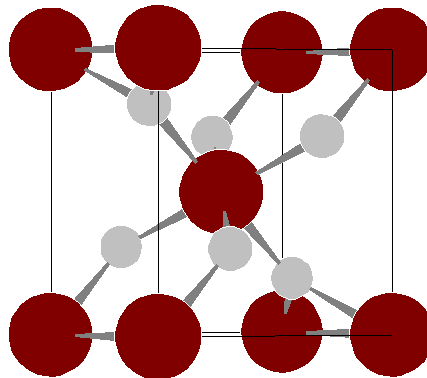


Abbildung 2.12: Kristallstruktur Zinndioxid

In der Elementarzelle sind zwei Zinn- und vier Sauerstoffatome enthalten. Die  $Sn^{4+}$ -Atome sind dabei oktaedrisch von sechs  $O^{2-}$ -Ionen umgeben, das heißt, dass jedes Sauerstoffatom von drei Zinnatomen und jedes Zinnatom von sechs Sauerstoffionen umgeben ist. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle betragen  $a = b = 0,4737$  nm und  $c = 0,3158$  nm. Der Abstand der nächst benachbarten Zinn- und Sauerstoffatome  $d_{Sn-O} = 0,2055$  nm stimmt gut mit der Summe der Ionenradien  $r(Sn^{4+}) + r(O^{2-}) = 0,211$  nm überein [65].

Stöchiometrisch reines Zinndioxid ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von  $E_{bg} = 3,6 - 3,9$  eV (Bulkmaterial). Das Valenzband wird durch Überlappung der vollständig besetzten 2p-Orbitale des Sauerstoffs gebildet. Das Leitungsband wird aus den 5s- und 5p-Orbitalen des Zinns gebildet, allerdings besteht die Unterkante des Leitungsbandes zu 90 % aus den 5s Zinnorbitalen. Die aufgrund der Rutilstruktur zu erwartende Anisotropie der

<sup>7</sup>erstellt mit Powder Cell 2.3



Gitter- und elektronischen Eigenschaften senkrecht und parallel zur c-Achse des Materials ist gering, da sich die effektiven Massen der Leitungselektronen ( $m_{eff\perp} = 0,299 m_e$  und  $m_{eff\parallel} = 0,234 m_e$ ) nur wenig unterscheiden [66].

Wenn bei intrinsischem SnO<sub>2</sub> Abweichungen von der Stöchiometrie  $Sn_{1-x}^{4+}Sn_x^{2+}O_{2-2x}^{2-}$  durch die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen ( $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) auftreten, dann sind die dadurch gebildeten überschüssigen Elektronen für die Erhöhung der Leitfähigkeit verantwortlich. Die Zahl der Sauerstoff-Fehlstellen und somit die elektrische Leitfähigkeit des Zinndioxids kann durch Tempern in reduzierender oder oxidierender Atmosphäre beeinflusst werden. Für reines SnO<sub>2</sub> werden je nach Probenart und Herstellungsverfahren spezifische Leitfähigkeiten zwischen  $0,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und Elektronenkonzentrationen zwischen  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  angegeben [67, 68].

#### *Dotierung von Zinndioxid*

Durch den Einbau von Elementen aus der V. Haupt- oder Nebengruppe (z. B. Phosphor, Antimon, Niob) auf die Gitterplätze des Zinns sowie Elementen aus der VII. Hauptgruppe (Halogenide) auf die Plätze des Sauerstoffs im Kristallgitter ist eine n-Dotierung möglich.

Durch Substitution von Sn<sup>4+</sup>-Atomen durch Elemente höherer Oxidationszahl in definierter Dotierungsmenge werden zusätzliche Elektronen in das Gitter eingebracht, die sich im Leitungsband aufhalten. Der Einbau von Atomen mit annähernd gleichem Radius der Gitteratome führt nur zu einer geringen Verzerrung des Rutil-Gitters. Daher können bis zu 4 Mol-% Sb<sup>5+</sup> in das Kristallgitter eingebaut werden [69]. Formal lässt sich die Bereitstellung des Elektrons durch das Antimon in der folgenden Form beschreiben:  $Sn_{1-x}^{4+}Sb_x^{5+}O_2^{2-}e_x$

Daraus ergibt sich, dass die Ladungsträgerkonzentration abhängig vom Antimongehalt ist. Allerdings lassen sich in der dotierten SnO<sub>2</sub>-Schicht im Allgemeinen weniger Ladungsträger nachweisen, als nach der eingebrachten Antimonkonzentration zu erwarten ist.

Durch die Dotierung mit Antimon ändern sich neben den elektrischen auch die optischen Eigenschaften der Schicht. Bei höheren Antimonkonzentrationen nimmt die Transmission der Schichten ab und es tritt eine Graufärbung auf. Nur Antimonkonzentrationen bis ca. 1 Atom-% haben keinen Einfluss auf die Transmission [41].

#### **2.1.11.2 Titandioxid**

In der Vergangenheit sind viele halbleitende Metalloxide auf ihre photokatalytische Wirksamkeit untersucht worden. Neben Titandioxid sind zum Beispiel Zinkoxid, Wolframoxid, Molybdänoxid, Indiumoxid, Vanadiumoxid, Zinndioxid und Eisenoxid sowie Chalkogenide untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass TiO<sub>2</sub> in der Anatasmodifikation die beste photokatalytische Effektivität für den Abbau organischer Wasser- und Luftverschmutzungen aufweist [70]. Die Photoaktivität von Titandioxid ist bereits seit rund 60 Jahren bekannt [56].

Titandioxid existiert in drei polymorphen Kristallmodifikationen. Es kommt als Anatas, Rutil und Brookit vor. In den drei Kristallstrukturen sind die Titanatome jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Allerdings weisen Rutil und Anatas tetragonale

Strukturen auf, Brookit bildet im Gegensatz dazu ein orthogonales Kristallgitter aus (siehe Abbildung 2.13).<sup>8</sup>

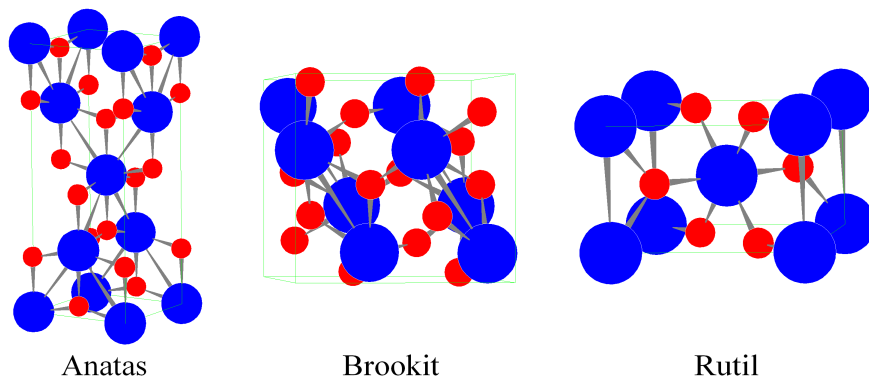


Abbildung 2.13: Kristallmodifikationen  $\text{TiO}_2$

Die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation ist das Rutil. Anatas ist metastabil, die Phasenumwandlung aus der Anatas- in die Rutilmodifikation erfolgt im Bulkmaterial bei Temperaturen von 700 °C - 900 °C. Die Phasenumwandlungstemperatur kann jedoch bei der Synthese über den Sol-Gel-Prozess beziehungsweise bei Zugabe von Dotierungsmetallen, die einen Phasenübergang beschleunigen, herabgesetzt werden. In der Natur liegt Titandioxid meist in der Brookitmodifikation vor. Brookit ist allerdings im Gegensatz zu Anatas und Rutil im Labormaßstab schwierig herzustellen.

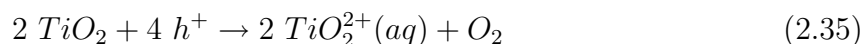
Die Gitterkonstanten des tetragonalen Anatas sind:  $a = b = 0,379$  nm und  $c = 0,9514$  nm. Bei Titandioxid wird das Valenzband durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs gebildet. Das Leitungsband besteht aus den 3p-Orbitalen des Titans. Titandioxid liegt in jeder Kristallmodifikation nur als n-leitendes Metalloxid vor, eine p-Dotierung ist nicht möglich [66]. Als Donatoren-Terme sind  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen auf Gitter- und Zwischengitterplätzen sowie Sauerstoff-Fehlstellen möglich. Von *Stimming* sind zwei Donatoren-Terme im Titandioxid ermittelt worden, die unterschiedlich geladenen Sauerstoff-Fehlstellen zugeordnet werden können [71]. Obwohl Rutil mit  $E_{bg} = 3,0$  eV die kleinere Bandlücke als Anatas ( $E_{bg} \approx 3,2$  eV) hat, zeigt Rutil geringere photokatalytische Aktivität als Anatas. Als Grund für die höhere photokatalytische Aktivität des Anatas wird eine niedrigere Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare angenommen. Außerdem ist die Zahl der an der Oberfläche adsorbierten Hydroxylgruppen höher, wodurch das Adsorptionsvermögen der Oberfläche erhöht wird [61]. Die Größe der Bandlückenenergie  $E_{bg}$  bestimmt, ab welcher Grenzwellenlänge  $\lambda_G$  eine Lichtabsorption im Halbleiter stattfindet und somit die Bildung photogenerierter Elektronen-Loch-Paare möglich ist. Für photokatalytische Reaktionen an Anatas kann daher eine Anregung nur durch UV-Licht mit Wellenlängen  $\lambda_G < 388$  nm erfolgen. Somit stehen nur rund 5 % der insgesamt eingestrahnten Sonnenenergie zur Verfügung. Allerdings ist, wie bereits gesagt, für photokatalytische Prozesse nicht nur die Größe der Bandlücke ausschlaggebend, sondern auch die Lage der Bandkanten. Denn die Lage der Valenz- und Leitungsbandkanten ist entscheidend dafür, ob eine Redoxreaktion

<sup>8</sup>erstellt mit Powder Cell 2.3

im Elektrolyten stattfinden kann. Also müssen folgende Parameter für die Auswahl eines halbleitenden Metalloxides als Photokatalysator beachtet werden:

- die Größe der Bandlücke ( $E_{bg} \approx 3$  eV)
- die Lage der Bandkanten von Valenz- und Leitungsband
- die Elektronen-Loch-Paar-Rekombinationsgeschwindigkeit

TiO<sub>2</sub> besitzt weiterhin den Vorteil, dass es als photokatalytisch aktives Pulver kommerziell verfügbar (zum Beispiel: *P25*, *Degussa* oder *Hombikat*, *Sachtleben*) beziehungsweise über nasschemische Verfahren leicht zugänglich ist. Titandioxid hat sich als stabil gegen Photokorrosion erwiesen, obwohl das Gleichgewichtspotential der Zersetzungsreaktion (Gleichung 2.35) innerhalb der Bandlücke liegt. Die Ursache dafür liegt darin, dass das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffentwicklung (Gleichung 2.36) unter dem der Zersetzungsreaktion liegt. Außerdem läuft die Sauerstoffentwicklung sehr viel schneller ab [72].



Da keine photooxidative beziehungsweise photoreduktive Auflösung des Materials stattfindet, ist die Langzeitstabilität des Photokatalysators gewährleistet.

## 2.2 Grundlagen der Beschichtungsverfahren

### 2.2.1 Metallorganische Deposition

Das Verfahren der metallorganischen Deposition (MOD) beschreibt ein Nassbeschichtungsverfahren zur Herstellung dünner Filme auf verschiedenen Substraten mittels Dip-, Spin- oder Spraycoating mit nachfolgender Wärmebehandlung. Im Gegensatz zu Verfahren wie Sputtern, Chemical Vapour Deposition (CVD) oder Molekularstrahlepitaxie (MBE) erfolgt die Applikation der Schichten nicht im Vakuum, sondern bei normalen Laborbedingungen (Druck, Temperatur). Das Verfahren zeichnet sich weiterhin durch einen geringen Präparations- und Apparatenaufwand aus. Ausschlaggebend für das Beschichtungsergebnis ist die Auswahl der molekularen Vorstufen („Precursor“) sowie des Lösungsmittels.

Als Edukte zur Herstellung der Beschichtungslösungen werden metallorganische Verbindungen eingesetzt. Bei metallorganischen Verbindungen ist das Metallatom kovalent über ein Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphoratom an einen organischen Rest gebunden. Als Metallcarboxylate (Abb. 2.14a) bezeichnet man metallorganische Verbindungen,

die durch Bindung des Metallions mit einer Carboxylsäure gebildet werden. Die Eigenschaften der Metallcarboxylate, zum Beispiel Löslichkeit, Viskosität und Flüchtigkeit, hängen von der Art des Metallatoms sowie Länge und Struktur der Kohlenwasserstoffketten ab. 2-Ethylhexanoat, das auch als Octoat bezeichnet wird (Abb. 2.14b), ist ein häufig verwendeter Ligand, der sich durch eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln sowie gute Benetzungseigenschaften auszeichnet [73].<sup>9</sup>

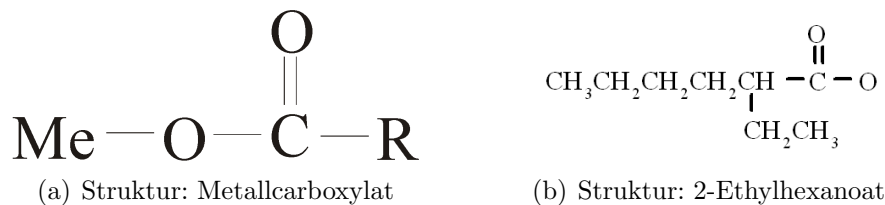


Abbildung 2.14: *Strukturformeln von Metallcarboxylaten*

Bei der metallorganischen Deposition werden die metallorganische Komponente sowie die Verbindung, die das Dotierungselement enthält, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Alkohole, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone oder Alkanoamine eingesetzt. Zur Verbesserung der Löslichkeit sowie zum Einstellen der Viskosität können diese auch kombiniert werden. Die Precursor sind im Gegensatz zu den Metallalkoxiden, die beim Sol-Gel-Prozess eingesetzt werden, nicht sehr stark wasserempfindlich, daher finden keine Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und somit keine Bildung von Feststoffen statt, sondern es entsteht eine wirkliche Lösung. Die Struktur der gelösten Precursormoleküle ist weitgehend unverändert gegenüber dem Edukt. Die metallorganischen Lösungen sind sehr stabil und zeigen auch über lange Zeiträume ( $t \approx 1$  Jahr) keine Alterungserscheinungen.

Bei der Pyrolyse zersetzen sich die metallorganischen Verbindungen abhängig von der Gasatmosphäre (Luft, Sauerstoff, Stickstoff oder Formiergas) und der Temperatur, die während der Wärmebehandlung herrscht, in Metalle, Oxide oder Hydroxide. Filme, die bei Temperaturen von  $T \approx 500$  °C gesintert werden, sind im Allgemeinen polykristalline, feinkörnige Materialien mit einem geringen Restkohlenstoffanteil.

Obwohl die Vorgehensweise dieses Prozesses sehr einfach erscheint, sind jedoch einige Grenzen gesetzt.

- Bei der thermischen Behandlung tritt eine Schrumpfung des Films auf (vornehmlich normal zur Oberfläche des Substrates), verursacht durch den Gewichtsverlust bei der Pyrolyse der metallorganischen Verbindungen. Der Grad der Schrumpfung ist abhängig von der Länge und Anzahl der an das Metallatom gebundenen C-H-Ketten.
- Die geringe chemische Reaktivität der Edukte stellt ebenfalls eine Grenze der Prozessflexibilität dar, da Hydrolyse- oder Kondensationsreaktionen nur eingeschränkt möglich sind.

<sup>9</sup>Me: Metallatom; R: C-H-Kette

Daher liegen die einzigen Möglichkeiten zur Beeinflussung der Schichteigenschaften in der Auswahl der molekularen Vorstufen sowie des Lösungsmittels, der Art der Filmapplikation sowie der Wärmebehandlung [74].

### 2.2.2 Sol-Gel-Prozess

Bei einem Kolloid handelt es sich um eine Lösung, die eine disperse Phase mit einer Partikelgröße zwischen 1 - 100 nm enthält. Ein Kolloid erscheint auch unter dem Lichtmikroskop als homogene Lösung. Die zwei Phasen können weder durch Filtration noch durch Zentrifugation voneinander getrennt werden. Das kolloiddisperse System kann in zwei verschiedenen Zustandsformen vorliegen, entweder als *Sol* oder als *Gel*. Zwischen den Teilchen im Sol wirken lediglich van-der-Waals-Kräfte; dagegen sind die Partikel im Gel durch ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und kovalenten Bindungen miteinander verbunden und somit relativ ortsfest. In der Sol-Gel-Technik werden als disperse Phase meist Alkoxide der Struktur  $\text{Me}(\text{OR})_x$  verwendet, wobei Me: Metall, R: Alkylgruppe und x: Anzahl der Liganden ist. Der Vorteil in der Verwendung von Alkoxiden liegt darin, dass die Reaktionen sowie die Reaktionsgeschwindigkeit leicht kontrollierbar und modifizierbar sind. Als weitere Ausgangskomponenten werden unter anderem Salze, Oxide sowie Hydroxide eingesetzt, sofern diese im gleichen Lösungsmittel wie das Alkoxid löslich sind. Als Dispergiermittel dient üblicherweise ein Alkohol. Da Alkoxide in Alkoholen im Allgemeinen gut löslich sind, werden so Austauschreaktionen zwischen Ligand und Lösungsmittel begünstigt. Außerdem zeichnen sich Alkohole durch gute Benetzungseigenschaften auf dem Substrat aus [75, 76].

*Koagulation* (Ausflockung) bezeichnet den Umwandlungsprozess vom Sol in ein Gel. Dieser Vorgang ist bei jedem Sol möglich. Die Umkehrung jedoch, also die Überführung des Gels in ein Sol (*Peptisation*), ist nicht immer möglich. Es kann also eine Unterscheidung in reversible und irreversible kolloiddisperse Systeme getroffen werden. Durch die Art des Dispersionsmittels kann eine weitere Klassifizierung der Sole vorgenommen werden. Sole, die Wasser oder eine wässrige Lösung enthalten, nennt man Hydrosole. Organosole enthalten organische Dispersionsmittel [75, 76].

Die Prozesse beim Sol-Gel-Verfahren lassen sich in drei Einzelschritte unterteilen, die schematisch getrennt werden, in der Realität jedoch gleichzeitig ablaufen:

1. Durch partielle Hydrolyse der Metallalkoxide werden reaktive Monomere gebildet.
2. Die gebildeten Monomere polymerisieren und es entstehen Oligomere (Sol-Bildung).
3. Durch eine weitere Hydrolyse, die durch eine Polymerisation und Verkettung verursacht wird, wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut (Gel-Bildung).

Der Prozessablauf wird im Folgenden anhand von Titan(IV)-ethylat ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), das zur Herstellung der Titandioxid-Kolloide als Edukt verwendet wird, erläutert.

---

*Bildung der Monomere (partielle Hydrolyse):*

Bei der partiellen Hydrolyse von Titan(IV)-ethylat entsteht ein reaktives Monomer und Ethanol (Abbildung 2.15):

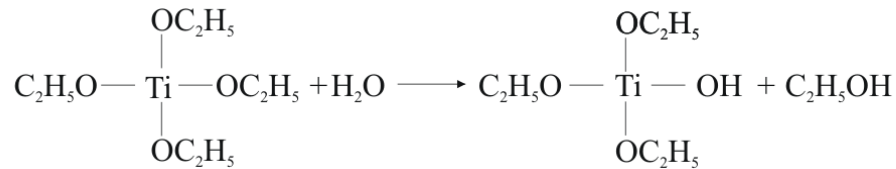


Abbildung 2.15: *Bildung der Monomere*

*Sol-Bildung (Polykondensation):*

Die Monomere polymerisieren entweder mit dem Titan(IV)-ethylat zu Oligomeren, wobei wiederum Ethanol entsteht (Abbildung 2.16):

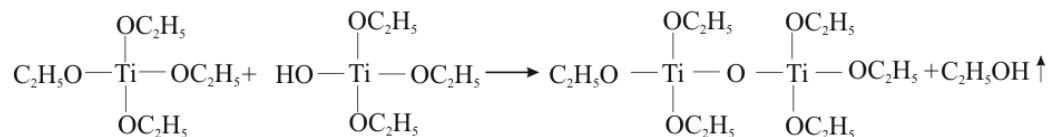


Abbildung 2.16: *Polykondensation unter Ethanolabspaltung*

oder die Monomere kondensieren unter Wasserabspaltung mit anderen partiell hydrolysierten Monomeren zu Oligomeren (Abbildung 2.17).

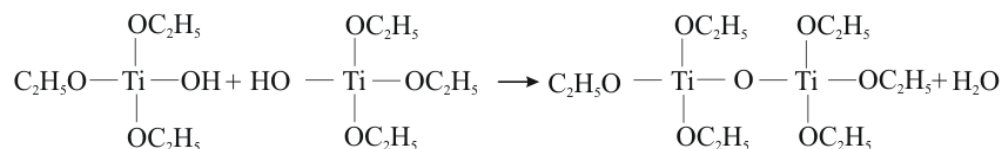


Abbildung 2.17: *Polykondensation unter Wasserabspaltung*

*Gel-Bildung (Hydrolyse/Vernetzung)*

Anschließend erfolgt eine Vernetzung der Oligomere unter weiterer Wasser- und Alkoholabspaltung zu einem oxidischen Netzwerk (Abbildung 2.18):

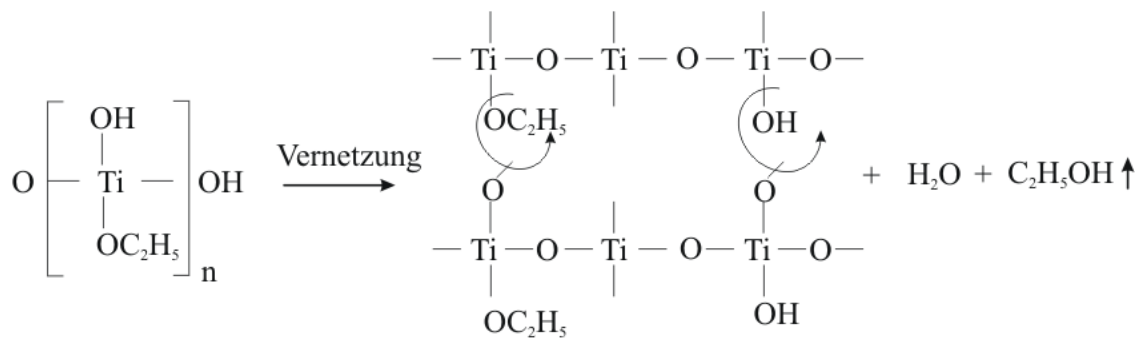


Abbildung 2.18: Vernetzung

Über das Wasser/Alkoxid-Molverhältnis  $r = [H_2O]/[Ti]$  wird der Ablauf der Hydrolysereaktion gesteuert. Dabei wird dem Sol entweder Wasser in definierter Menge zugesetzt oder die Wasseraufnahme erfolgt durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre. Über die zugesetzte Wassermenge wird gesteuert, ob ein Polymer- (unterstöchiometrische Wassermenge) oder ein Partikelsol entsteht. Bei Partikelsolen wird in zwei Fälle unterschieden [77]:

1.  $r \leq 10$ : es entstehen sphärische, relativ monodisperse Partikel mit einem Durchmesser zwischen  $d = 0,5 - 1 \mu\text{m}$
2.  $r \geq 10$ : Bildung von kolloidal nicht-stabilen Partikeln und großen Präzipitaten, die durch chemische Peptisation in Partikel mit einem Durchmesser  $d < 100 \text{ nm}$  überführt werden können.

Der Sol-Gel-Prozess ist von vielen Parametern abhängig. Einfluss auf die Solstabilität haben unter anderem der pH-Wert, die Konzentration der Alkoxide sowie deren Typ (Länge der C-H-Ketten). Weiterhin wird die Eigenschaft des Sols oder Kolloids beeinflusst durch die Art des eingesetzten Katalysators (sauer oder basisch), des Lösungsmittels, der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur und der Reihenfolge der Zugabe der Komponenten. Zur Verlangsamung beziehungsweise Kontrolle der Hydrolysereaktion kann dem Sol ein Komplexbildner (beispielsweise Acetylaceton oder Ethanolamine) zugesetzt werden. Der Komplexbildner reagiert mit dem Alkoxid und macht es somit hydrolysestabiler, da das Metallatom sterisch abgeschirmt wird [75, 76].

### 2.2.3 Dip-Coating-Verfahren

Zur Applikation dünner Filme auf verschiedenen Substraten über nasschemische Beschichtungsverfahren können verschiedene Methoden verwendet werden:

- *Spin-Coating*: Aufschleudern des Sols auf rotierendes Substrat, Schichtdicke wird über Rotationsgeschwindigkeit eingestellt

- *Spray-Coating*: Aufsprühen des Sols auf heißes Substrat
- *Drain-Coating*: Ablassen des Sols, Variation der Schichtdicke durch Änderung der Ablassgeschwindigkeit
- *Dip-Coating*: Tauchen

Das Dip-Coating-Verfahren wird zur Herstellung der Metalloxidschichten verwendet und wird daher im Folgenden ausführlich erläutert.

Die Herstellung dünner Filme mittels Dip-Coating kann in fünf Prozess-Schritte eingeteilt werden:

1. Eintauchen des Substrates in Sol, Kolloid oder metallorganische Lösung
2. Anfahren in Aufwärtsbewegung mit konstanter Ziehgeschwindigkeit
3. Filmbildung
4. Ablauf/Rücklauf der Beschichtungslösung
5. Verdunstung des Lösungsmittels

Bei der Verwendung leichtflüchtiger Lösungsmittel (kurzkettige Alkohole) verläuft die Verdunstung bereits parallel zu den Schritten "Filmbildung" und "Ablaufen des Sols". Eine schematische Darstellung der Vorgänge beim Dip-Coating-Prozess zeigt Abbildung 2.19 [75].

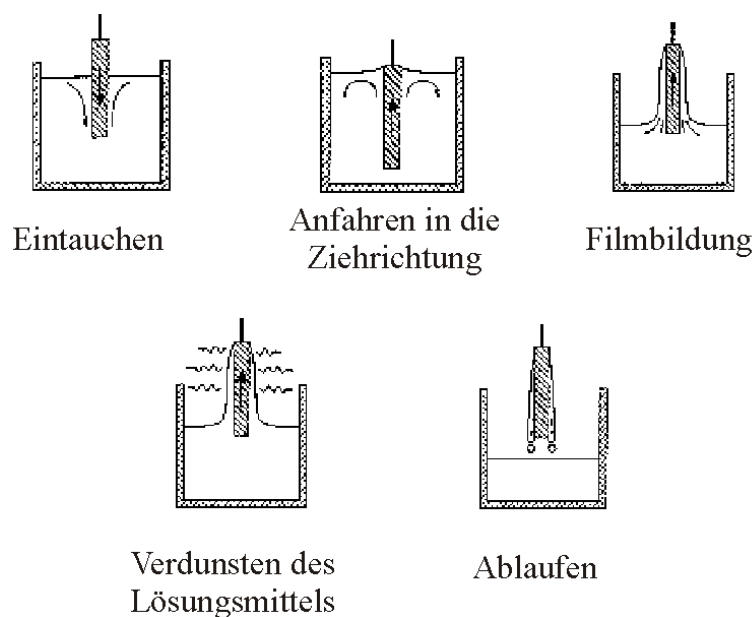


Abbildung 2.19: Überblick über den Dip-Coating-Prozess



Das Substrat entzieht dem Tauchbad während der Aufwärtsbewegung Flüssigkeit. Die Flüssigkeitsschicht  $\delta$  teilt sich in zwei Bereiche auf. Die innere Schicht bildet dabei den Film  $d$  auf dem Substrat und die äußere Schicht fließt zurück in das Tauchbad. Die Dicke des Flüssigkeitsfilmes ist abhängig von der Lage der Stromlinie, die diese beiden Bereiche teilt. Die Lage der Stromlinie wird durch sechs konkurrierende Kräfte im filmbildenden Abschnitt bestimmt (Abbildung. 2.20). Folgende Kräfte treten bei der Filmbildung zueinander in Konkurrenz [78]:

- die Erdanziehung  $g$
- der Strömungswiderstand des Sols
- die resultierende Kraft der Oberflächenspannung im konkav gebogenen Meniskus
- die Trägheitskraft der Grenzschichtflüssigkeit
- der Oberflächenspannungsgradient
- der trennende oder vereinigende Druck (wichtig bei Filmen mit  $d < 1 \mu\text{m}$ )

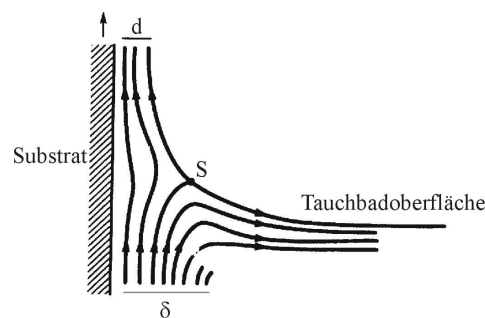


Abbildung 2.20: Stromlinienverlauf

*Landau* und *Levich* haben folgenden Zusammenhang für die Schichtdicke des entstehenden Gelfilmes  $d$  auf dem Substrat ermittelt:

$$d = 0,94 \frac{(\eta v_z)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.37)$$

Dabei sind:  $\eta$ : dynamische Viskosität,  $v_z$ : Ziehgeschwindigkeit,  $\gamma$ : Oberflächenspannung,  $\rho$ : Dichte und  $g$ : Erdbeschleunigung. In der obigen Gleichung wird allerdings die Verdunstung des Lösungsmittels und die damit verbundene Schrumpfung des Filmes nicht berücksichtigt. Die absolute Schichtdicke des Metalloxidfilmes kann folglich nicht angegeben werden, da diese auch noch stark vom Feststoffgehalt der Lösung abhängt [75].

### 2.2.4 Thermische Behandlung

Während der thermischen Behandlung der Gelfilme laufen folgende Schritte ab:

- Lösungsmittel, flüchtige Hydrolyseprodukte und physisorbiertes Wasser werden freigesetzt
- es erfolgt eine Filmverdichtung und eine Intensivierung der Kondensationsprozesse; Freisetzung von chemisorbiertem Wasser
- es findet eine schrittweise Gel-Oxid-Umwandlung statt
- Phasenumwandlung und Kristallisation treten ein

Durch Variationen der thermischen Behandlung der hergestellten Gelfilme ändert sich neben der physikalischen und chemischen Beständigkeit vor allem die Dichte und die Porosität. Während der Wärmebehandlung können aufgrund von Grenzflächenkräften anisotrope Spannungen auftreten, die zur Rissbildung führen. Die Rissbildung kann aber durch eine geeignete thermische Behandlung weitgehend eingeschränkt werden [75, 79].

## 2.3 Angewandte Messverfahren

In diesem Kapitel werden die wichtigsten physikalischen und chemischen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung eingesetzt worden sind, beschrieben und erläutert.

### 2.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie im Absorptions- und Transmissionsmodus wird einerseits zum Nachweis der photokatalytischen Abbauraten durch Messung der Absorption der Schadstofflösungen und andererseits zur Bestimmung der Bandlückenenergie  $E_{bg}$  sowie der Lichtdurchlässigkeit der Metalloxidschichten eingesetzt.

Die UV/Vis-Spektroskopie beruht darauf, dass durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung bindende Elektronen in höhere nicht-bindende Zustände angeregt werden können. Bei der UV/Vis-Spektroskopie werden typischerweise  $\sigma$  und  $\pi$ -Elektronen sowie nicht-bindende Elektronen (n-Elektronen) angeregt. Folgende Elektronenübergänge können stattfinden (\* zeigt an, dass es sich um nicht-bindende Orbitale handelt):

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$

Zur Anregung dieser Übergänge sind unterschiedliche Energieeinträge  $E = hc/\lambda$  erforderlich, mit  $h$ : Planck'sches Wirkungsquantum,  $c$ : Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$ : Wellenlänge.

---

In der UV/Vis-Spektroskopie (Photometrie) wird nun die Intensitätsabnahme eines Lichtstrahls durch eine absorbierende Probe bestimmt. Ein einfallender Lichtstrahl parallelen Lichts der gewählten Wellenlänge  $\lambda$  mit der Strahlleistung  $P_0$  wird durch die Wechselwirkungen zwischen den Photonen und der Probe auf die Strahlleistung  $P$  abgeschwächt. Die Strahlleistung  $P$  nach dem Durchgang durch die Probe dient dabei als Messgröße.

Der Transmissionsgrad  $T$  des Analyten entspricht dem Quotienten der durchgelassenen Strahlung  $P$  zur eingestrahnten Strahlung  $P_0$ :

$$\% T = \frac{P}{P_0} \cdot 100\% \quad (2.38)$$

Meistens wird jedoch die Extinktion (englisch: absorbance)  $A$  angegeben. Es gilt:

$$A = -\lg T = \lg \frac{P_0}{P} \quad (2.39)$$

Für verdünnte Lösungen ( $c < 0,01$  mol/L) gilt das *Lambert-Beersche-Gesetz*. Dies besagt, dass die Extinktion proportional zur Konzentration  $c$  (in mol/L) des absorbierenden Analyten und zur Wegstrecke  $l$  in der Lösung ist ( $l \equiv$  Küvettenlänge):

$$A = \alpha \cdot c \cdot l \quad (2.40)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Proportionalitätskonstante (molarer Extinktionskoeffizient) [80].

### 2.3.2 Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessung erfolgt durch mechanisches Abtasten der Probe mit einer Diamantnadel (Profilometrie/Stylus-Methode). Die Vertikalbewegung der Nadel wird dabei elektronisch verstärkt und dann als Schichtdickenwert ausgegeben. Mit dieser Methode kann weiterhin die Rauigkeit der Schicht ermittelt werden [37].

### 2.3.3 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Bei Flächenwiderständen  $R_{\square} > 200$  k $\Omega$  wird zur Messung des Widerstandes eine konventionelle Zweipolmessung unter Verwendung eines handelsüblichen Multimeters durchgeführt. Gegenüber dem Probenwiderstand sind die Widerstände der Zuleitungen vernachlässigbar, so dass die Genauigkeit der Methode ausreichend ist, um einen Eindruck über die Größenordnung des Widerstandes zu gewinnen. Bei zu erwartenden Flächenwiderständen  $R_{\square} < 200$  k $\Omega$  werden die störenden Kontaktwiderstände durch Verwendung einer Vierpolanordnung eliminiert. Die vier punktförmigen Messelektroden, die im gleichen Abstand linear angeordnet sind, werden auf die Probenoberfläche aufgesetzt. Über die beiden äußeren Elektroden wird ein bekannter Mess-Strom zugeführt und an den inneren Elektroden der Spannungsabfall hochohmig gemessen. Über das Ohm'sche Gesetz ist nun der Widerstand der Schicht zugänglich [37, 81].

### 2.3.4 Photonenkorrelationsspektroskopie

Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS, dynamische Lichtstreuung) ermöglicht die Partikelgrößenbestimmung im Nanometerbereich. Die Messung der Partikelgröße erfolgt dabei zerstörungsfrei und in „natürlicher“ Umgebung, zum Beispiel in wässriger Suspension oder bei Aerosolen in Gas. Bei der PCS wird mittels Laserlicht die Brownsche Bewegung der Partikel gemessen. Über die Geschwindigkeit der Partikel wird der Diffusionskoeffizient bestimmt. Über die *Stokes-Einstein-Beziehung* für kugelförmige Teilchen

$$d_h = \frac{k_b T}{3\pi\eta D} \quad (2.41)$$

kann dann der Partikeldurchmesser  $d_h$  (hydrodynamischer Radius) berechnet werden. Dabei sind  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $D$  der Diffusionskoeffizient. Die Partikelgeschwindigkeit, die durch die Brownsche Bewegung verursacht wird, ist abhängig von der Partikelgröße und Viskosität des umgebenden Mediums. Kleinere Partikel werden durch die Lösungsmittelmoleküle stärker angeregt und bewegen sich somit schneller. Da die Viskosität des Lösungsmittels und die Partikelgeschwindigkeit temperaturabhängig sind, muss die Messung immer bei konstanter Temperatur erfolgen. Bei der dynamischen Lichtstreuung an kleinen Teilchen ( $d_h \leq \lambda/10$ ) gilt die Rayleighnäherung (isotropes Streuverhalten), bei größeren Partikeln ( $d_h > \lambda/10$ ) gilt die Mie-Streuung.

Die Grenzen der PCS sind dann erreicht, wenn die Brownsche Bewegung durch eine andere Bewegung (zum Beispiel Vibration) überlagert ist. Weiterhin wird dadurch auch der Messbereich für große Partikel begrenzt, da diese zur Sedimentation neigen und diese Bewegung die Brownsche Bewegung überlagert [82].

### 2.3.5 Röntgendiffraktometrie

Durch die Untersuchung von Materialien mit Röntgenstrahlung (englisch: X-Ray) werden Aussagen über die Gitterstruktur (Anordnung der Atome in der Elementarzelle), die Realstruktur (Gitterbaufehler), die chemische Zusammensetzung (Elementanalyse) sowie die chemischen Verbindungen (Phasenanalyse) ermöglicht. Bei der Röntgendiffraktometrie erhält man Informationen über die Gitterstruktur; dabei ist durch die Bestimmung der Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  des Gitters eine Phasenanalyse durchführbar.

#### *Entstehung von Röntgenstrahlung*

Röntgenstrahlung entsteht, wenn durch die Kathode stark beschleunigte Elektronen auf Materie (Anode) treffen und dadurch abgebremst werden. Die Entstehung der Röntgenstrahlung kann durch zwei verschiedene Mechanismen beschrieben werden. Entweder werden die auf die Metallanode auftreffenden Elektronen im elektrischen Feld der Atomkerne abgebremst (kontinuierliches Bremsspektrum) oder die beschleunigten Elektronen treffen auf kernnahe Elektronen des Atoms und regen diese kernnahen Elektronen in einen

höheren Zustand an. Der angeregte Zustand ist allerdings nicht stabil und die entstandene Lücke wird mit einem Elektron aus einem höheren Zustand wieder aufgefüllt. Dabei wird ein Photon einer charakteristischen Wellenlänge ausgesandt (charakteristische Röntgenstrahlung). Die charakteristische Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Für das Bremspektrum kann man eine obere Grenzfrequenz angeben, da die Energie der Röntgenstrahlung nicht größer als die Energie der beschleunigten Elektronen sein kann [83].

#### *Beugung von Röntgenstrahlung an der Probe*

Bei Bestrahlung der Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung kommt es zur Beugung der Röntgenstrahlung an allen Netzebenen, die die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllen. Trifft der Röntgenstrahl auf eine Netzebene in der kristallinen Probe, dann kann die Beugung als Reflexion aufgefasst werden. Bevor der Röntgenstrahl vollständig absorbiert wird, durchdringt er eine Vielzahl von Netzebenen. An jeder einzelnen Netzebene findet nun Reflexion des einfallenden Strahls statt. Dadurch kommt es zur Überlagerung der Wellen, die sich nun in ganz bestimmten durch die räumliche Lage der Netzebenen festgelegten Richtungen verstärken (konstruktive Interferenz) und in allen anderen Richtungen auslöschen (destruktive Interferenz). Wenn der Weglängenunterschied  $\Delta$  ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt, dann schwingen die Wellen in Phase. Daraus folgt die so genannte *Bragg'sche Gleichung*:

$$2 d \sin \theta = n \lambda = \Delta \quad (2.42)$$

Der Beugungswinkel  $\theta$  ist bei der Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung nur vom Abstand der Netzebenen abhängig [83].

#### *Aufbau des Röntgendiffraktometers*

Das verwendete Röntgendiffraktometer arbeitet mit der Bragg-Brentano-Fokussierung. Die Probe P befindet sich im Mittelpunkt des Messkreises. Das Zählrohr Z bewegt sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gegenüber der Probe entlang des Messkreises. Bei dieser  $\theta/2\theta$ -Geometrie werden die Interferenzen nacheinander registriert. Vor der Röntgenröhre und dem Zählrohr befindet sich ein Blendensystem (E, S1, S2, A). Die Sollerblenden S1 und S2 setzen die Divergenz der Röntgenstrahlung herab (Abbildung 2.21).<sup>10</sup>

### **2.3.6 Oberflächenanalytik**

Oberflächenanalytische Verfahren beruhen auf dem Prinzip der Anregung des Festkörpers mit Photonen, Ionen oder Elektronen und der Untersuchung der vom Festkörper als Reaktion hierauf emittierten Ionen, Neutralteilchen, Elektronen oder Photonen oder der von der Festkörperoberfläche rückgestreuten Elektronen oder Ionen.

Die Oberflächenanalyseverfahren können in elektronenspektroskopische (zum Beispiel: AES, XPS) und massenspektrometrische (SIMS, SNMS) Verfahren unterteilt werden. Bei den elektronenspektroskopischen Verfahren wird die Festkörperoberfläche mit Photonen

---

<sup>10</sup>Entnommen aus [83]

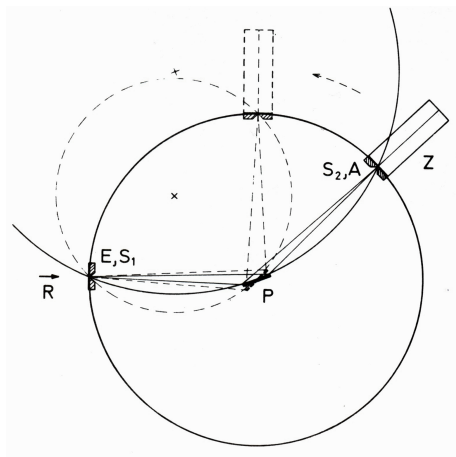


Abbildung 2.21: Aufbau des Röntgendiffraktometers

oder Elektronen beschossen. Dadurch kommt es zur Emission von Elektronen, die eine elementspezifische kinetische Energie besitzen, die dann vom Energieanalysator bestimmt werden kann. Bei den massenspektrometrischen Verfahren wird die Oberfläche des Festkörpers durch Beschuss mit Ionen angeregt. Dabei kommt es zur Emission von geladenen und ungeladenen Atomen oder Molekülen, deren Massen anschließend mit Hilfe des Massenspektrometers bestimmt werden.

Da bei den massenspektrometrischen Verfahren praktisch ausschließlich Atome aus den beiden obersten Atomlagen emittiert werden, sind diese Verfahren sehr oberflächenempfindlich und daher zur Dünnschichtanalyse besonders geeignet.

#### Massenspektrometrische Verfahren: SNMS

Bei der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Festkörperoberfläche durch Ionenbeschuss (Energie: einige 100 eV bis einige keV) zerstäubt wird (Sputtern), und geladene und ungeladene Atome und Moleküle aus den obersten Atomlagen des Festkörpers emittiert werden. Bei der SNMS wird der Fluss der ungeladenen gesputterten Teilchen nach erfolgter Nachionisierung mit einem Massenspektrometer analysiert. Die Nachionisation erfolgt mit der Elektronenkomponente eines Hochfrequenz-Niederdruckplasmas (Elektronengas-SNMS). Die zu analysierende Probe befindet sich im Hochfrequenz-Plasma (Hf-Plasma). Zur Untersuchung der Proben wird zwischen Hf-Plasma und Probe die zum Beschuss erforderliche Potentialdifferenz angelegt.

Die Intensität  $I(x)$  wird bei der SNMS durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I(x) = I_p Y_x \alpha_x \eta_x (1 - \alpha_x^+ - \alpha_x^-) \quad (2.43)$$

Dabei sind:  $I_p$  = Primärionenstrom;  $Y_x$  = partielle Zerstäubungsausbeute für das Element  $x$ ;  $\alpha_x$  = Nachionisierungswahrscheinlichkeit;  $\eta_x$  = Geometrie- und Transmissionsfaktor;  $\alpha_x^\pm$  = Sekundärionenbildungswahrscheinlichkeit für positive beziehungsweise negative Ionen.

Im Allgemeinen gilt jedoch stets  $\alpha_x^\pm \ll 1$ . Daher vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$I(x) = I_p Y_x \alpha_x \eta_x \quad (2.44)$$

Der Emissionsprozess und der Ionisierungsprozess sind bei der SNMS voneinander entkoppelt, so dass die Nachionisierungswahrscheinlichkeit für  $\alpha_x$  bei gleichen Nachionisierungsbedingungen im Hf-Plasma eine für die Teilchensorte  $x$  spezifische Apparatekonstante ist. Daher können  $\alpha_x$  und  $\eta_x$  zum Nachweiskoeffizienten  $D_x = \alpha_x \eta_x$  zusammengefasst werden.

Bei überwiegend atomarer Zerstäubung gilt für die partielle Zerstäubungswahrscheinlichkeit im stationären Fall:

$$Y(x) = c_x^b Y_{tot} \quad (2.45)$$

$c_x^b$  ist dabei die Volumenkonzentration der Komponente  $x$  in der Probe, und  $Y_{tot}$  gibt die totale Zerstäubungsausbeute an. Zur Quantifizierung einer unbekannt Probe werden relative Nachweisfaktoren benötigt. Diese kann man mit Hilfe einer Standardprobe definierter Zusammensetzung bestimmen. Für die relativen Empfindlichkeitsfaktoren  $D_j/D_i$  gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{D_j}{D_i} = \frac{I_j c_i}{I_i c_j} \quad (2.46)$$

SNMS zeichnet sich durch eine niedrige Nachweisgrenze für die meisten Elemente ( $\approx 1$  ppm) sowie durch die einfache Möglichkeit zur Untersuchung nichtleitender Proben aus. Durch die hohen Abtragraten ergeben sich zudem niedrige Analysezeiten. Weitere Vorteile von SNMS sind die hohe erzielbare Tiefenaufösung sowie die gute Quantifizierbarkeit der Spektren [84, 85, 86].

#### *Sputter-Tiefenprofilanalysen durch SNMS*

Beobachtet man einzelne Signale als Funktionen der Beschusszeit, so kann man den Konzentrationsverlauf der Komponenten mit der Tiefe bestimmen. Man erhält ein so genanntes Konzentrationstiefenprofil. Zur Analyse des vorliegenden, oftmals nichtleitenden Probenmaterials wurde die so genannte Hochfrequenzmethode der SNMS verwendet. Bei dieser Variante der SNMS wird die Beschussspannung hochfrequent ein- und ausgeschaltet ( $f = 10 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$ ). Zu dem kann das zeitliche Verhältnis zwischen eingeschaltetem und ausgeschaltetem Beschuss variiert werden (Tastverhältnis  $\gamma$ ). Ist die Beschussspannung eingeschaltet, wird die Probe mit Ionen beschossen und abgetragen. Ist die Beschussspannung ausgeschaltet, fließen Elektronen auf die Probe; die aufgebrachte positive Ladung der Ionen wird dadurch kompensiert, so dass im zeitlichen Mittel keine elektrische Ladung auf die Probe aufgebracht wird. Damit wird eine problemlose Untersuchung von isolierenden Materialien möglich [84].

Zur Umwandlung der Original-Intensitäts-Beschusszeit-Diagramme in Konzentrations-Tiefenprofile ist die Ermittlung der Schichtdicke an gesonderten unter identischen Bedingungen präparierten Proben erforderlich. Die Schichtdicke der einzelnen Schichten wird

dazu profilometrisch bestimmt. Zur Umwandlung der Beschusszeit in eine Tiefenskala werden die Konzentrationsverläufe der Metalle (also Sn oder Ti) betrachtet. Die Zeit, bei welcher die Konzentration des Metallsignals auf die Hälfte abgesunken ist, wird gleich der Schichtdicke gesetzt.

---



## 3 Experimentelle Arbeiten

Im folgenden Kapitel werden kurz die Synthesen zur Herstellung der metallorganischen Lösungen und Kolloide beschrieben. Dabei beziehen sich die Angaben ausschließlich auf optimierte Zusammensetzungen. Ebenfalls werden die Parameter zur Schichtapplikation sowie zur Wärmebehandlung angegeben. Des Weiteren erfolgt eine Beschreibung des photochemischen Messplatzes. Abschließend wird eine Übersicht über die zur Synthese verwendeten Chemikalien und die zur Analyse verwendeten Geräte gegeben.

### 3.1 Herstellung der zinnorganischen Lösungen

Die Herstellung von  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Glas über nasschemische Verfahren kann aus verschiedenen Edukten erfolgen. Hierfür eignen sich als Edukte Zinn(II)- und Zinn(IV)-Salze, Zinn(IV)-alkoxide sowie weitere metallorganische Zinn(II)- oder Zinn(IV)-Verbindungen. Aufgrund guter Lösungseigenschaften in Alkoholen sowie erhöhter Hydrolysestabilität im Vergleich zu Zinn(IV)-alkoxiden wird Sn(II)-ethylhexanoat als Edukt eingesetzt.

Als Lösungsmittel für Sn(II)-ethylhexanoat wird Methanol verwendet. Zur Stabilisierung der zinnorganischen Lösung und zur Einstellung der Lösungsviskosität wird Triethanolamin (TEA) in äquimolarer Menge zum Sn(II)-Edukt eingesetzt. Die Konzentration der metallorganischen Zinnlösung beträgt  $c = 0,7$  mol/L. Die Dotierungsverbindungen sind jeweils im Hinblick auf maximal zu erreichende elektrische Leitfähigkeit eingesetzt worden.

#### *Synthesevorschriften*

a) Zinnorganische Beschichtungslösung (ohne Zugabe eines Dotierungselementes)

14,18 g (35 mmol) Sn(II)-ethylhexanoat und 5,22 g (35 mmol) TEA werden in einen 50 mL-Messkolben eingewogen. Anschließend wird mit Methanol unter Rühren bis zur Markierung aufgefüllt. Vor der Schichtapplikation wird die Lösung für mindestens 15 Minuten gerührt, so dass eine transparente, homogene, leicht gelbliche Lösung entsteht.

b) Herstellung der dotierten Beschichtungslösungen

Zur Dotierung werden Ammoniumfluorid (0,52 g), Antimon(III)-n-butylat (0,96 g) sowie Antimon(III)-fluorid (0,15 g) eingesetzt und in 20 mL Methanol unter Rühren in einem Becherglas gelöst. Danach werden 14,18 g (35 mmol) Sn(II)-ethylhexanoat und 5,22 g (35 mmol) TEA in einen 50 mL-Messkolben eingewogen. Die alkoholische Lösung, die die gelöste Dotierungsverbindung enthält, wird unter Rühren zugegeben. Anschließend wird mit Methanol bis zur Markierung des Messkolbens aufgefüllt und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt, bis sie vollständig homogen erscheint. Die zinnorganische Lösung enthält die dotierend wirkenden Elemente in den folgenden Konzentrationen (Angabe bezogen auf den Zinn-Gehalt der Lösung): 40 Mol-% Fluor, 8 Mol-% Antimon und 2 Mol-% Antimon(III)-fluorid.

## 3.2 Synthese der Titandioxid-Kolloide

Die Darstellung der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von *Vorkapic* und *Matsoukas* [77]. Zur Synthese der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide wird Ti(IV)-ethylat als molekulare Vorstufe eingesetzt. Als Katalysator sowie Peptisationsmittel werden anorganische Säuren, bevorzugt Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder Salzsäure ( $\text{HCl}$ ), zugesetzt. Das Mol-Verhältnis  $r$  von Wasser zu Titanalkoxid beträgt:

$$r = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ti} - \text{Alkoxid}]} \approx 220 \quad (3.1)$$

Durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  wird der pH-Wert von 180 mL (10 mol) VE-Wasser auf pH 1,2 eingestellt.<sup>11</sup> Anschließend werden unter Rühren 10,5 g (0,046 mol) Titan(IV)-ethylat zugegeben. Diese Suspension wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der pH-Wert der Lösung gemessen und, falls erforderlich, durch Zugabe der verwendeten Säure auf pH 1,2 eingestellt. Die Suspension wird im Ölbad auf  $T = 50\text{ °C}$  erwärmt und die Temperatur konstant gehalten bis ein bläulich transparentes Kolloid entsteht ( $t \approx 12\text{ h}$ ).

Zur Bildung der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositsysteme müssen die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in einem nichtwässrigen Medium vorliegen. Eine direkte Mischung des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids mit der zinnorganischen Lösung auf Basis von Sn(II)-ethylhexanoat ist nicht möglich, da die Zinnverbindung sofort hydrolysieren und somit eine Feststoffausfällung auftreten würde. Daher werden die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel durch Destillation in ein nichtwässriges, hochsiedendes Lösungsmittel überführt.

Als nichtwässriges Lösungsmittel wird 2-Butoxyethanol ausgewählt. 2-Butoxyethanol ist eine hochsiedende, schwer flüchtige, mild riechende Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur mit Wasser und organischen Lösungsmitteln in jedem beliebigen Verhältnis mischbar ist. Es hat einen Siedebereich von  $T = 168 - 172\text{ °C}$ . Bevor das  $\text{TiO}_2$ -Kolloid mit 2-Butoxyethanol gemischt wird, wird der pH-Wert kontrolliert und durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  auf pH 1,2 eingestellt. Danach wird das 2-Butoxyethanol langsam und unter Rühren im Volumenverhältnis 1 : 1 zum  $\text{TiO}_2$ -Kolloid gegeben. Das Wasser wird nun durch Anlegen eines leichten Vakuums ( $p \approx 40\text{ mbar}$ ) und unter leichter Temperierung ( $T = 35 - 40\text{ °C}$ ) abdestilliert.

## 3.3 Zinndioxid-Titandioxid-Kompositsysteme

Zur Bildung der Nanokompositsysteme werden als Ausgangslösungen die Antimon(III)-fluorid dotierte zinnorganische Lösung und das mit Salpetersäure katalysierte  $\text{TiO}_2$ -Kolloid nach Überführung in das hochsiedende Lösungsmittel eingesetzt. Die zinnorganische Lösung und das  $\text{TiO}_2$ -Kolloid werden zur Herstellung der Suspensionen in verschiedenen Stoffmengenanteilen miteinander gemischt. Die zinnorganische Lösung wird in ein Schraubdeckelglas vorgelegt und das  $\text{TiO}_2$ -Kolloid unter Rühren langsam zugegeben.

---

<sup>11</sup>VE: voll entsalzt

Die SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Suspensionen werden in den folgenden Stoffmengenanteilen hergestellt:

$$\frac{n(\text{SnO}_2)}{n(\text{TiO}_2)} = 1, 3 \text{ und } 5 \quad (3.2)$$

Zur Durchführung der photokatalytischen Mineralisierungsversuche werden die unterschiedlichen SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Suspensionen per Dip-Coating auf Antimon(III)-fluorid dotierte SnO<sub>2</sub>-Dreifachschichten aufgebracht und einer abschließenden Wärmebehandlung unterzogen. Um die elektrochemisch unterstützte Photokatalyse an den SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokompositschichten durchführen zu können, ist die elektrisch leitfähige Zinndioxid-schicht zur Polarisierung zwingend erforderlich.

### 3.4 Substrate

Als Substrat für die nach dem Sol-Gel- beziehungsweise MOD-Verfahren aufgetragenen Schichtsysteme wird *Borofloat 33* der Firma *Schott* in den Abmessungen 75 x 25 x 2 mm verwendet. Bei *Borofloat 33* handelt es sich um ein nach dem Mikro-Float-Verfahren hergestelltes Borosilikatglas [87]. Die Zusammensetzung des Glases ist in Tabelle 3.1 angegeben. Borosilikatglas zeichnet sich vor allem durch einen erheblich geringeren Alkalionengehalt gegenüber normalem Floatglas aus, daher wird es trotz des höheren Preises bevorzugt eingesetzt. Der hohe Natriumionengehalt in Kalk-Natron-Floatglas wirkt sich negativ auf die Schichteigenschaften aus, da das Natriumion aufgrund seiner geringen Größe (Na<sup>+</sup>: 1,02 Å) sehr beweglich ist und bereits bei Temperaturen unter 100 °C in die aufgetragene Schicht diffundiert. In der Schicht stört das Natrium die Kristallisation des Metalloxids und beeinflusst daher die Schichteigenschaften (zum Beispiel: elektrische Leitfähigkeit oder photokatalytische Wirksamkeit) negativ.

Chemische Verbindung	Summenformel	Massenanteil in Gew-%
Siliziumdioxid	SiO <sub>2</sub>	81 %
Boroxid	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 %
Natrium-/Kaliumoxid	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	4 %
Aluminiumoxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 %

Tabelle 3.1: Zusammensetzung des Borosilikatglases

Das Borosilikatglas weist sehr gute Oberflächeneigenschaften (Planität, optische Qualität) sowie hohe Resistenz gegenüber Säuren, Laugen und organischen Substanzen auf. Außerdem hat *Borofloat 33* nur einen geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von  $\alpha = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; die Transformationstemperatur des Glases („Erweichungspunkt“) liegt bei  $T = 525 \text{ °C}$ . Das Glas zeichnet sich weiterhin durch eine hohe Transmission ( $T = 90 \text{ %}$  im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 325 \text{ nm} - 2000 \text{ nm}$  für  $d = 2 \text{ mm}$ ) im UV- und VIS-Bereich aus [88].

Zur Reinigung werden die Gläser zuerst für maximal  $t = 30$  Sekunden in eine Lösung aus HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O (Volumenverhältnis 1 : 4 : 5) getaucht, im Anschluss mit VE-Wasser vorgespült und abschließend mit 2-Propanol nachgespült. Zur Trocknung werden

die Gläser mit einem Präzisionswischtuch (*Kimtech Science*) abgewischt und im Luftstrom getrocknet.

### 3.5 Dip-Coating-Prozess und Temperung

Die Applikation der metallorganischen Filme erfolgt nach dem Dip-Coating-Verfahren. Um homogene Filme zu erhalten, ist es wichtig, dass die Aufwärtsgeschwindigkeit  $v_z$  während der Aufwärtsbewegung konstant bleibt. Die Herstellung rissfreier Filme ist meist bei mehreren Ziehgeschwindigkeiten  $v_z$  möglich, im Allgemeinen wird jedoch eine optimierte, mittlere Ziehgeschwindigkeit verwendet. Die entsprechenden Ziehgeschwindigkeiten für die einzelnen Schichtsysteme sind in Tabelle 3.2 angegeben.

System	mögliche $v_z$ in cm/s	optimierte $v_z$
SnO <sub>2</sub> (Edukt: Sn(II)-ethylhexanoat)	0,1 - 0,7	0,5 cm/s
TiO <sub>2</sub> (kolloidale Lösung)	0,05 - 0,25	0,2 cm/s
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Kompositssysteme	0,05 - 0,25	0,2 cm/s

Tabelle 3.2: Ziehgeschwindigkeiten für Dip-Coating-Prozess

Nach dem Tauchvorgang werden die beschichteten Glassubstrate zur Trocknung senkrecht in einen hitzebeständigen Metallkorb gestellt und dann der Wärmebehandlung unterzogen. Hierzu werden die beschichteten Substrate zuerst bei  $T = 200$  °C für  $t = 10$  Minuten getrocknet und anschließend bei  $T = 550$  °C im Muffelofen für weitere zehn Minuten gesintert. Zur schonenden Abkühlung werden die Proben in den Trockenschrank ( $T = 200$  °C,  $t = 10$  Minuten) überführt, um so ein Springen des Glases sowie ein Reißen der Schichten durch den hohen Temperaturunterschied zu vermeiden. Mehrfachbeschichtungen werden nach dem Zyklusmuster „tauchen, trocknen, sintern“ durchgeführt.

### 3.6 Photokatalytischer & photoelektrochemischer Messplatz

Der Messplatz zur Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften der halbleitenden Schichten besteht im Wesentlichen aus einer UV-Lichtquelle und einem Batch-Reaktor, die in einem definierten Abstand zueinander angeordnet sind. Der Batch-Reaktor ist mit den zu untersuchenden Modellschadstoffen (Farbstoffe, halogenierte aliphatische Carbonsäure) gefüllt. Zur Durchführung photoelektrochemischer Untersuchungen wird der Aufbau durch einen Potentiostaten ergänzt. Der schematische Aufbau ist in der folgenden Abbildung 3.1 dargestellt (nähere Erläuterung siehe Kapitel 3.6.1 und 3.6.2).

#### 3.6.1 Aufbau des photokatalytischen Messplatzes

Die im Lampenhaus installierte Xenon-Hochdrucklampe (*Typ: XBO, 450 W, Osram*) zur Bestrahlung des Photokatalyse-Reaktors emittiert ein sonnenähnliches Spektrum (siehe Abbildung 3.2).<sup>12</sup> Innerhalb des Lampenhauses wird die Strahlung reflektiert und fokus-

<sup>12</sup>Beim Umgang mit UV-Licht sind besondere Schutzmaßnahmen zu treffen!

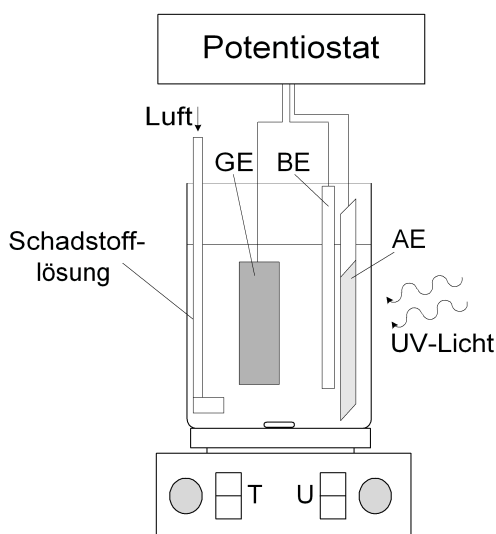


Abbildung 3.1: Aufbau des photoelektrochemischen Messplatzes

siert, so dass ein homogenes Lichtbündel entsteht. Um eine zu starke Erwärmung der Schadstofflösungen zu verhindern, wird zur Absorption der Infrarot-Strahlung die Lampe mit einem nachgeschalteten Flüssigkeitsfilter, der mit VE-Wasser ( $l = 10 \text{ cm}$ ) gefüllt ist, betrieben. Die Kühlung des Flüssigkeitsfilters erfolgt mittels Thermostat auf  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Abstand zwischen der Lichtquelle und dem Reaktor beträgt  $50 \text{ cm}$ .

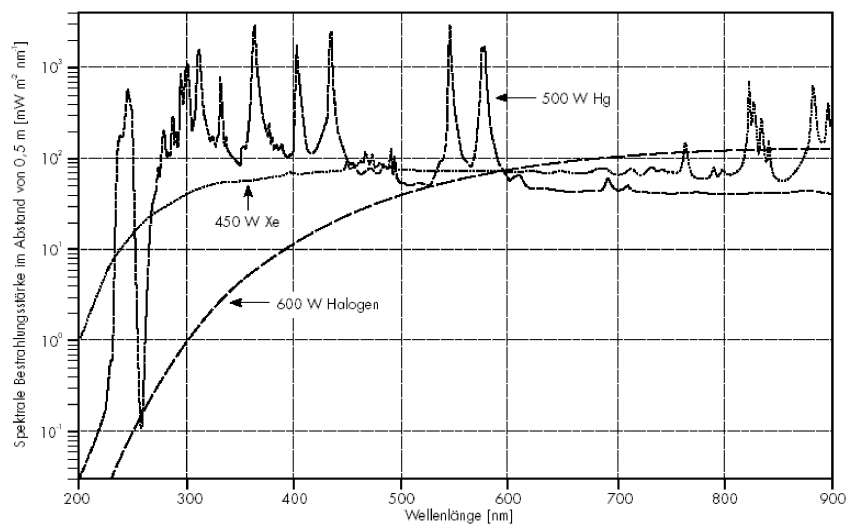


Abbildung 3.2: Spektrum der Xenon-Lampe

Zur Mineralisierung der Farbstoffe wird ein Becherglas (Arbeitsvolumen:  $V = 150 \text{ mL}$ ) aus Borosilikatglas als Reaktor verwendet. Diese Versuche werden aufgrund der geringen Erwärmung ( $\Delta T/\Delta t = 2 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ) der Farbstofflösungen bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Kühlung durchgeführt. Zum photokatalytischen Abbau von Dichloressigsäure wird ein doppelwandiges, thermostatisierbares Becherglas aus Borosilikatglas mit einem Arbeitsvo-

lumen von  $V = 500$  mL eingesetzt. Alle Schadstofflösungen werden während der Versuchsdauer kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit gerührt. Dies ist notwendig, um den Schadstoff gleichmäßig am Photokatalysator vorbei zu leiten und Reaktionsprodukte von der Oberfläche weg zu führen. Um reproduzierbare Versuchsergebnisse zu erhalten, ist es wichtig, möglichst alle Einflussfaktoren (z. B. Rührgeschwindigkeit, pH-Wert, Luftzufuhr) konstant zu halten.

Die photokatalytisch aktiven  $\text{TiO}_2$ - beziehungsweise  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositschichten besitzen jeweils eine katalytisch wirksame geometrische Oberfläche von  $A_{kat} = 12,5$  cm<sup>2</sup>. Die Photokatalysatoren werden von der Lichtquelle vollständig bestrahlt und von der Schadstofflösung umspült.

### 3.6.2 Aufbau des photoelektrochemischen Messplatzes

Zur Durchführung der elektrochemisch unterstützten photokatalytischen Messungen an den  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositschichten wird der photokatalytische Messplatz um einige Komponenten ergänzt.

Die photoelektrochemischen Untersuchungen werden unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung besteht aus einer Bezugs- (BE), einer Gegenelektrode (GE) und der Arbeitselektrode (AE). Als Bezugs- und Gegenelektroden werden typischerweise *Elektroden zweiter Art* eingesetzt. Zur Untersuchung der Vorgänge im Indigokarmin-Farbstoff-Elektrolyten wird eine so genannte Kalomel-Elektrode (Hg/HgCl) verwendet. Eine Hg/HgSO<sub>4</sub>-Elektrode kommt im DCA- und Azofarbstoff-Elektrolyten zum Einsatz.

Die beiden eingesetzten Bezugs- und Gegenelektroden haben folgende Bezugspotentiale gegenüber der Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) [49]:

Elektrode	Elektrolyt	Potential
Hg/HgCl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	KCl, gesättigt	+ 0,2415 V
Hg/HgSO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , gesättigt	+ 0,65 V

Tabelle 3.3: *Potentiale der Bezugs- und Gegenelektroden*

Ein Platinnetz dient als Gegenelektrode. Als Arbeitselektroden werden die auf optisch transparente Elektroden applizierten  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten verwendet. Die Bezugs- und Gegenelektrode muss sich nahe an der Oberfläche der Arbeitselektrode befinden, um den ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten möglichst gering zu halten. Die anodische Polarisation der Arbeitselektrode erfolgt potentiostatisch. Das bedeutet, dass der Arbeitselektrode ein konstantes Potential für einen definierten Zeitraum aufgeprägt wird. Dabei regelt der Potentiostat die vorgegebene Spannung  $U_{soll}$  zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugs- und Gegenelektrode aus, Abweichungen zwischen Soll- und Istwerten werden innerhalb einer Einstellzeit  $t < 10^{-5}$  s ausgeglichen. Die anodische Polarisation („positive bias“) erfolgt jeweils im Potentialbereich zwischen  $\varphi = 0,0$  V und  $\varphi = 1,0$  V gegen die Bezugs- und Gegenelektrode, die Potentialänderung erfolgt in Schritten von  $\Delta\varphi = 0,1$  V. Das aufgeprägte Potential wird jeweils für  $t = 1$  h konstant gehalten.

Die potentiostatische Regelschaltung ist in der Abbildung 3.3 gezeigt.

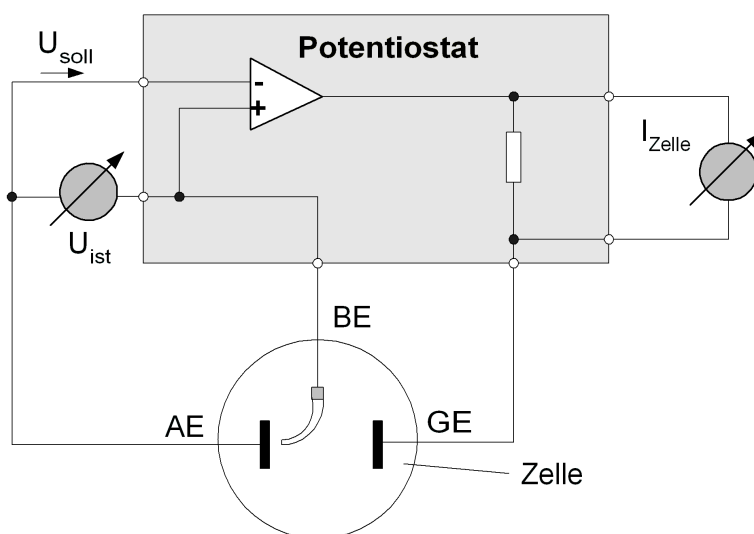


Abbildung 3.3: Prinzipschaltung einer potentiostatischen Anordnung

## 3.7 Modellschadstoffe und Nachweis der Mineralisierung

Zum Nachweis der photokatalytischen Wirksamkeit der  $\text{TiO}_2$ -Schichten und der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten werden unterschiedliche Modellschadstoffe herangezogen. Es werden Abbauprobversuche mit zwei unterschiedlichen Farbstoffen (Azo- und Indigofarbstoff) und einer aliphatischen Monocarbonsäure (Dichloressigsäure) durchgeführt. Alle Modellschadstofflösungen werden unter Verwendung von entionisiertem Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$  hergestellt.

### 3.7.1 Azofarbstoff AO7

Die als Modellschadstofflösung verwendete AO7-Lösung der Konzentration  $c_1 \approx 25 \mu\text{mol}$  wird durch Verdünnung aus einer Stammlösung der Konzentration  $c_0 = 120 \mu\text{mol}$  hergestellt. Für ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Farbstofflösung wird durch Zugabe eines Leitsalzes (LS) gesorgt. Dazu wird in der AO7-Lösung (Konzentration  $c_1$ ) Kaliumnitrat in der Konzentration  $\beta_{LS} = 4 \text{ g}/\text{L}$  gelöst. Der photokatalytische Abbau von AO7 wird unter anaeroben Bedingungen untersucht. Zum Nachweis des photokatalytischen Abbaus werden der Lösung alle  $t = 30$  Minuten mit einer Einmalpipette  $V = 2 \text{ mL}$  entnommen und photometrisch die Konzentrationsabnahme bestimmt. Dazu wird eine Absorptionsmessung bei der Wellenlänge  $\lambda = 483 \text{ nm}$  durchgeführt. Anhand der in Abbildung 3.4 gezeigten Kalibrationsgeraden (Geradengleichung:  $y = 0,0182x$ ) wird die Abbaurrate ermittelt.

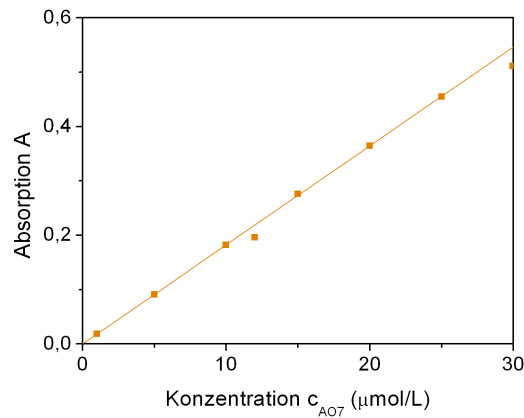


Abbildung 3.4: Kalibration Acid Orange 7

### 3.7.2 Indigokarmin

Aus einer Indigokarmin-Stammlösung ( $c_0 = 100 \mu\text{M}$ ) wird durch Verdünnung auf  $c_1 \approx 25 \mu\text{M}$  die Abbaulösung hergestellt. Als Leitsalz wird Kaliumchlorid ( $\beta_{LS} = 4 \text{ g/L}$ ) zur Abbaulösung zugesetzt. Während der Versuchsdauer wird der Lösung konstant über eine Glasfritte Luft zugeführt. Zur Kontrolle der photokatalytischen Aktivität werden alle  $t = 30$  Minuten mit einer Einmalpipette  $V = 2 \text{ mL}$  der Farbstofflösung entnommen und die Absorption bei  $\lambda = 608 \text{ nm}$  bestimmt. Mit Hilfe der Kalibrationsgeraden (Geradengleichung:  $y = 0,0175x$ ) wird die Konzentrationsabnahme ermittelt (Abbildung 3.5):

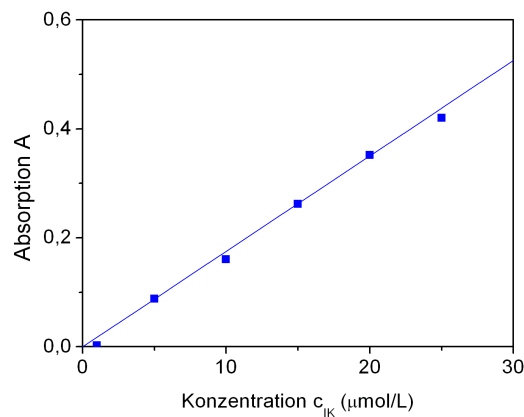


Abbildung 3.5: Kalibration Indigokarmin

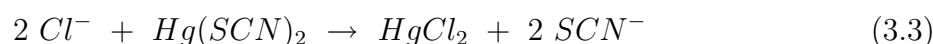
### 3.7.3 Dichloressigsäure

Zur photokatalytischen Mineralisierung wird Dichloressigsäurelösung (DCA) in der Konzentration  $c = 4,9 \text{ mM}$  angesetzt, dabei wird Kaliumnitrat ( $\beta_{LS} = 1 \text{ g/L}$ ) als Leitsalz



zugegeben. Durch Zugabe von Natronlauge in der Konzentration  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ M}$  wird der pH-Wert der Lösung auf  $\text{pH} \approx 3$  eingestellt. Nach Untersuchungen von *Leeb* zum photokatalytischen Abbau von DCA ergibt sich eine Steigerung der Abbauraten mit steigender Temperatur [89]. Um diesen Einfluss zu minimieren, wird die Temperatur bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  während der Versuchsdauer konstant gehalten. Da zur Umsetzung von Dichloressigsäure Sauerstoff erforderlich ist, wird der Lösung kontinuierlich Pressluft zugesetzt.

Der Nachweis der Mineralisierung von DCA erfolgt photometrisch durch Detektion des bei der Reaktion freiwerdenden Chlorids. Zum Einsatz kommt dabei die Quecksilber(II)-Thiocyanat-Eisen-Methode in Anlehnung an DIN EN ISO 15682-D31 [90, 91]. Das Messprinzip beruht auf der Umsetzung von chloridionenhaltigen Lösungen mit  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . Dabei entsteht wenig dissoziiertes Quecksilber(II)-chlorid. Gleichzeitig wird eine äquivalente Menge Thiocyanat-Ionen ( $\text{SCN}^-$ ) freigesetzt, die mit den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen der Eisen(III)-salzlösung dunkelrotes Eisen(III)-thiocyanat bilden.



Die Herstellung der Stamm- und Reagenzienlösungen ist in der DIN EN ISO 15682-D31 detailliert beschrieben. Zur Bestimmung des Chloridgehalts der Dichloressigsäurelösung werden der Lösung in definierten Zeitabständen  $V = 2,5 \text{ mL}$  entnommen und mit  $V = 1,5 \text{ mL}$  Reagenz umgesetzt. Die Messung der Absorption erfolgt bei  $\lambda = 468 \text{ nm}$  nach  $t = 5 \text{ min}$ . Zur Kalibration werden NaCl-Lösungen bekannter Massenkonzentration ( $\beta = 1, 5, 10, 20 \text{ mg/L}$ ) verwendet. Die Kalibration muss täglich durchgeführt werden, um eine eventuell auftretende Änderung der Eigenabsorption der Reagenzienlösung zu berücksichtigen. Mittels einer Kalibrationsgeraden wird der Chloridgehalt der Lösung in  $\text{mg/L}$  bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird der Chloridgehalt von der Massenkonzentration (Einheit:  $\text{mg/L}$ ) in die Stoffmengenkonzentration (Einheit:  $\mu\text{mol/L}$ ) umgerechnet.

## 3.8 Chemikalien und Geräte

Dieses Kapitel bietet eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese verwendeten Chemikalien sowie der zur Charakterisierung der Lösungen und Schichten verwendeten Geräte. Die Komponenten des photoelektrochemischen Messplatzes werden ebenfalls aufgeführt.

### 3.8.1 Chemikalien

Zur Herstellung der zinnorganischen Lösungen werden folgende Chemikalien eingesetzt:

Chemikalie	Summenformel	Molgewicht g/mol	Hersteller
Ammoniumfluorid, z. A.	$\text{NH}_4\text{F}$	37,04	Merck
Antimon(III)-fluorid	$\text{SbF}_3$	178,75	Chempur
Antimon(III)-n-butylat	$\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$	341,10	Gelest
Methanol, reinst	$\text{CH}_3\text{OH}$	32,04	Merck
Triethanolamin, reinst	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	149,19	Merck
Zinn(II)-ethylhexanoat	$\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$	405,11	Sigma-Aldrich

Tabelle 3.4: Chemikalien zur Herstellung der  $\text{SnO}_2$ -Sole

Die  $\text{TiO}_2$ -Kolloide werden unter Verwendung der folgenden Chemikalien synthetisiert:

Chemikalie	Summenformel	Molgewicht g/mol	Hersteller
2-Butoxyethanol, z. A.	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	118,18	Merck
Salpetersäure, 69 %, z. A.	$\text{HNO}_3$	63,01	Merck
Salzsäure, 37 %, reinst	$\text{HCl}$	35,45	Merck
Titan(IV)-ethylat	$\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	228,14	Chempur

Tabelle 3.5: Chemikalien zur Darstellung der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide

Als Modellschadstoffe und Leitsalze kommen die in der nachfolgenden Tabelle 3.6 aufgeführten Chemikalien zum Einsatz:

Chemikalie	Summenformel	Molgewicht g/mol	Hersteller
Acid Orange 7	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$	350,32	Sigma-Aldrich
Dichloressigsäure	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	128,94	Fluka
Indigokarmin	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$	466,35	Riedel-de-Haën
Kaliumchlorid, reinst	$\text{KCl}$	74,55	Riedel-de-Haën
Kaliumnitrat, z. A.	$\text{KNO}_3$	101,11	Merck
Natriumhydroxid, z. A.	$\text{NaOH}$	40,00	Merck

Tabelle 3.6: Chemikalien Modellschadstoffe

### 3.8.2 Übersicht über die verwendeten Geräte

Die Viskosität der metallorganischen Lösungen ist mit einem Rheometer *DV-III* von *Brookfield* mit einer Kegel-Platte-Geometrie gemessen worden.

Zur Applikation der Metalloxidschichten auf den Glassubstraten wird ein Dip-Coater der Firma *KSV*, Modell *DC* eingesetzt. Die nachfolgende Trocknung erfolgt in einem Trockenschrank *Heraeus Function Line UT 6*; die abschließende Temperung wird in einem Muffelofen *Nabertherm S27* durchgeführt.

Zur Schichtdickenmessung wird das *alpha-step 500* von *KLA-Tencor* eingesetzt. Der elektrische Widerstand der elektrisch leitfähigen Zinndioxidschichten wird bei einem Flächenwiderstand  $R_{\square} > 200 \text{ k}\Omega$  mit einem Multimeter von *Voltcraft M3610D* und bei einem Flächenwiderstand  $R_{\square} < 200 \text{ k}\Omega$  mit einem Vierpunktmessgerät von *Nagy*, Modell *SD 510* gemessen. Die UV/Vis-Spektren der Schichten sind mit einem Spektrometer der Firma *Zeiss*, *MCS 500* aufgenommen worden.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Schichten und Pulver sind mit einem *Siemens D 500 X-Ray*-Diffraktometer durchgeführt worden.

Die REM-Aufnahmen sind mit einem Rasterelektronenmikroskop *Leo 440i* aufgenommen worden. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein *FTIR 1600* von *Perkin-Ellmer* eingesetzt. Die Untersuchungen zur Zusammensetzung der Schichten sind mittels *SNMS INA 3*, *Specs GmbH* und mittels XPS (Multimethodengerät *LHS 10*, *Leybold-Heraeus*) an der FH SWF, Standort Soest, durchgeführt worden.

Zur Durchführung der photokatalytischen Mineralisierungsversuche wird der temperierbare Modellreaktor mit einer UV-Lampe (*450 W Xenon-Lampe*, *Osram*) bestrahlt; Lampenhaus und Netzgerät sind von der Firma *L.O.T-Oriel* bezogen worden. Zur photometrischen Untersuchung der Lösungen ist ein Photometer von *Shimadzu*, *UV-120-02* mit PMMA-halbmikro Küvetten der Firma *Brand* eingesetzt worden. Zur Polarisierung der Arbeitselektrode bei den photoelektrochemischen Messungen dient ein Potentiostat *Wenking POS 73*.

---



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Der Aufbau des Kapitels 4 ist in folgende Punkte untergliedert:

- Im Kapitel 4.1 werden die Benetzungseigenschaften der Substrate (Borosilikatglas, dotierte SnO<sub>2</sub>-Schichten) untersucht. Außerdem wird die Leistung der Lichtquelle (Photonenfluss) berechnet.
  - Kapitel 4.2 beschäftigt sich im Wesentlichen mit den Eigenschaften der undotierten und dotierten Zinndioxidschichten. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-Schichten werden umfassend charakterisiert, und die Kristallstruktur wird mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelt. Zur Untersuchung der Zusammensetzung und Homogenität der Schichten werden Konzentrations-Tiefenprofile mit SNMS aufgenommen. Abschließend werden als Voruntersuchungen zur Photokatalyse an Titandioxid beziehungsweise elektrochemisch unterstützten Photokatalyse an den SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokompositen die elektrolytischen Mineralisierungsraten der Modellschadstoffe an den SbF<sub>3</sub>-dotierten Zinndioxidschichten gemessen.
  - Das Kapitel 4.3 fasst die wesentlichen Ergebnisse der Messungen an Titandioxid-Nanopartikeln sowie -schichten zusammen. Dies umfasst die Messungen an den TiO<sub>2</sub>-Kolloiden zur Bestimmung der Partikelgröße sowie zur Berechnung der Bandlückenenergie  $E_{bg}$  aus Absorptionsmessungen. Die Kristallstruktur wird mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. SNMS-Untersuchungen an TiO<sub>2</sub>-Schichten zur Untersuchung der Zusammensetzung werden ebenfalls durchgeführt.
  - Im folgenden Kapitel 4.4 werden die TiO<sub>2</sub>-Schichten auf ihre photokatalytische Wirksamkeit untersucht. Dazu kommen drei unterschiedliche Modellschadstoffe (Acid Orange 7, Indigokarmin, Dichloressigsäure) zum Einsatz. Die hier ermittelten Daten dienen im Folgenden als Referenz für die photokatalytische Aktivität der SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokomposite.
  - Kapitel 4.5 beschäftigt sich mit der Synthese sowie den elektrischen und optischen Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokomposite in unterschiedlichen Zusammensetzungen. Zusätzlich wird die Kristallstruktur mit der Methode der Röntgendiffraktometrie untersucht. Außerdem werden detaillierte Untersuchungen zur Zusammensetzung sowie Homogenität der Nanokompositschichten mittels SNMS durchgeführt.
  - In Kapitel 4.6 werden die Ergebnisse der photokatalytischen sowie elektrochemisch unterstützten Photokatalyse an den Nanokompositen diskutiert. Darüber hinaus werden Photoströme an verschiedenen Schichtsystemen detektiert. Abschließend wird versucht, die experimentellen Befunde unter Einbeziehung bekannter Modelle zu Halbleiter-Elektrolyt- sowie Halbleiter-Halbleiter-Kontakten zu deuten.
-

## 4.1 Vorbemerkungen

### 4.1.1 Berechnung der Oberflächenenergie der Substrate

In der Literatur werden für die Oberflächenenergien von Glasoberflächen und Metalloxiden Werte angegeben, die über  $\sigma_s \approx 100$  mN/m liegen, so dass diese Oberflächen von den meisten Flüssigkeiten gut benetzt werden sollten. An der Atmosphäre bilden sich jedoch an diesen Oberflächen Adsorbatschichten (*Wasserhaut*), die die Oberflächenenergie des Festkörpers stark herabsetzen. Um eine Aussage über das Benetzungsverhalten der verschiedenen metallorganischen Lösungen und Kolloide auf den vorbehandelten Substraten machen zu können, werden die Oberflächenenergien des Glases sowie der SnO<sub>2</sub>:SbF<sub>3</sub>-Schichten, die als Substrate für die Kompositschichten eingesetzt werden, ermittelt.

Zur Berechnung der Oberflächenenergie der Substrate wird die Methode nach *Owens, Wendt, Zisman und Kaelble* herangezogen.

Ansatz:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \quad (4.1)$$

Dabei gilt:  $\sigma_{sl}$ : Grenzflächenspannung an der Phasengrenze fest/flüssig,  $\sigma_s$ : Oberflächenspannung des zu benetzenden Substrates,  $\sigma_l$ : Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit. Die Oberflächenenergie  $\sigma$  setzt sich additiv aus einem polaren Anteil  $\sigma^p$  und einem dispersen Anteil  $\sigma^d$  zusammen.

Unter Verwendung der *Young-Gleichung*

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (4.2)$$

kann man eine grenzflächenenergetische Zustandsgleichung  $\cos \theta = f(\sigma_s, \sigma_s^d, \sigma_l, \sigma_l^d)$  für den Cosinus des Kontaktwinkels  $\theta$  formulieren. Diese kann man in eine Geradengleichung der Form  $y = mx + b$  bringen. Dabei sind die Parameter folgendermaßen definiert:

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}, y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}, m = \sqrt{\sigma_s^p} \text{ und } b = \sqrt{\sigma_s^d}$$

In der Tabelle 4.1 sind die Oberflächenspannungen  $\sigma_l$  sowie der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung der zur Kontaktwinkelmessung verwendeten Flüssigkeiten angegeben:

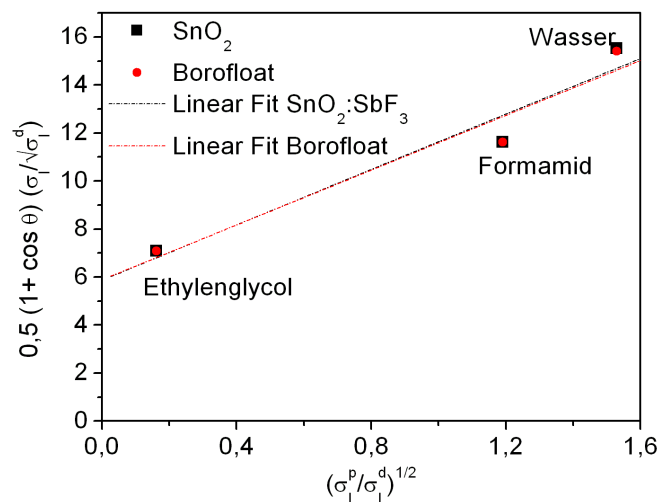
Zur Bestimmung der Oberflächenenergien der Substrate werden auf den Substraten jeweils an fünf unterschiedlichen Punkten Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die Mittelwerte dieser Messungen sind in der Tabelle 4.2 angegeben.

Mit Hilfe der angegebenen Werte werden die Parameter  $y$  und  $x$  berechnet und gegeneinander aufgetragen; dabei ergibt sich näherungsweise eine Gerade. Aus der Steigung  $m$  und

	disperser Anteil $\sigma_i^d$ mN/m	polarer Anteil $\sigma_i^p$ mN/m	Oberflächenspannung $\sigma$ mN/m
Wasser	21,8	51	72,8
Ethylenglycol	49,5	1,3	50,8
Formamid	23,5	33,4	56,9

Tabelle 4.1: Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten

	Borofloat		SnO <sub>2</sub> :SbF <sub>3</sub>	
	Kontaktwinkel	cos $\theta$	Kontaktwinkel	cos $\theta$
Wasser	12,3°	0,977	7,2°	0,922
Ethylenglycol	16,06°	0,961	12,4°	0,977
Formamid	12°	0,978	10,9°	0,982

Tabelle 4.2: Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten auf Borosilikatglas und SnO<sub>2</sub>:SbF<sub>3</sub>Abbildung 4.1: Graphische Ermittlung der Oberflächenenergie von Borosilikatglas und SnO<sub>2</sub>-Schichten

dem Achsenabschnitt  $b$  werden der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie der Festkörper bestimmt (Abbildung 4.1).

Für das Borofloatglas ergeben sich folgende Werte für die Oberflächenenergie:  $\sigma_s^d = 34,75$  mN/m für den dispersen,  $\sigma_s^p = 32,52$  mN/m für den polaren Anteil und somit als Oberflächenspannung  $\sigma_s = 67,27$  mN/m.

Die SnO<sub>2</sub>-Schicht weist eine Oberflächenspannung  $\sigma_s = 67,9$  mN/m auf, die sich aus dem polaren Anteil  $\sigma_s^p = 35,10$  mN/m und dem dispersen Anteil  $\sigma_s^d = 32,84$  mN/m zusammensetzt. Es ergeben sich also recht ähnliche Werte für die Oberflächenenergien der Festkörper.

per. Da der Kontaktwinkel und somit das Benetzungsverhalten im Wesentlichen durch die obersten 3 - 5 nm der Substratoberfläche beeinflusst werden, ist für das Benetzungsverhalten die an der Oberfläche adsorbierte Wasserhaut ausschlaggebend.

Für die kritische Oberflächenspannung  $\sigma_c$ , die den Grenzwert für die Benetzung darstellt, gilt folgender Zusammenhang:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} = \frac{\sigma_c}{\sigma_l} \quad (4.3)$$

Für die kritische Oberflächenspannung folgt daraus:  $\sigma_c \approx \sigma_s$ . Also sollten Flüssigkeiten, deren Oberflächenspannung  $\sigma_l < \sigma_c$  ist, die Substratoberflächen gut benetzen [92, 93].

#### 4.1.2 Lampenleistung & Photonenfluss

Die Ausgangsleistung der *450 W Xe-Bogenlampe* wird näherungsweise aus den Kennwerten, die der Hersteller (*L.O.T-Oriel*) [94] zur Verfügung stellt, berechnet. Aus Abbildung 3.2 wird als spektrale Bestrahlungsstärke für den relevanten Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$  ( $\Delta\lambda = 80 \text{ nm}$ ) ein Mittelwert von  $P_\lambda = 60 \text{ mWm}^{-2}\text{nm}^{-1}$  ermittelt. Der Hersteller gibt als Konversionsfaktor für den Aufbau (Lampenhause/Kondensator) einen Wert von  $KF = 0,12$  an. Durch Multiplikation der spektralen Bestrahlungsstärke mit dem Konversionsfaktor ergibt sich die Leistung im kollimierten Strahl in  $\text{mW/nm}$ . Durch den im Lampenhause integrierten Hohlspiegel ergibt sich laut technischem Datenblatt eine zusätzliche Leistungssteigerung um rund 35 %.

Für die Ausgangsleistung der Lampe folgt nun:

$$P_1 = P_\lambda \cdot \Delta \lambda \cdot KF = 60 \frac{\text{mW}}{\text{m}^2 \text{ nm}} \cdot 80 \text{ nm} \cdot 0,12 = 576 \text{ mW} \quad (4.4)$$

Zusammen mit der Leistungssteigerung, die sich durch den Hohlspiegel ergibt, folgt für die Ausgangsleistung der Lampe:

$$P = P_1 \cdot 1,35 = 777,6 \text{ mW} \quad (4.5)$$

Für den Photonenfluss  $\phi$  ergibt sich dann:

$$\phi = \frac{P \cdot \lambda}{h \cdot c} = 1,4 \cdot 10^{18} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}} (= 2,33 \mu\text{mol/s}) \quad (4.6)$$

Daraus folgt, dass von der Lampe näherungsweise  $\phi = 8 \text{ mmol/h}$  Photonen ausgestrahlt werden. Photokatalytische Reaktionen laufen normalerweise mit Quantenausbeuten von rund  $\eta = 1 \%$  ab. Wenn man nun annimmt, dass ein Photon ein Schadstoffmolekül der mittleren Molmasse  $M \approx 100 \text{ g/mol}$  mineralisiert, dann werden, wenn alle Photonen auf photokatalytisch aktives Material treffen, maximal  $80 \mu\text{mol}$  Schadstoff pro Stunde abgebaut [60].



## 4.2 Transparente, elektrisch leitfähige Zinndioxidschichten

Als transparente, elektrisch leitfähige Elektroden kommen heutzutage häufig ITO-Schichten (ITO  $\equiv$  Indium-Tin-Oxide) zum Einsatz. Nach dem Stand der Technik werden diese Schichten durch Vakuumverfahren, Sputtern oder über CVD (Chemical Vapour Deposition) aufgebracht. Diese Verfahren sind jedoch mit einigen Nachteilen behaftet. Einerseits erfordern sie einen hohen apparativen Aufwand, andererseits können nur begrenzte Flächen beschichtet werden. Nasschemische Herstellungsverfahren bieten den Vorteil, dass sie die homogene Beschichtung großflächiger beziehungsweise kompliziert geformter Substrate ermöglichen und dies mit geringem apparativen Aufwand durchzuführen ist. Da der Markt für elektrooptische Bauelemente weiter expandiert und transparente elektrisch leitfähige Schichten vielfältige Anwendungen finden, sucht man heutzutage jedoch nach alternativen TCO-Materialien, da Indium ein sehr begrenzt zur Verfügung stehender und zudem sehr teurer Rohstoff ist (Primärproduktion: 300 t pro Jahr, März 2004: 600 US-Dollar/kg) [4, 1]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine transparente, elektrisch leitfähige Beschichtung auf Basis von Zinndioxid entwickelt. Vorteile von Zinndioxid gegenüber ITO sind neben dem erheblich geringeren Preis für die metallorganischen Edukte unter anderem auch eine höhere chemische Stabilität sowie höhere mechanische Härte der Metalloxidschichten.

Der Einsatz von Zinn(II)-ethylhexanoat als molekulare Vorstufe („Precursor“) zur nasschemischen Herstellung von  $\text{SnO}_2$ -Schichten wird in der Literatur im Gegensatz zur Verwendung von Sn(II)- und Sn(IV)-chloriden sowie Sn(IV)-alkoxiden nur wenig beschrieben. Dabei zeichnet Zinn(II)-ethylhexanoat dadurch aus, dass es preiswert und im Gegensatz zu Zinn(IV)-Alkoxiden sehr stabil gegen Hydrolysereaktion ist und so umständliches Handling unter Schutzgasatmosphäre entfällt. *Tsunashima et al.* beschreiben die Synthese von  $\text{SnO}_2$ -Filmen durch thermische Zersetzung von Zinn(II)-ethylhexanoat [22]. *Mackenzie* und *Park* setzen Zinn(II)-ethylhexanoisopropylat als Edukt zur sol-gel-technischen Herstellung von Zinndioxid-Filmen ein [17].

### 4.2.1 Auswahl des Lösungsmittels

Da die meisten metallorganischen Verbindungen gut in Xylol löslich sind, wird es häufig als Lösungsmittel bei der metallorganischen Deposition eingesetzt [73, 95]. Außerdem zeichnet sich Xylol aufgrund seiner niedrigen Oberflächenspannung durch ein gutes Benetzungsverhalten auf den meisten Substraten aus. Allerdings hat Xylol einen relativ niedrigen Dampfdruck ( $p_D = 10$  hPa,  $T = 20$  °C, Siedepunkt (Sdp):  $T = 137 - 140$  °C). Im Rahmen von Vorversuchen sind mit Xylol keine befriedigenden Ergebnisse erreicht worden. 1-Butanol, das in Voruntersuchungen zu dieser Arbeit ebenfalls auf seine Eignung als Lösungsmittel untersucht wurde, hat auch einen sehr niedrigen Dampfdruck ( $p_D = 6,7$  hPa,  $T = 20$  °C, Sdp:  $T = 116 - 118$  °C) [96]. Die Verwendung von schwerflüchtigen Lösungsmitteln wie 1-Butanol und Xylol führt zu fließenden und daher hinsichtlich der Schichtdicke über die Länge des Substrates zu inhomogenen Filmen. Methanol dagegen hat mit  $p_D = 128$  hPa,  $T = 20$  °C einen sehr hohen Dampfdruck (Sdp:  $T = 64,5$  °C) [97]. Aufgrund des hohen Dampfdruckes verdampft das Methanol schon während der

Aufwärtsbewegung der Substrate aus dem auf dem Substrat zurückbleibenden Flüssigkeitsfilm. Auf dem Substrat verbleibt somit eine hochviskose, kaum fließende Schicht, so dass die Schichtdicke über die Länge des Substrates konstant ist.

#### 4.2.2 Auswahl des Stabilisators

Um TCOs mit gleich bleibenden elektrischen und optischen Eigenschaften durch metallorganische Deposition herstellen zu können, müssen die Beschichtungslösungen homogen und langzeitstabil sein. Mit dem als Precursor verwendeten Zinn(II)-ethylhexanoat lässt sich in Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol sowie 1-Butanol) ohne modifizierende Zusätze keine langzeitstabile Lösung herstellen. Bereits nach  $t = 60$  Minuten fällt ein zinnhaltiger, weißer Feststoff aus der Lösung aus. Um dies zu verhindern, ist die Zugabe modifizierender Zusätze, die als Ligand beziehungsweise Chelatbildner wirken und die Ausgangsverbindung sterisch abschirmen, erforderlich. Acetylaceton (AcAc), Acetessigester (AEE), Diethanolamin und Triethanolamin (TEA) werden auf ihre stabilisierende Wirkung für Zinn(II)-ethylhexanoat in Methanol untersucht. Die Stabilisatoren werden jeweils äquimolar zum Zinnedukt eingesetzt.

Da Gel- beziehungsweise Feststoffbildung einen Anstieg der Lösungsviskosität zur Folge haben, wird die Stabilität der metallorganischen Lösungen durch Viskositätsmessungen mit einem Rotationsviskosimeter mit einer Kegel-Platte-Geometrie verfolgt. Die Messungen erfolgen mit der Spindel CP 42, einem Probenvolumen von  $V = 1$  mL und mit  $U = 100$  Umdrehungen pro Minute bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C. Es werden Viskositätsmessungen an undotierten sowie  $\text{SbF}_3$ -dotierten metallorganischen Lösungen durchgeführt.

Acetylaceton ist ein Diketon; diese zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass sie gute Chelatbildner sind. In der Abbildung 4.2a ist der Einfluss von Acetylaceton und in Abbildung 4.2b der Einfluss von Acetessigester auf die Viskosität der undotierten und  $\text{SbF}_3$ -dotierten zinnorganischen Lösungen gezeigt.

Nach Zugabe von Acetylaceton beziehungsweise Acetessigester sind die zur Beschichtung verwendeten metallorganischen Lösungen transparent, homogen und farblos. Die AcAc-stabilisierten metallorganischen Lösungen weisen eine Viskosität von  $\eta = 1,1$  mPas auf, durch Zugabe von AEE haben die metallorganischen Lösungen eine Viskosität von  $\eta = 1,2$  mPas. Gelbildung oder Feststoffausfällung wird auch nach mehreren Monaten nicht beobachtet, das heißt, das sowohl Acetylaceton als auch Acetessigester als Stabilisatoren für die zinnorganischen Lösungen eingesetzt werden können.

Des Weiteren werden aus der Gruppe der Alkanoamine Diethanolamin und Triethanolamin auf ihre stabilisierende Wirkung überprüft. Mit Diethanolamin kann die zinnorganische Lösung nicht ausreichend stabilisiert werden, da bereits nach einem Tag Feststoffbildung einsetzt. Eine weitere Erhöhung der Diethanolaminkonzentration führt ebenfalls nicht zur Bildung einer stabilen Beschichtungslösung.

Im Gegensatz zu Diethanolamin ist mit Triethanolamin die Synthese klarer und homogener Lösungen möglich. Nach Zugabe von Triethanolamin färben sich die Lösungen gelb bis

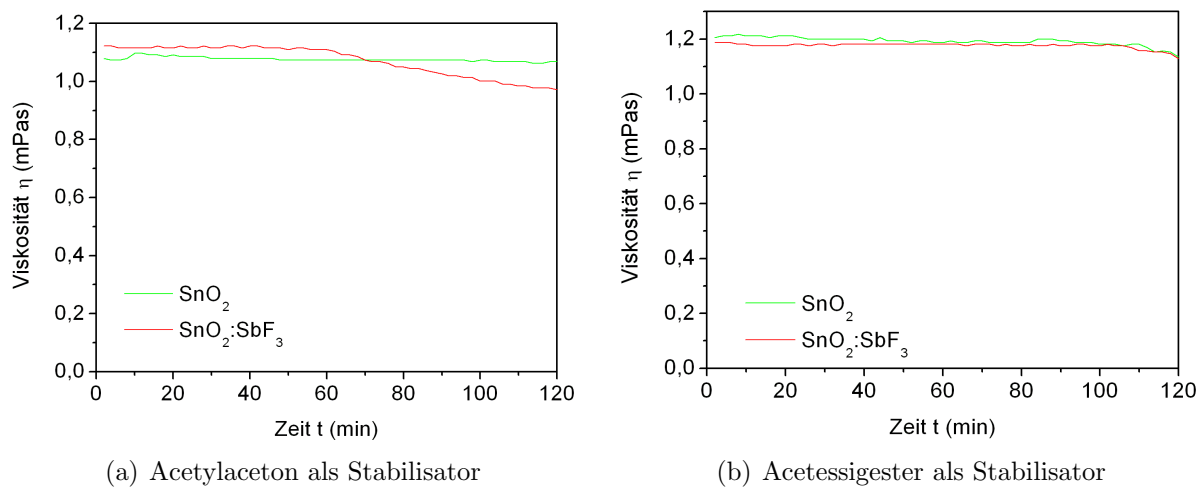


Abbildung 4.2: *Einfluss von AcAc und AEE als Stabilisator auf die Viskosität der metallorganischen Lösung*

orange. In den TEA-stabilisierten Beschichtungslösungen setzt auch nach mehreren Monaten keine Gelierung oder Feststoffbildung ein. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen der undotierten und mit Antimon, Fluor sowie Antimon(III)-fluorid dotierten Lösungen ist in Abbildung 4.3a gezeigt. Der Anstieg der Viskosität während der Messung wird durch das Verdunsten von Methanol, das als Lösungsmittel dient, verursacht. Die Viskositäten der Lösungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

metallorganische Lösung	Viskosität $\eta$ in mPas
SnO <sub>2</sub>	2,17 - 3,01
SnO <sub>2</sub> : Sb	2,18 - 2,76
SnO <sub>2</sub> : F	2,37 - 2,99
SnO <sub>2</sub> : SbF <sub>3</sub>	1,94 - 2,17

Tabelle 4.3: *Viskosität der mit Triethanolamin stabilisierten dotierten zinnorganischen Lösungen*

Zwischen der Schichtdicke des Gelfilmes getauchter Schichten und der Viskosität gilt nach der *Landau-Levich-Gleichung* folgender Zusammenhang:  $d \propto \eta^{\frac{2}{3}}$ . Aufgrund dieser Abhängigkeit ist es wichtig, dass die Viskosität der Beschichtungslösungen über einen langen Zeitraum konstant bleibt, damit reproduzierbare Bedingungen und somit Schichteigenschaften gewährleistet sind. Um die Langzeitstabilität auch messtechnisch erfassen zu können, ist die Viskosität der Lösung nach einem Zeitraum von zwei Monaten erneut gemessen worden. Aus Abbildung 4.3b ist ersichtlich, dass sich die Viskosität innerhalb dieses Zeitraums praktisch nicht ändert.

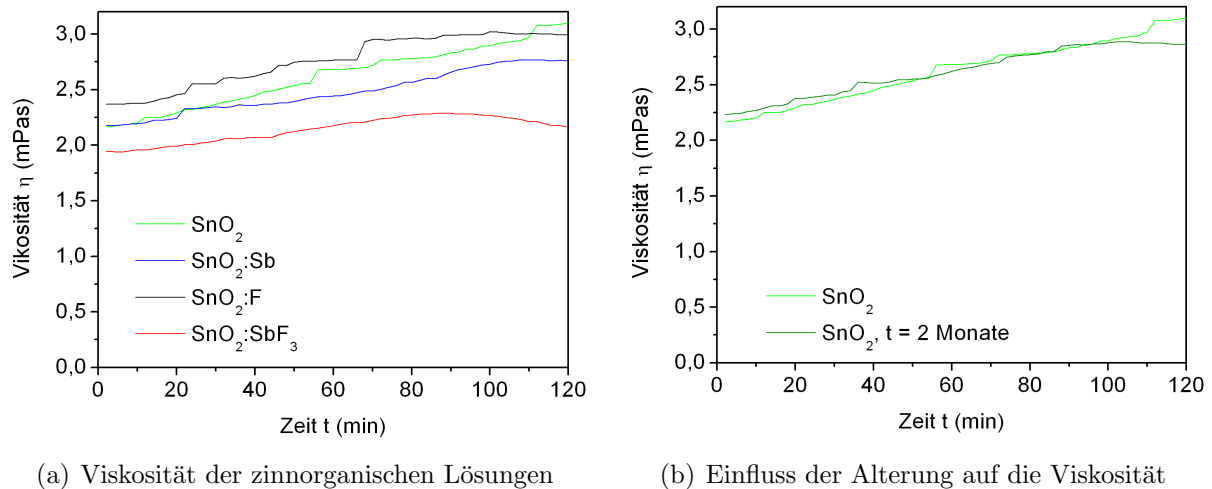


Abbildung 4.3: *Einfluss von Triethanolamin als Stabilisator auf die Viskosität der zinnorganischen Lösungen*

Neben der Langzeitstabilität der Beschichtungslösung müssen folgende Kriterien, die die Eigenschaften der Schicht beeinflussen, bei der Auswahl eines geeigneten stabilisierenden Zusatzes berücksichtigt werden:

- Benetzung des Substrates
- Homogenität der Schicht, keine Rissbildung während der Wärmebehandlung
- elektrische Eigenschaften (niedriger Widerstand)
- optische Eigenschaften (hohe Transmission)

#### *Qualität der Zinndioxidschichten*

Mit Acetylaceton und Acetessigester ist die Herstellung transparenter und rissfreier Schichten mit Ziehgeschwindigkeiten  $v_z = 0,2 - 1,2 \text{ cm/s}$  möglich. Die Acetylaceton-stabilisierte Lösung führt jedoch im Gegensatz zu Acetessigester-haltigen Lösungen nicht zu homogenen Schichten. Die Schichten weisen längs zum Substrat Inhomogenitäten in Form von Schlieren auf. Die Schlierenbildung verstärkt sich bei der Verwendung höherer Ziehgeschwindigkeiten. Der Einsatz von Triethanolamin als Stabilisator führt im Gegensatz zur Verwendung von Acetylaceton beziehungsweise Acetessigester zu Schichten von besserer optischer Qualität. Die Schichten sind homogen und ohne Fehlstellen. Auch bei der Betrachtung unter dem Mikroskop mit 100-facher Vergrößerung sind keine Risse sichtbar (Abbildung 4.4). In die Schicht ist ein Gitterschnitt eingebracht worden, da sonst bedingt durch die hohe Homogenität der Schicht diese auf dem Substrat nicht erkennbar gewesen ist.<sup>13</sup>

<sup>13</sup>Methode nach DIN zur Überprüfung der Haftfestigkeit von Schichten auf Substraten

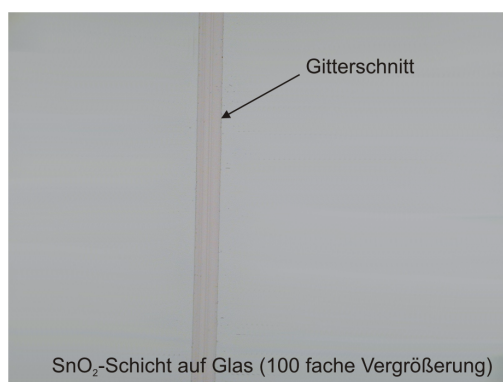


Abbildung 4.4: *Auffichtaufnahme SnO<sub>2</sub>-Schicht auf Borosilikatglas*

Da im Vergleich der drei eingesetzten Stabilisatoren mit Triethanolamin auch die niedrigsten elektrischen Widerstände erreicht werden, wird TEA bevorzugt zur Herstellung der transparenten, elektrisch leitfähigen Schichten eingesetzt. Diese Schichtsysteme sind umfassend hinsichtlich der elektrischen und optischen Eigenschaften sowie der Kristallstruktur und Zusammensetzung charakterisiert worden. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Da sich im Verlauf der Arbeiten herauskristallisiert hat, dass mit Antimon(III)-fluorid als Dotand die besten Ergebnisse hinsichtlich elektrischer und optischer Schichteigenschaften (höchste elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger hoher optischer Transmission) erreicht werden, sind diese Ergebnisse jeweils den Ergebnissen der undotierten Zinndioxidschichten gegenübergestellt worden.

### 4.2.3 Eigenschaften der Zinndioxidschichten

Die Ergebnisse der Schichtdicken und Widerstandsmessungen, die unter dem Einfluss verschiedener Parameter wie zum Beispiel Ziehgeschwindigkeit und Sintertemperatur untersucht worden sind, werden in den nächsten Abschnitten zusammengefasst.

#### 4.2.3.1 Benetzungsverhalten

Eine wichtige Voraussetzung zur Applikation homogener Filme auf dem Substrat ist, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_l$  kleiner als die kritische Oberflächenspannung  $\sigma_c$  des Substrates ist. Um dies zu überprüfen und so eine Vorhersage über das Benetzungsverhalten zu ermöglichen, wird mit einem Tensiometer die Oberflächenspannung der metallorganischen Lösungen ermittelt. Die Oberflächenspannungen der metallorganischen Lösungen betragen  $\sigma_l = 29 - 30$  mN/m. Die Zugabe von Dotanden hat keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenspannung der Lösung. Da die Oberflächenspannungen  $\sigma_l < \sigma_c$  sind (siehe 4.1.1), wird eine vollständige und homogene Benetzung des Substrates erwartet und experimentell bestätigt.

### 4.2.3.2 Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf Schichtdicke und Leitfähigkeit

Die Abbildung 4.5a zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit. Die Schichtdicke nimmt nahezu linear mit steigender Ziehgeschwindigkeit zu. Bei  $v_z = 0,1$  cm/s haben die Zinndioxidschichten eine Schichtdicke von  $d = 90$  nm, mit  $v_z = 1,0$  cm/s werden Schichtdicken von  $d = 400$  nm erzielt. Allerdings bilden sich in den Zinndioxidschichten, die mit  $v_z > 0,7$  cm/s gezogen wurden, feine Risse, so dass die maximal erreichbare Schichtdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von  $v_z = 0,7$  cm/s für eine Einfachbeschichtung bei  $d = 280$  nm liegt. Mehrfachbeschichtungen werden mit  $v_z = 0,5$  cm/s durchgeführt. Die Schichtdicke unterliegt über die Breite des Substrates geringen Schwankungen von  $\Delta d = \pm 5$  nm. Die Applikation von Mehrfachbeschichtungen führt zu einer linearen Zunahme der Schichtdicke mit der Anzahl der Beschichtungen.

Der elektrische Flächenwiderstand nimmt mit steigender Schichtdicke bei den undotierten Zinndioxidschichten ab (Abbildung 4.5b). Der Einfluss der Schichtdicke auf den elektrischen Widerstand der  $\text{SbF}_3$ -dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten ist nicht so ausgeprägt. Der Flächenwiderstand dieser Schichten liegt bei  $R_{\square} \approx 2$  k $\Omega$ . Die Abnahme des Flächenwiderstandes  $R_{\square}$  sollte proportional zu  $1/d$  sein. Dieses Verhalten wird hier jedoch nicht beobachtet, da es sich bei diesen Schichten, bedingt durch das Herstellungsverfahren, nicht um dichte, sondern um poröse Schichten handelt.

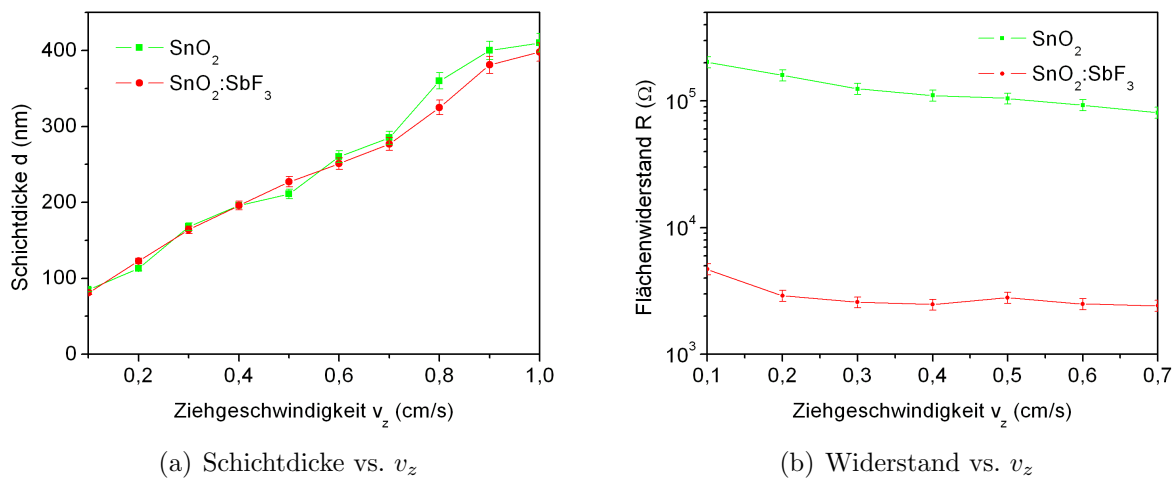
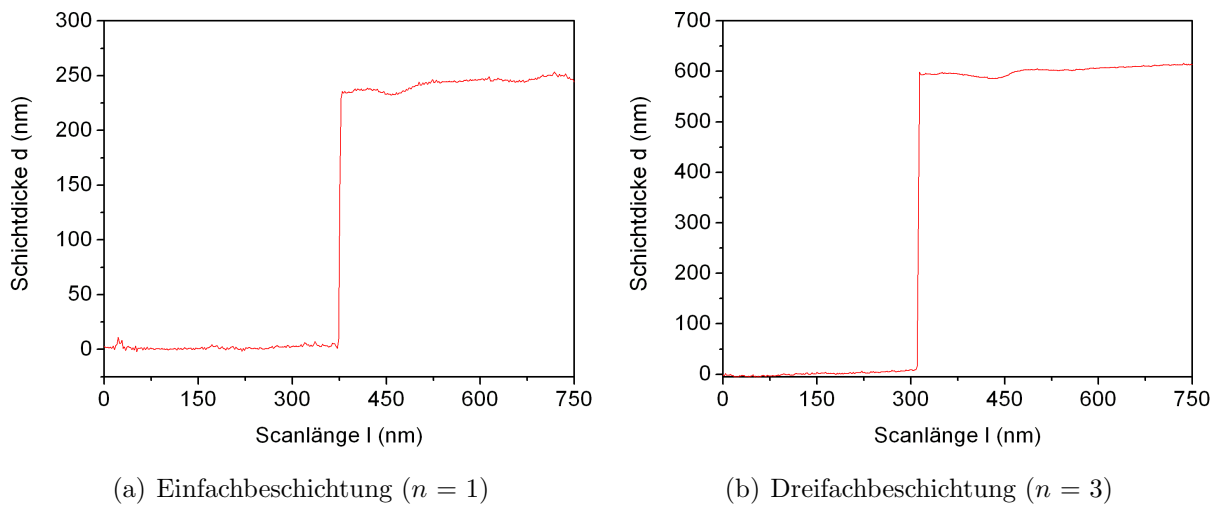


Abbildung 4.5: Schichtdicke und Flächenwiderstand der  $\text{SnO}_2$ -Schichten als Funktion der Ziehgeschwindigkeit

Abbildung 4.6 zeigt die Schichtdickenprofile von  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten für eine Einfach- sowie eine Dreifachbeschichtung nach der Temperung bei  $T = 550$  °C. Die Messung ist an einer Ätzkante im Abstand  $l = 1$  cm von der Unterkante des Substrates durchgeführt worden.<sup>14</sup> Die Schichtdicke der Einfachbeschichtung beträgt  $d \approx 230$  nm, durch die Dreifachbeschichtung wird eine Schichtdicke von  $d \approx 600$  nm erreicht.

<sup>14</sup>Ätzlösung: HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 4 : 5,  $t = 30$  s

Abbildung 4.6: *Profilometrische Schichtdickenmessung an Zinndioxidschichten*

#### 4.2.3.3 Einfluss der Sintertemperatur auf die Schichtdicke und den elektrischen Widerstand

Nach dem Trocknungsschritt bei  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  bleibt auf dem Glas ein Gelfilm mit einer Schichtdicke  $d \approx 1000 \text{ nm}$  zurück (Abbildung 4.7).<sup>15</sup> Dieser Gelfilm weist keine elektrische Leitfähigkeit auf. Wie bereits in Abbildung 4.6 gezeigt, ist nach der Hochtemperaturwärmebehandlung nur noch eine Schichtdicke von  $d \approx 230 \text{ nm}$  gemessen worden, das heißt, dass durch die Wärmebehandlung eine Schrumpfung des Gelfilms normal zur Oberfläche um rund 80 % verursacht wird und die Zinndioxidschicht durch die Temperung stark verdichtet wird.

Der Einfluss der Sintertemperatur im Temperaturbereich  $\Delta T = 400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$  auf die Schichtdicke und die elektrische Leitfähigkeit der Zinndioxidschichten wird in der Abbildung 4.8 gezeigt. Bei  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt die maximal mögliche Sintertemperatur für Zinndioxidschichten auf Borosilikatglas, da höhere Sintertemperaturen (ab  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auch schon bei geringen Expositionszeiten von  $t = 10 \text{ Minuten}$  zur Erweichung des Glases führen. Die Transformationstemperatur von Borosilikatglas wird vom Hersteller bei  $T = 525 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben [88].

Es zeigt sich, dass Sintertemperaturen  $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$  auf die Schichtdicke keinen signifikanten Einfluss haben. Da die organischen Bestandteile der Precursormaterialien bei  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  schon weitgehend aus der Schicht entfernt sind, hat eine höhere Sintertemperatur keine weitere Verdichtung der Zinndioxidschicht zur Folge. Der elektrische Widerstand wird jedoch durch die Sintertemperatur beeinflusst und nimmt mit steigender Sintertemperatur stark ab, da erst bei höheren Temperaturen die Umwandlung der amorphen Schicht in die kristalline Cassiterit-Modifikation stattfindet beziehungsweise die Kristallinität der

<sup>15</sup>Messung an Tauchkante, da die Herstellung einer sauberen Ätzkante an dem Gelfilm nicht möglich war

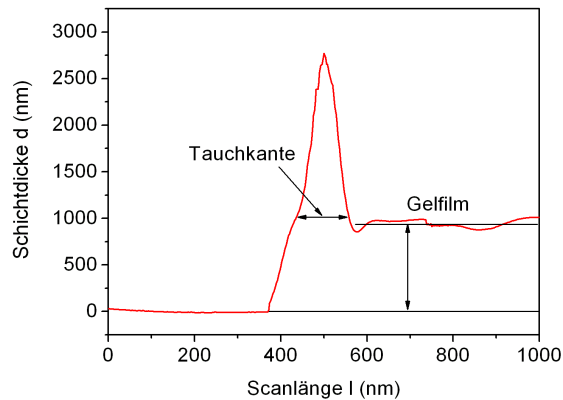


Abbildung 4.7: Profilometrische Schichtdickenmessung nach Trocknung bei  $T = 200\text{ °C}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$

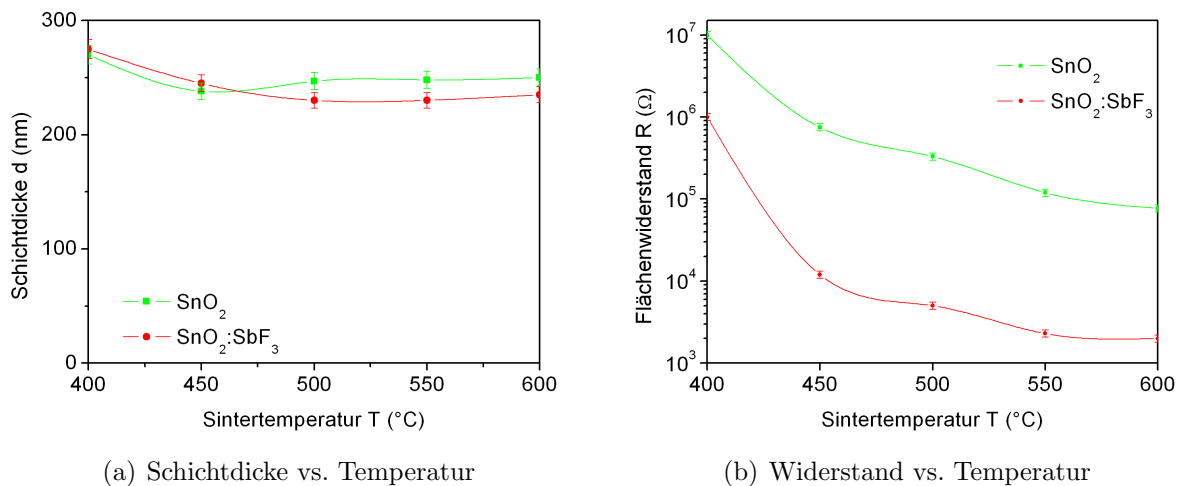


Abbildung 4.8: Einfluss der Sinter Temperatur auf Schichtdicke und Widerstand

Schicht vergrößert wird (siehe auch XRD-Messungen: Kapitel 4.2.6) [16]. Durch Verlängerung der Sinterzeit wird keine weitere Abnahme des elektrischen Widerstandes erreicht.

Eine ähnliche Untersuchung zum Verhalten des elektrischen Widerstandes antimon-dotierter  $\text{SnO}_2$ -Schichten aus Zinn(IV)-chlorid in Abhängigkeit von Sinterzeit und Sinter Temperatur haben *Burghard et al.* durchgeführt. Die höchste elektrische Leitfähigkeit wird auch in dieser Untersuchung bei einer Sinter Temperatur von  $T = 550\text{ °C}$  erreicht [25].



#### 4.2.3.4 Einfluss des Substrates auf den elektrischen Widerstand

Zur Untersuchung des Substrateinflusses auf die elektrischen Eigenschaften der Zinndioxidschichten sind folgende Gläser als Substrate ausgewählt worden:

- Kalk-Natron-Floatglas (chemische Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$ : 72,8 %,  $\text{CaO}$ : 8,6 %,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 13,8 %,  $\text{MgO}$ : 3,6 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,7 %)
- Kalk-Natron-Floatglas mit  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Sperrschicht<sup>16</sup>
- Borosilikatglas (Zusammensetzung: siehe 3.4)

Wie Abbildung 4.9 zeigt, hat die Auswahl des Substrates entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Zinndioxidschichten. Die Widerstandsmessungen zeigen, dass sich das Kalk-Natron-Floatglas nicht als Substrat für hochleitfähige Schichten eignet. Die Ursache dafür liegt im hohen Natrium-Gehalt des Glases. Natrium-Ionen haben einen Ionenradius von 0,102 nm; daher sind sie aufgrund der geringen Größe sehr beweglich und können bereits bei Temperaturen unter 100 °C in die aufgebrachte Schicht diffundieren. Dadurch werden die gewünschten Beschichtungseigenschaften und hier im speziellen die elektrische Leitfähigkeit negativ beeinflusst. Dieser  $\text{Na}^+$ -Diffusion kann man mit Hilfe von Sperrschichten, die aus Siliziumdioxid und Titandioxid bestehen und vor der eigentlichen Beschichtung auf das Glas gebracht werden, entgegenwirken. Allerdings wird auch mit den Sperrschichten auf dem Floatglas nicht die elektrische Leitfähigkeit der auf Borosilikatglas aufgetragenen  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten erreicht. Daher wird das Borosilikatglas vorzugsweise als Substrat eingesetzt.

#### 4.2.4 Dotierung von Zinndioxid

Bei stöchiometrisch reinem Zinndioxid handelt es sich um einen elektrischen Isolator. Die elektrische Leitfähigkeit wird bei undotierten  $\text{SnO}_2$  durch Sauerstoff-Fehlstellen verursacht (intrinsische Dotierung). Um Leitfähigkeiten zu erreichen, die für technische Anwendungen interessant sind, muss Zinndioxid mit geeigneten Elementen dotiert werden. Die Dotierung von Zinndioxid erfolgt mit dreiwertigen oder fünfwertigen Ionen, die auf Gitterplätze des Zinns eingebaut werden und als Donatoren beziehungsweise Akzeptoren wirken. Des Weiteren ist auch die Dotierung mit einfach negativ geladenen Ionen wie zum Beispiel Halogeniden möglich, die den Sauerstoff im Zinndioxidgitter substituieren. Durchgesetzt hat sich die Dotierung von Zinndioxid mit Fluor [18, 19, 20, 21] sowie Antimon [22, 23, 24, 25]. In der neueren Literatur finden sich auch Informationen über die Dotierung von Zinndioxid mit fünfwertigem Wolfram, Tantal sowie Niob [43]. *Orel et al.* setzen zur Dotierung Molybdän sowie Mo:Sb-Gemische ein [99].

Zur Dotierung mit Fluor wird Ammoniumfluorid ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) als Edukt eingesetzt. Dies hat sich gegenüber anderen Fluorchemikalien durch seine gute Löslichkeit im verwendeten

---

<sup>16</sup>Ansatz für Sperrschichtsol: siehe [98]

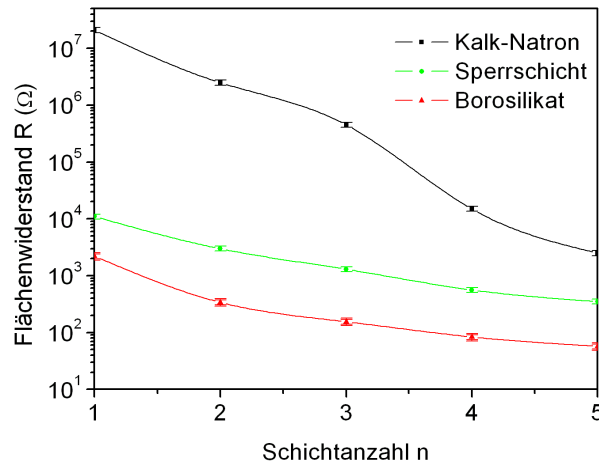


Abbildung 4.9: *Substrateinfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Zinndioxidschichten*

Alkohol, der Möglichkeit zur Herstellung langzeitstabiler Beschichtungslösungen sowie transparenter Schichten durchgesetzt. Mit anderen Fluor-Verbindungen konnten nur mäßig stabile Beschichtungslösungen und/oder milchig-trübe Schichten synthetisiert werden.

Als Antimonquellen werden Antimon(III)-n-butylat sowie Antimon(III)-fluorid eingesetzt. Über die Dotierung von Zinndioxid mit Antimon(III)-fluorid liegen in der bekannten Literatur keine Informationen vor. Antimon(III)-chlorid, das häufig in zinnorganischen Lösungen aus Zinn(IV)-chlorid zur Dotierung Verwendung findet, kann nicht stabil in die metallorganische Lösung eingebracht werden. Bereits nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung ein weißer Feststoff aus, und dies kann auch durch Erhöhung der Stabilisatorkonzentration nicht verhindert werden.

Fluor- und Antimon-Ionen eignen sich aufgrund der nur geringen Abweichung im Ionenradius gegenüber der Ionenradien der Atome des Wirtsgitters besonders gut zur Dotierung, da so beim Einbau der Ionen in das Gitter nur geringe Verzerrungen in der Struktur auftreten [100].

Ion	Ionenradius
Sn <sup>4+</sup>	0,071 nm
O <sup>2-</sup>	0,140 nm
Sb <sup>5+</sup>	0,060 nm
F <sup>-</sup>	0,133 nm

Tabelle 4.4: *Ionenradien*

#### 4.2.4.1 Elektrische Eigenschaften undotierter Zinndioxidschichten

Bei undotierten Zinndioxidschichten liegt die Ursache für die elektrische Leitfähigkeit im Vorhandensein von Sauerstoff-Fehlstellen und damit einer Nicht-Stöchiometrie des Zinndioxids. Eine undotierte  $\text{SnO}_2$  Schicht hat einen Flächenwiderstand  $R_{\square} = 2 - 3 \text{ M}\Omega$  ( $\equiv \rho = 70 \text{ }\Omega\text{cm}$ ). Durch Mehrfachbeschichtungen wird der spezifische Widerstand bis auf  $\rho = 1 \text{ }\Omega\text{cm}$  abgesenkt (Abbildung 4.10).

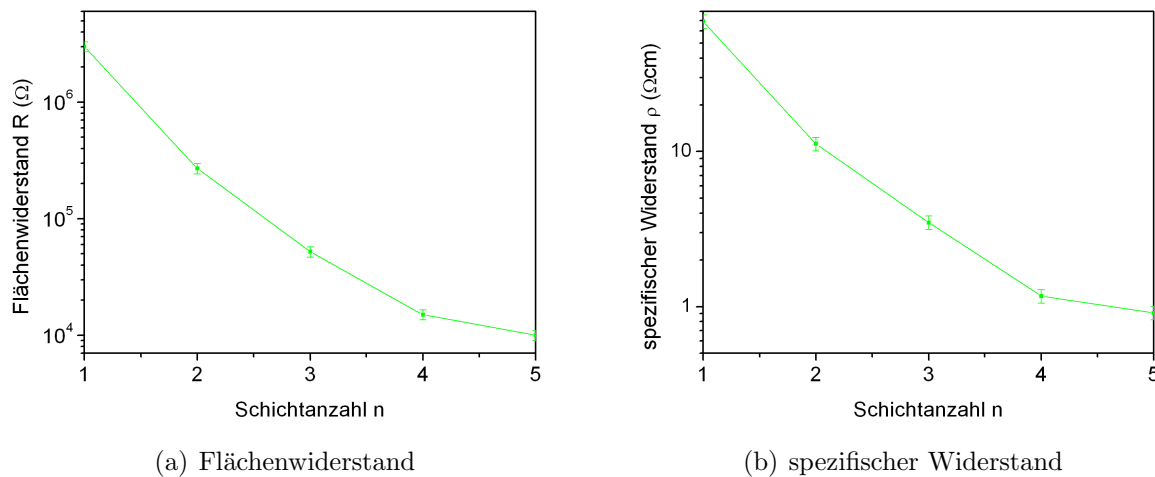


Abbildung 4.10: Flächen- und spezifischer Widerstand undotierter Zinndioxidschichten

Bei den Mehrfachbeschichtungen (siehe Abbildung 4.10 - 4.14) wird beobachtet, dass der elektrische Widerstand stärker als  $1/d$  abnimmt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei den Mehrfachbeschichtungen jeweils durch den erneuten Tauchvorgang die Poren der darunter liegenden Schicht aufgefüllt werden und so die Schicht verdichtet wird.

#### 4.2.4.2 Elektrische Eigenschaften F-dotierter Zinndioxidschichten

Die Dotierung des Zinndioxids mit Fluor erfolgt aus Ammoniumfluorid als Edukt. Da Ammoniumfluorid allerdings bei einer Temperatur von  $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$  in die gasförmigen Produkte Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Flußsäure ( $\text{HF}$ ) zerfällt, wäre für einen effektiven Einbau des Fluors in die Zinndioxidmatrix vermutlich eine Trocknungstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des  $\text{NH}_4\text{F}$  vorteilhafter. Vorversuche, in denen die Trocknungstemperatur auf  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  abgesenkt wurde, führten allerdings zu inhomogenen Filmen. Deshalb ist die Dotanden-Konzentration auf 40 Mol-% erhöht worden, um so einen effektiven Einbau des Fluors in die Zinndioxidmatrix zu erzielen.

Der Verlauf des Flächenwiderstandes sowie des spezifischen Widerstandes der  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -Schichten ist in Abbildung 4.11a dargestellt. Um den Dotierungserfolg zu verdeutlichen, sind die Ergebnisse der undotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten ebenfalls in den Diagrammen dargestellt.

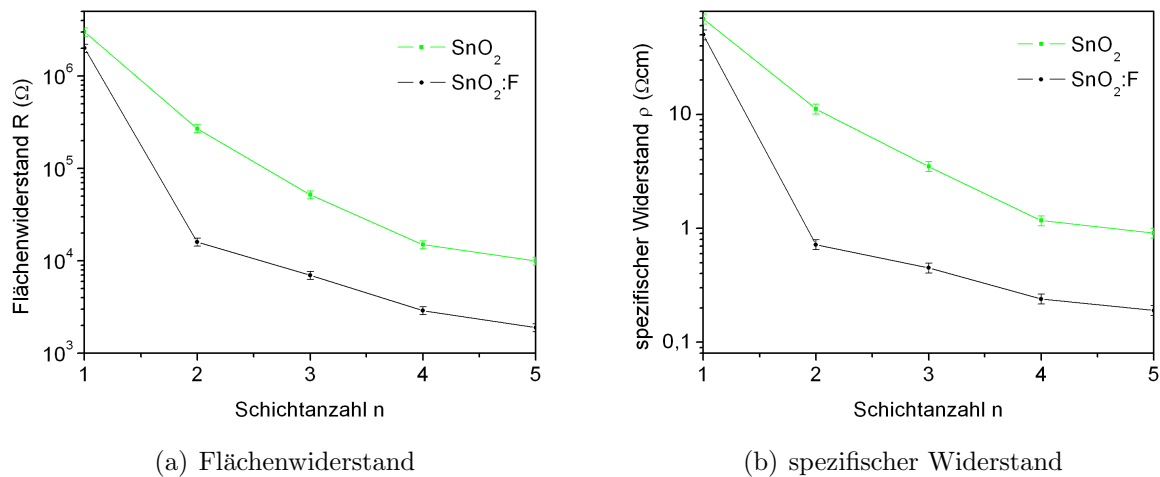


Abbildung 4.11: Elektrische Eigenschaften Fluor-dotierter Zinndioxidschichten

Durch Dotierung mit Fluor wird für eine Fünffachbeschichtung ein Flächenwiderstand von  $R_{\square} = 1,9 \text{ k}\Omega$  erreicht. Der spezifische Widerstand beträgt  $\rho = 0,2 \Omega\text{cm}$ . Dieser Wert ist niedriger als der Wert für den spezifischen Widerstand, den *Banjeree et al.* bei Dotierung von  $\text{SnO}_2$  mit Fluor ( $\rho \approx 1 \Omega\text{cm}$ ) erreichen. Die elektrischen Eigenschaften der Fluor-dotierten Zinndioxidschichten sind vergleichbar mit den von *Ray et al.* ermittelten Flächenwiderständen. Die Autoren geben bei einer Schichtdicke von  $d = 1 \mu\text{m}$  einen Flächenwiderstand von  $R_{\square} = 1,6 \text{ k}\Omega$  an [19, 20].

#### 4.2.4.3 Elektrische Eigenschaften Sb-dotierter Zinndioxidschichten

Zur Dotierung der Zinndioxidschichten mit Antimon wird Antimon(III)-n-butylat als Edukt eingesetzt. Die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten werden bei einer Antimonkonzentration von 8 Mol-% bezogen auf Zinn erhalten. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Eine Einfachbeschichtung hat einen Flächenwiderstand  $R_{\square} = 14 \text{ k}\Omega$ . Dies entspricht einem spezifischen Widerstand  $\rho = 0,3 \Omega\text{cm}$ . Bei  $n = 5$  wird ein Flächenwiderstand  $R_{\square} = 50 \Omega$  erreicht (entspricht  $\rho = 4,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ).

Die erzielten Ergebnisse hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften sind vergleichbar mit den Angaben von *Takahashi* und *Wada*, die bei einer optimierten Antimonkonzentration zwischen 4 - 6 Mol-% einen spezifischen Widerstand  $\rho = 5 \text{ m}\Omega\text{cm}$  erreichen [24]. *Tsunashima et al.*, die Antimon-dotierte Zinndioxidschichten aus den gleichen Edukten (Zinn(II)-ethylhexanoat und Antimon(III)-n-butylat) herstellen, erreichen bei einem Antimon-Gehalt von 8 Mol-% einen spezifischen Widerstand  $\rho = 21 \text{ m}\Omega\text{cm}$  [22].

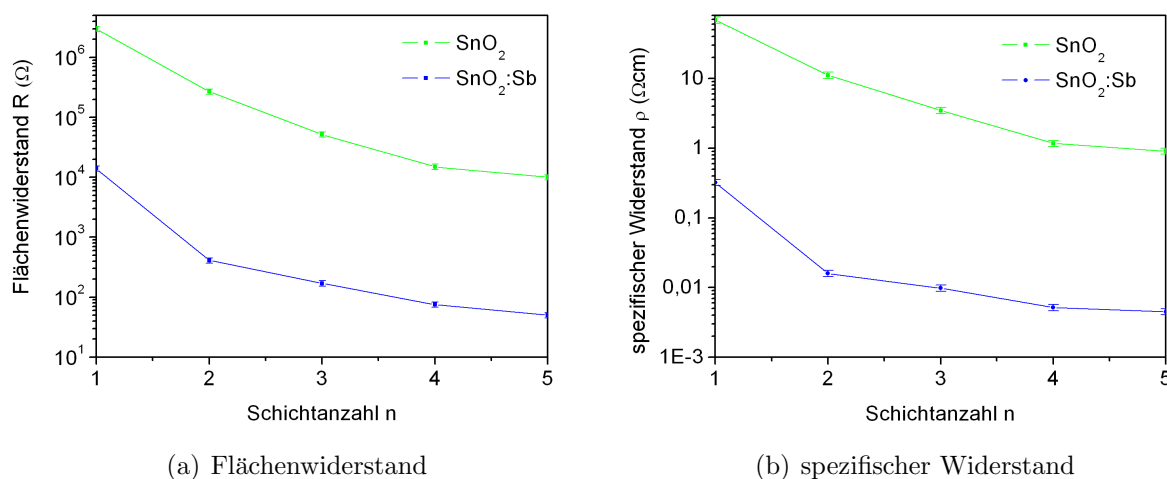


Abbildung 4.12: Elektrische Eigenschaften Antimon-dotierter Zinndioxidschichten

#### 4.2.4.4 Elektrische Eigenschaften Antimon(III)-fluorid-dotierter Zinndioxidschichten

In Abbildung 4.13a ist der elektrische Widerstand der  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten in Abhängigkeit der  $\text{SbF}_3$ -Konzentration für Einfachbeschichtungen gezeigt. Die undotierte  $\text{SnO}_2$ -Schicht hat einen Flächenwiderstand  $R_{\square} = 3 \text{ M}\Omega$ . Bereits die Zugabe von 0,5 Mol-%  $\text{SbF}_3$  zur Beschichtungslösung führt zu einer Absenkung des Flächenwiderstandes auf  $R_{\square} = 8,5 \text{ k}\Omega$ .  $\text{SbF}_3$ -Konzentrationen zwischen 2 Mol-% und 5 Mol-% führen zu weitgehend konstanten Flächenwiderständen von  $R_{\square} = 1,5 \text{ k}\Omega$ .

Abbildung 4.13b fasst die Ergebnisse der Widerstandsmessungen für die Dotierung von Zinndioxid mit Antimon und Antimon(III)-fluorid für  $n = 1 - 5$  Schichten zusammen. Für  $n = 5$  Schichten wird ein Flächenwiderstand von  $R_{\square} = 50 \Omega$  bei Dotierung von Zinndioxid mit Antimon(III)-*n*-butylat erst ab einer Antimon-Konzentration von 8 Mol-% erreicht; bei der Zugabe von Antimon(III)-fluorid zur Beschichtungslösung wird dieser Flächenwiderstand bereits bei einer Konzentration von 2 Mol-% erreicht. Damit wird zwar keine direkte Verbesserung des Absolutwertes des Flächenwiderstandes erzielt, aber die optischen Eigenschaften der Schichten (siehe Kapitel 4.2.5.1) werden erheblich verbessert.

Der Verlauf des spezifischen Widerstandes  $\rho$  der  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Schichten für  $n = 1 - 5$  ist in der Abbildung 4.14 dargestellt. Der spezifische Widerstand dieser Schichten beträgt  $\rho = 5,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ .

Über die Dotierung von Zinndioxidschichten mit Antimon(III)-fluorid ist in der vorliegenden Literatur nichts bekannt. Dass die Dotierung von Zinndioxid mit  $\text{SbF}_3$  zu einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führt, ist zunächst auch überraschend. Typischerweise führt das gleichzeitige Einbringen von Akzeptoren ( $\text{Sb}^{3+}$ ) und Donatoren ( $\text{F}^-$ ) in einen Halbleiter zu einem gegenläufigen Effekt (Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit), da sich die durch die Akzeptoren und Donatoren erzeugten freien Ladungsträger,

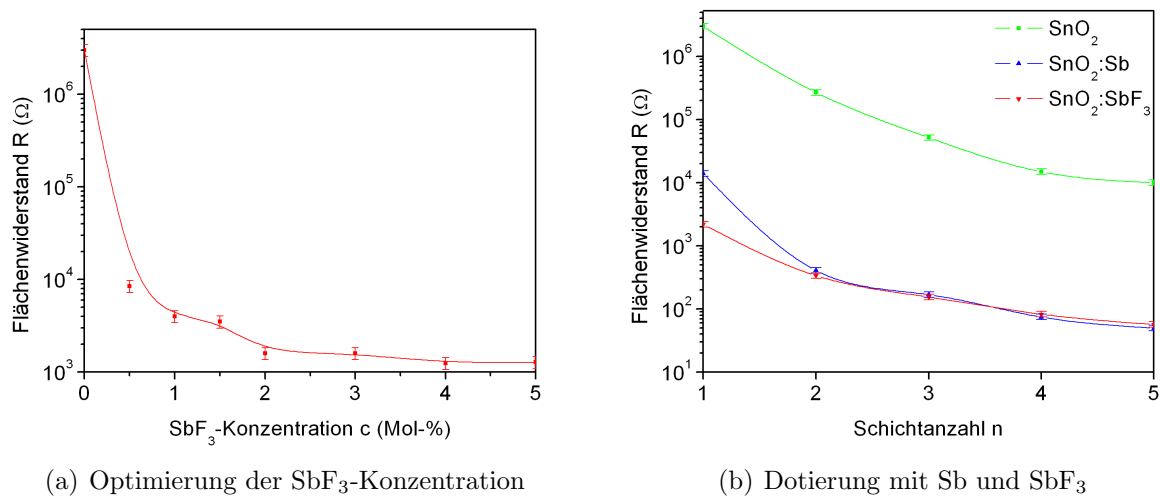


Abbildung 4.13: Einfluss der Dotierung auf den Flächenwiderstand als Funktion von Dotand und  $\text{SbF}_3$ -Konzentration

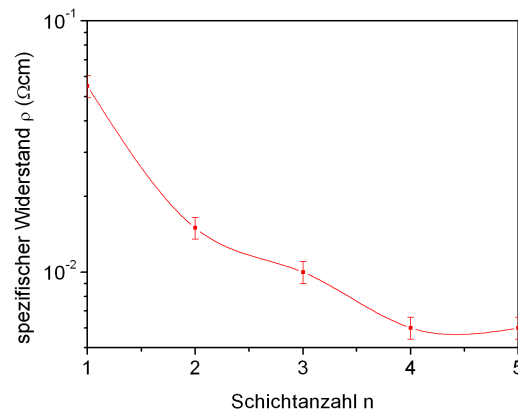


Abbildung 4.14: Spezifischer Widerstand der  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Schichten

also die Elektronen und Löcher, gegenseitig kompensieren. Die elektrische Leitfähigkeit wird dann durch die Differenz der freien Löcher und Elektronen bestimmt. Allerdings wird das Antimon während der Wärmebehandlung aus dem Oxidationszustand +3 in den Oxidationszustand +5 angehoben (siehe Ergebnisse der XPS-Messungen). Somit wirken die Antimon-Ionen ( $\text{Sb}^{5+}$ ), die die Zinn-Ionen im Wirtsgitter substituieren, nicht mehr als Elektronenakzeptoren, sondern genauso wie die Fluor-Ionen, die die Sauerstoff-Ionen im Wirtsgitter substituieren, als Elektronendonatoren. Das heißt, dass die Wirkung sich verstärkt, und im Zinndioxid reine n-Leitung auftritt. Dieser Vorteil wirkt sich vor allem bei den Einfachschichten aus.

#### 4.2.4.5 Fazit

- Für alle SnO<sub>2</sub>-Schichten (dotiert oder undotiert) nimmt der spezifische Widerstand  $\rho$  mit wachsender Anzahl der Schichten ab ( $\Rightarrow$  Verdichtung der Schicht durch das Auffüllen der Poren bei dem erneuten Beschichtungsprozess).
- Mit wachsender Einzelschichtdicke (in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit  $v_z$ ) nimmt der spezifische Widerstand  $\rho$  zu ( $\Rightarrow$  mit zunehmender Schichtdicke nimmt bei Einfachbeschichtungen auch die Porosität zu)
- Diskussion der Dotierungswirkung: Zur besseren Übersicht werden die spezifischen Widerstände  $\rho$  der einzelnen Schichten zusammenfassend in der Tabelle 4.5 dargestellt.

Schichtanzahl	spezifischer Widerstand $\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )			
	undotiert	F-dotiert	Sb-dotiert	F- und Sb-dotiert
1	69	50	0,3	0,05
2	11	0,7	0,02	0,02
3	3,5	0,5	0,009	0,01
4	1,2	0,3	0,005	0,006
5	1	0,2	0,005	0,005

Tabelle 4.5: Spezifischer Widerstand  $\rho$  der SnO<sub>2</sub>-Schichten

- Durch Dotierung mit Antimon und Antimon(III)-fluorid werden bei gleicher Schichtdicke niedrigere Flächenwiderstände erreicht als bei der Fluor-Dotierung.
- Der Vorteil der Dotierungswirkung von Antimon und Antimon(III)-fluorid wird vor allem bei der Einfachbeschichtung deutlich, bei den Mehrfachbeschichtungen gleicht sich der spezifische Widerstand  $\rho$  an.

#### 4.2.5 Optische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der undotierten und dotierten Zinndioxidschichten werden Transmissionsmessungen im Wellenlängenbereich  $\lambda = 250 - 1000$  nm durchgeführt. Die Transmission wird gegen das als Substrat verwendete Borosilikatglas als Referenz gemessen. Aus den Transmissionspektren wird die Bandlückenenergie  $E_{bg}$  der Zinndioxidschichten berechnet.

##### 4.2.5.1 Transmissionsmessungen

In den folgenden Abbildungen 4.15 und 4.16 sind die Transmissionspektren der undotierten sowie Sb-, F- und SbF<sub>3</sub>-dotierten Zinndioxidschichten für die Schichtanzahl  $n = 1, 3$  und 5 gezeigt. Da es sich bei den Schichten um getauchte Substrate handelt, passiert der Lichtstrahl zuerst die Schicht, dann das Substrat und abschließend erneut die Schicht.

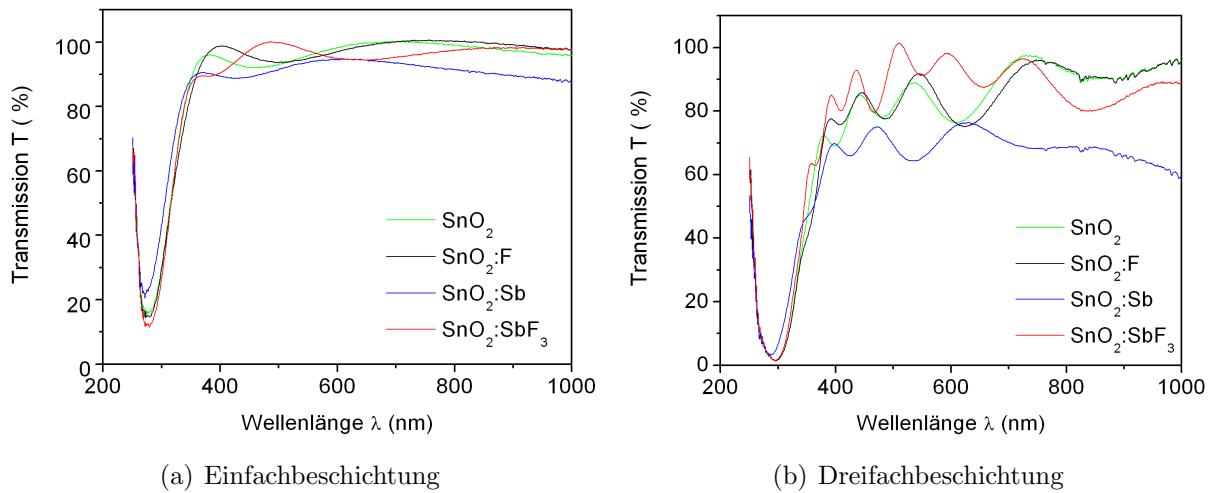


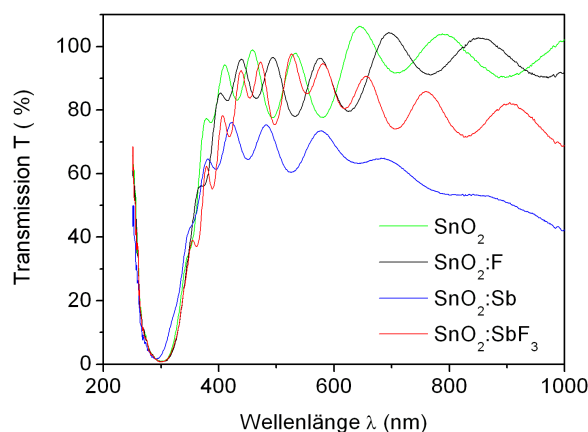
Abbildung 4.15: *Transmissionsmessungen an  $\text{SnO}_2$ -Schichten ( $n = 1$  und  $n = 3$ )*

Die Transmissionspektren der Einfachschichten (Abbildung 4.15a) unterscheiden sich für die vier unterschiedlichen Schichtsysteme, die betrachtet werden, nur minimal, obwohl auch aus diesem Spektrum schon ersichtlich ist, dass die Transmission der Antimon-dotierten Schicht geringer ist als für andere Schichtsysteme. Die mittlere Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich beträgt für die  $\text{SnO}_2$ -, die  $\text{SnO}_2:\text{F}$ - sowie die  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Schicht  $T = 96 \%$ . Die Sb-dotierte  $\text{SnO}_2$ -Schicht hat eine Transmission von  $T = 92 \%$ .

In den Transmissionspektren der dreifachgetauchten Substrate (Abbildung 4.15b) sind deutlich Interferenzen sichtbar. Außerdem sind die  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Schichten grau-blau gefärbt, die  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Schichten dagegen sind transparent und haben keine Eigenfärbung. Die blau-graue Färbung antimon-dotierter Zinndioxid-Schichten ist in der Literatur bereits beschrieben. Vermutlich wird die Färbung durch Ladungstransfer zwischen den beiden stabilen Oxidationsstufen des Antimons,  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Sb}^{5+}$ , verursacht. Bei geringen Dotierungskonzentration scheint Antimon bevorzugt in der Oxidationsstufe  $\text{Sb}^{5+}$  vorzuliegen, und bei höheren Dotierungskonzentrationen verschiebt sich das  $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ -Verhältnis zugunsten des  $\text{Sb}^{3+}$ . Dadurch wird die bläulich-graue Färbung erklärt [23], [101]. Die mittlere Transmission im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$  beträgt  $T = 86 \%$  für  $\text{SnO}_2$ ,  $T = 85 \%$  bei Dotierung mit Fluor. Die Dotierung mit Antimon(III)-fluorid führt zu einer mittleren Transmission von  $T = 91 \%$ , und bei Dotierung mit Antimon(III)-n-butylat wird dagegen bei gleicher Schichtdicke nur eine Transmission von  $T = 70 \%$  erreicht. In der Abbildung 4.16 sind die Transmissionspektren der fünffach getauchten Substrate gezeigt; die mittlere Transmission ist in der Tabelle 4.6 angegeben.

In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse der Transmissionsmessungen der vier Schichtsysteme bei der Wellenlänge  $\lambda = 550 \text{ nm}$  für  $n = 1 - 5$  zusammenfassend dargestellt (diese Wellenlänge wird in technischen Publikationen sehr häufig als Referenzwellenlänge zur Beurteilung der optischen Eigenschaften herangezogen). Zusätzlich wird der Verlauf der

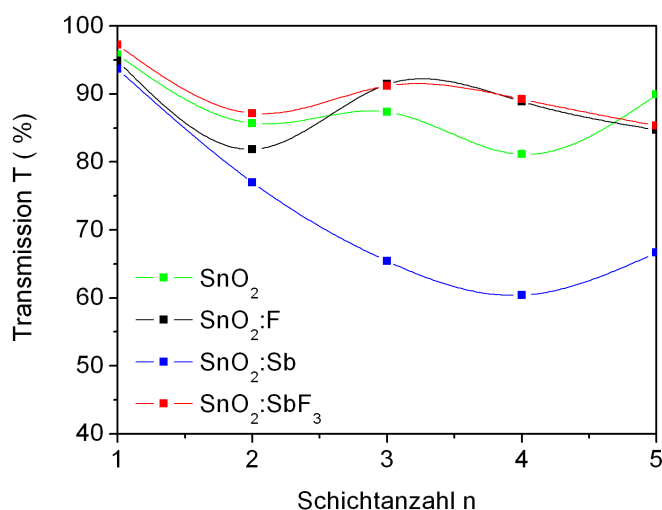


Abbildung 4.16: Transmissionsmessungen an  $\text{SnO}_2$ -Schichten,  $n = 5$ 

Schichtsystem	Transmission
$\text{SnO}_2$	92 %
$\text{SnO}_2 : \text{F}$	90 %
$\text{SnO}_2 : \text{Sb}$	64 %
$\text{SnO}_2 : \text{SbF}_3$	84 %

Tabelle 4.6: mittlere Transmission der  $\text{SnO}_2$ -Schichten,  $n = 5$ 

Transmission über den sichtbaren Bereich des Spektrums ( $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$ ) gemittelt und zum Vergleich angegeben (siehe Abbildung 4.18).

Abbildung 4.17: Transmission der dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten bei  $\lambda = 550 \text{ nm}$

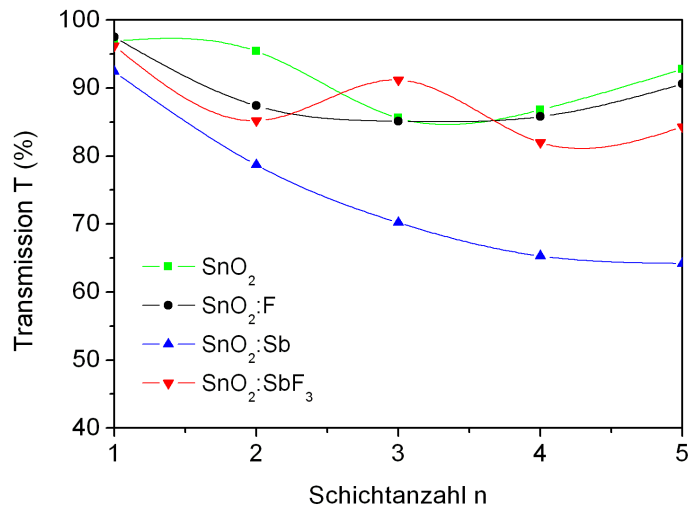


Abbildung 4.18: Transmission der verschiedenen SnO<sub>2</sub>-Schichten im Wellenlängenbereich  $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$

Aus diesen Abbildungen 4.17 und 4.18 wird noch einmal die Verbesserung hinsichtlich der Transmission deutlich, die bei der Verwendung von Antimon(III)-fluorid gegenüber Antimon(III)-n-butylat bei gleicher Schichtdicke und gleichem elektrischen Widerstand erreicht wird.

Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Werten, die in der Literatur zur sol-gel-technischen Herstellung von dotierten Zinndioxidschichten angegeben werden. *Bernardi et al.* geben für schwach Antimon-dotierte SnO<sub>2</sub>-Schichten (1 mol-% Sb) eine Transmission im sichtbaren Bereich von  $T = 80 - 90 \%$  an. Bei höheren Antimon-Konzentration (9 Mol-%) geht die Transmission auf  $T = 45 \%$  zurück [23]. *Ray et al.*, die Fluor-dotierte SnO<sub>2</sub>-Schichten nach der Sol-Gel-Dip-Coating-Methode herstellen, geben für die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich Werte von  $T = 75 - 80 \%$  bei einer Schichtdicke von  $d \approx 3 \mu\text{m}$  an. Für undotierte SnO<sub>2</sub>-Schichten beträgt die Transmission  $T = 85 - 90 \%$  [20].

#### 4.2.5.2 Gütefaktor

Wie bereits erwähnt, sind für die Qualität eines TCOs sowohl hohe elektrische Leitfähigkeit als auch hohe optische Transmission entscheidend. Von *Haacke* ist daher ein Gütefaktor eingeführt worden, der diese Eigenschaften kombiniert. Der Gütefaktor  $\phi_{TCO}$  (englisch: factor of merit) für TCOs wird folgendermaßen definiert [102]:

$$\phi_{TCO} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} \quad (4.7)$$

Dabei ist  $T$  die durchschnittliche Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums ( $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$ ) und  $R_{\square}$  der Flächenwiderstand der Schicht. In Tabelle 4.7 sind die Gütefaktoren  $\phi_{TCO}$  der undotierten und dotierten Zinndioxidschichten für die Schichtanzahl  $n = 1 - 5$  angegeben.

	$\text{SnO}_2$ ( $\Omega^{-1}$ )	$\text{SnO}_2:\text{F}$ ( $\Omega^{-1}$ )	$\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ( $\Omega^{-1}$ )	$\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ ( $\Omega^{-1}$ )
$n = 1$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
$n = 2$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
$n = 3$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$n = 4$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$n = 5$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.7: Gütefaktoren  $\phi_{TCO}$

Die ermittelten Gütefaktoren  $\phi_{TCO}$  der Zinndioxidschichten, die mit Antimon(III)-fluorid dotiert worden sind, stehen in guter Übereinstimmung mit in der Literatur angegebenen Gütefaktoren für nass-chemisch beziehungsweise sol-gel-technisch hergestellten TCOs auf Basis von Zinndioxid (siehe zum Beispiel: [17] oder [20]).

Abbildung 4.19 stellt die elektrischen und optischen Eigenschaften der mit 2 Mol-%  $\text{SbF}_3$  dotierten Zinndioxidschichten zusammenfassend dar.

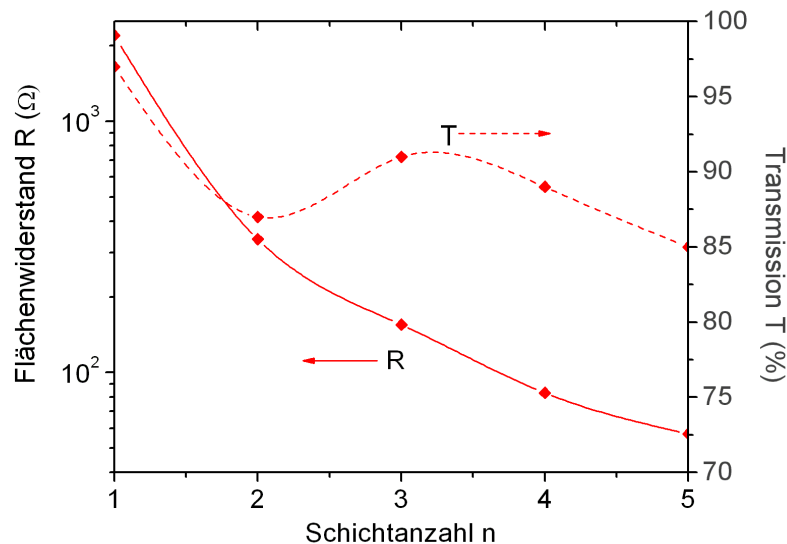


Abbildung 4.19: Widerstand und Transmission der  $\text{SbF}_3$ -dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten vs. Schichtanzahl bei  $\lambda = 550 \text{ nm}$

### 4.2.5.3 Berechnung der Bandlückenenergie

Aus dem Transmissionsspektrum der Halbleiterschichten kann bei vernachlässigbarer Reflexion der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (4.8)$$

Dabei beschreiben  $I$ : transmittiertes Licht,  $I_0$ : eingestrahktes Licht und  $d$ : Schichtdicke des Films. Als Transmission  $T$  bezeichnet man das Verhältnis  $T = I/I_0$ .

Der Absorptionskoeffizient ergibt sich zu:

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (4.9)$$

Die Photonenenergie des eingestrahkten Lichts ( $E_{ph} = h\nu$ ) und der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  sind über folgende Beziehung miteinander verknüpft [103, 104]:

$$\alpha \sim (h\nu - E_{bg})^{m/2} \quad (4.10)$$

Der Parameter  $m$  beschreibt die Art des Halbleiterüberganges. Für einen direkten Übergang gilt  $m = 1$  und für einen indirekten Übergang  $m = 4$ . Wird nun das Quadrat des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  über der Photonenenergie in eV aufgetragen, dann kann aus der Steigung des linearen Anteils und dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse durch Extrapolation die Bandlückenenergie  $E_{bg}$  in eV ermittelt werden [40].

Aus der Auftragung in Abbildung 4.20 ergeben sich für die Bandlückenenergien  $E_{bg}$  der undotierten und dotierten SnO<sub>2</sub>-Schichten folgende Werte:

System	$E_{bg}$
SnO <sub>2</sub>	3,82 eV
SnO <sub>2</sub> : F	3,81 eV
SnO <sub>2</sub> : Sb	3,83 eV
SnO <sub>2</sub> : SbF <sub>3</sub>	3,83 eV

Tabelle 4.8: Bandlückenenergie der Zinndioxide

Für Zinndioxid als Bulkmaterial wird in der Literatur eine Bandlückenenergie zwischen  $E_{bg} = 3,6 - 3,8$  eV angegeben [66]. Da sich nur eine Änderung um maximal  $\pm 10$  meV gegenüber dem undotierten SnO<sub>2</sub> ergibt, hat die Dotierung auf die Größe der Bandlückenenergie nur einen geringen Einfluss. Müller *et al.* ermitteln für nanoskalige kolloidale SnO<sub>2</sub>-Partikel eine Bandlückenenergie von  $E_{bg} = 3,88$  eV [105]. Bernardi *et al.* finden für Antimon-dotiertes Zinndioxid sogar eine Bandlücke von  $E_{bg} = 4,2$  eV [23].

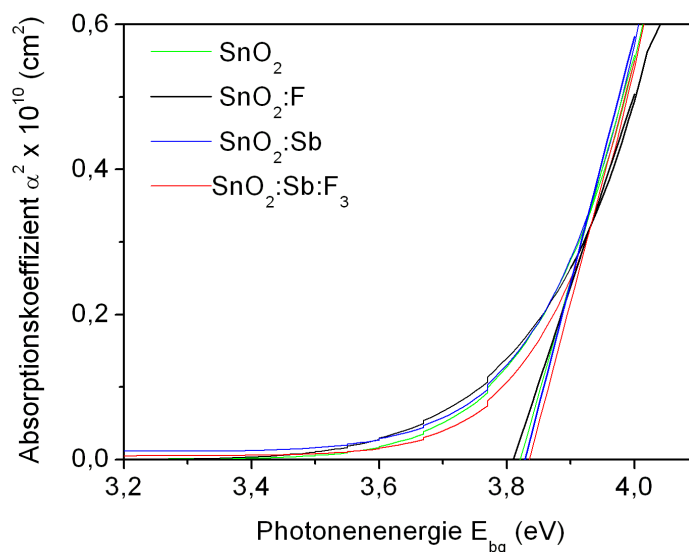


Abbildung 4.20: Graphische Ermittlung der Bandlückenenergie der Zinndioxidschichten aus der Auftragung  $\alpha^2$  gegen  $E_{ph}$

#### 4.2.6 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen sind an undotierten und F-, Sb- sowie  $\text{SbF}_3$  dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Borosilikatglas durchgeführt worden. Es handelt sich um Fünffachbeschichtungen, die nach jedem Tauchvorgang bei  $T = 550 \text{ °C}$  gesintert worden sind. Das Röntgenspektrum (ohne Hintergrundkorrektur) ist in Abbildung 4.21 gezeigt.

Aufgrund der relativ geringen Schichtdicke der  $\text{SnO}_2$ -Schichten bezogen auf die Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Probe tritt ein hoher Anteil an Intensität aus dem amorphen Glas („Glasbuckel“) auf. Aus den ermittelten Beugungswinkeln der auftretenden Interferenzen sind mittels der Bragg'schen Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.11)$$

die Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  berechnet worden. Es ergeben sich für die vier Reflexe folgende Netzebenenabstände:  $d_{hkl} = 0,335 \text{ nm}$ ,  $d_{hkl} = 0,264 \text{ nm}$ ,  $d_{hkl} = 0,237 \text{ nm}$  sowie  $d_{hkl} = 0,177 \text{ nm}$ . Anhand des Datenblattes für  $\text{SnO}_2$  (Nummer 21-1250) aus der ICDD-Kartei<sup>17</sup> sind die für die vier stärksten Reflexe ermittelten  $d_{hkl}$ -Werte mit den dort angegebenen Netzebenenabständen verglichen worden. Die ermittelten Netzebenenabstände gehören zu folgenden Orientierungen der Netzebenen: (110), (101), (200) und (211). Diese Reflexe können eindeutig der tetragonalen  $\text{SnO}_2$ -Struktur zugeordnet werden. Das Zinndioxid liegt

<sup>17</sup>ICDD: International center of Diffraction Data

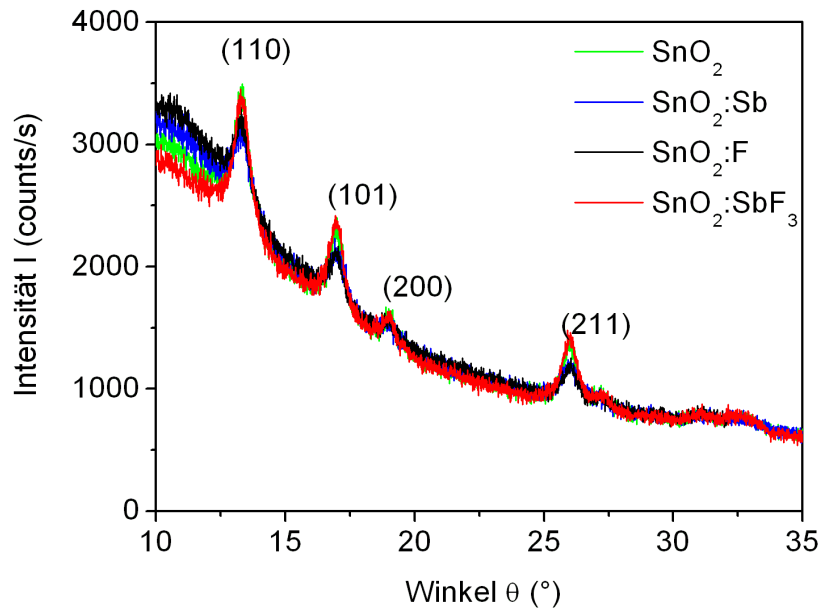


Abbildung 4.21: XRD-Aufnahmen der  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Borosilikatglas

also in der Cassiterit-Modifikation vor. Da neben den vier stärksten Reflexen des kristallinen  $\text{SnO}_2$  keine weiteren Reflexe gefunden werden, kann man davon ausgehen, dass neben  $\text{SnO}_2$  keine weiteren Kristallphasen existieren. Weiterhin wird durch die Dotierung mit Antimon, Fluor sowie Antimon(III)-fluorid die Kristallisation nicht beeinträchtigt. Die relativen Intensitäten der vier Peaks stimmen mit den Intensitätsverhältnissen der Daten der ICDD-Kartei überein. Das heißt, dass die  $\text{SnO}_2$ -Schichten aus einer polykristallinen Struktur aufgebaut sind, wobei die Partikel ohne bestimmte Vorzugsrichtung angeordnet sind. Die Breite der Peaks und ihre unscharfe Ausprägung sprechen für eine sehr feinkristalline Struktur mit geringer Primärpartikelgröße. Unter Benutzung der *Scherrer-Gleichung*, die Aussagen über die Kristallitgröße aus der Linienverbreiterung der Röntgenreflexe erlaubt, wird die mittlere Primärteilchengröße  $d$  näherungsweise abgeschätzt:

$$d = \frac{K\lambda}{H_B \cos \theta} \quad (4.12)$$

Dabei ist  $K$  ein Formfaktor, der Werte zwischen 0,89 und 1,39 annehmen kann. Für sphärische Teilchen wird  $K \approx 1$  gesetzt. Mit  $H_B$  wird die Halbwertsbreite (Angabe im Bogenmaß) bezeichnet,  $\theta$  ist der Beugungswinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (dabei gilt  $d \gg \lambda$ ). Zur Auswertung wird die Peakverbreiterung des (110)- sowie des (101)-Reflexes herangezogen. Daraus ergibt sich eine Primärpartikelgröße von  $d \approx 10$  nm.

### 4.2.7 Oberflächenanalytische Untersuchungen: XPS

Antimon existiert in zwei stabilen Oxidationszuständen. Dabei ist  $\text{Sb}^{3+}$  die stabile Oxidationsstufe bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur), bei höheren Temperaturen dagegen dominiert  $\text{Sb}^{5+}$ . Den entscheidenden Beitrag zur Erhöhung der Leitfähigkeit leistet das Antimon in der Oxidationsstufe +5, wohingegen durch Antimon in der Oxidationsstufe +3 ein Verlust an elektrischer Leitfähigkeit verursacht wird [43]. Als Antimonquellen zur Dotierung der Zinndioxidschichten werden Antimon(III)-n-butylat und Antimon(III)-fluorid eingesetzt. In beiden Verbindungen liegt das Antimon folglich in der Oxidationsstufe +3 vor. Zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Antimons in der Zinndioxidschicht werden XPS-Messungen durchgeführt. In der folgenden Abbildung 4.22 ist das XPS-Übersichtsspektrum einer undotierten und einer Antimon-dotierten Zinndioxidschicht gezeigt.

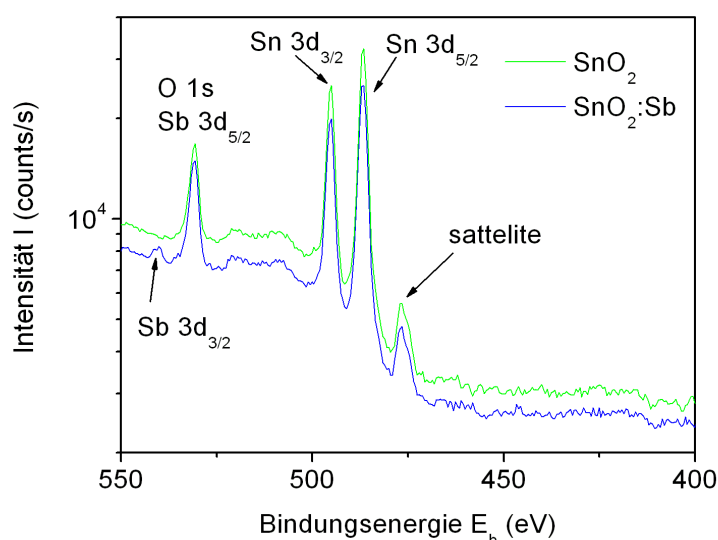


Abbildung 4.22: XPS-Übersichtsspektrum von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  auf Borosilikatglas

Da der O 1s-Peak und der Sb  $3d_{5/2}$ -Peak miteinander überlappen, muss zur Auswertung der Sb  $3d_{3/2}$ -Peak herangezogen werden. In der Abbildung 4.23 sind die Spektrenausschnitte mit höherer Energieauflösung gezeigt. Der Sb  $3d_{3/2}$ -Peak ist beim Vergleich der Spektren in der Probe  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  deutlich zu erkennen. Eine leichte Erhöhung der Intensität dieses Peaks ist auch bei der  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Probe zu erkennen.

Die Auswertung der Spektren ergibt, dass das Antimon bei einer Bindungsenergie von 540,5 eV nachgewiesen wird. Dies entspricht annähernd der Bindungsenergie von 540,2 eV, die in der Literatur für  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (Oxidationsstufe:  $\text{Sb}^{+5}$ ) angegeben wird.<sup>18</sup> Bei der

<sup>18</sup>Datenbank: National Institute of Standards and Technology

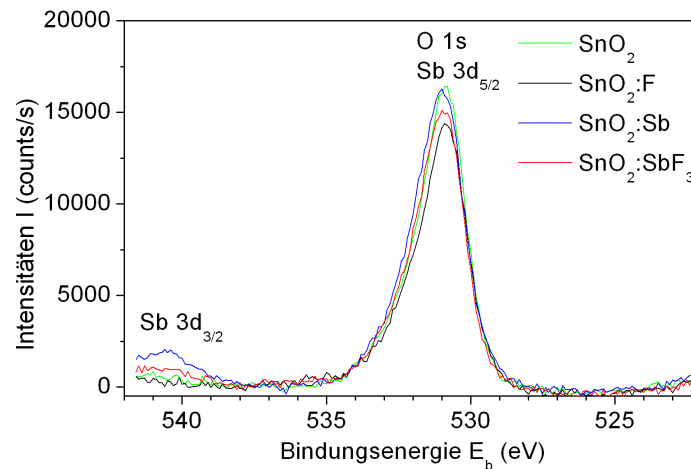


Abbildung 4.23: XPS-Spektren-Ausschnitt mit höherer Energieauflösung

Energie von 539,5 eV, die der Substanz  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Oxidationsstufe:  $\text{Sb}^{+3}$ ) entspricht, tritt im Spektrum kein Peak signifikanter Höhe auf. Das Antimon(III) wird also während der Wärmebehandlung zu Antimon(V) aufoxidiert und so in die  $\text{SnO}_2$ -Matrix eingebaut.

Peak	Substanz	Bindungsenergie	
		Literatur	Messwert
O 1s		531 eV	530,9 eV
Sb 3d <sub>5/2</sub>	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	530,8 eV	531 eV
Sb 3d <sub>3/2</sub>	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	539,5 eV	
Sb 3d <sub>3/2</sub>	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	540,2 eV	540,5 eV

Tabelle 4.9: Vergleich der Bindungsenergien verschiedener Antimonoxide

Unter Benutzung von Empfindlichkeitsfaktoren (ASF: atomic sensitivity factor) [106], wird eine Quantifizierung des XPS-Spektrums vorgenommen. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Empfindlichkeitsfaktoren nur näherungsweise gelten, da die Faktoren nicht für den verwendeten Energieanalysator ermittelt wurden. Für die Antimon-dotierte Zinndioxid-Schicht ergibt sich dann folgende Zusammensetzung: 36 Atom-% Zinn, 62 Atom-% Sauerstoff und 2 Atom-% Antimon.

#### 4.2.8 Oberflächenanalytische Untersuchungen: SNMS

Zum Nachweis der Dotierungselemente Antimon und Fluor und zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufes in den auf Borosilikatglas applizierten Zinndioxidschichten werden exemplarisch eine Einfach-, Dreifach- und Fünffachbeschichtung mit Hilfe der Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) untersucht. Die Messungen erfolgen mit der



Hochfrequenzmethode (HFM) bei einer Beschussspannung  $U_B = 780$  V, einer Einschaltfrequenz von  $f = 900$  kHz sowie einem Tastverhältnis  $\gamma = 10$  %. Die gemessenen SNMS-Intensitäten werden quantifiziert und in den Tiefenprofilen als Konzentrationen der Elemente in Atom-% über der Schichtdicke  $d$  in nm aufgetragen. Dargestellt ist jedoch nur eine Auswahl an Tiefenprofilen, da nicht alle Messungen wesentlich neue Informationen beinhalten.

Registriert werden die Signale der folgenden Elemente: Al, B, F, K, N, O, Si, Sn und Sb. Um die Diagramme übersichtlich zu gestalten, werden in den nachfolgenden Tiefenprofilen nur die Signale von Zinn, Antimon beziehungsweise Fluor als Komponenten der Schicht, Silizium und Bor als relevante Komponenten des Substrates sowie Sauerstoff, der in den entsprechenden Metalloxiden enthalten ist, dargestellt. Die farbliche Zuordnung der einzelnen Elemente wird in den Konzentrations-Tiefenprofilen jeweils einheitlich gewählt. Besonderheiten in den Signalverläufen der Tiefenprofile der Zinndioxidschichten (zum Beispiel: Verlauf des Natrium- und Silizium-Signals), die in allen Diagrammen auftreten, werden abschließend diskutiert.

#### 4.2.8.1 Tiefenprofile von undotierten Zinndioxidschichten

Um den Dotierungserfolg des Zinndioxids mit Antimon und Fluor zu belegen, sind als Referenz auch Tiefenprofile der undotierten Zinndioxidschichten aufgenommen worden. Das Tiefenprofil einer undotierten  $\text{SnO}_2$ -Einfachschicht mit einer Schichtdicke von  $d \approx 200$  nm, die auf Borosilikatglas als Substrat aufgebracht wurde, wird in Abbildung 4.24 gezeigt. Zur Quantifizierung wird die Stöchiometrie des Zinndioxids vorausgesetzt, nach der eine reine Zinndioxidschicht zu 33,3 Atom-% aus Zinn und zu 66,7 Atom-% Sauerstoff besteht. Diese Messung wird zusätzlich als Referenz zur Berechnung der Zusammensetzung der Kompositschichten herangezogen.

Erwartungsgemäß zeigt sich ein der Stöchiometrie des Zinndioxids entsprechender paralleler Verlauf der Zinn- und Sauerstoff-Konzentrationen. Des Weiteren wird in der Schicht neben einem Signal bei der Masse 28 (Silizium oder auch CO) auch Bor nachgewiesen. Die Signale von Antimon und Fluor bewegen sich auf Untergrundniveau, daher sind sie im Diagramm nicht dargestellt. Die relativ hohe Zinn-Konzentration im Bereich des Substrates könnte eventuell durch die Art der Glasherstellung verursacht werden. Das als Substrat verwendete Borosilikatglas wird über ein Floatverfahren hergestellt, dabei läuft die flüssige Glasschmelze zum Abkühlen über ein Bad aus flüssigem Zinn.

#### 4.2.8.2 Nachweis von Antimon

In den Abbildungen 4.25 und 4.26 sind die SNMS-Tiefenprofile der antimondotierten Zinndioxidschichten mit der Schichtanzahl  $n = 1$  entsprechend einer Schichtdicke von  $d \approx 200$  nm und  $n = 5$  ( $d \approx 900$  nm) gezeigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Zinn- und das Antimon-Signal parallel zueinander verlaufen. Dies bedeutet, dass die  $\text{SnO}_2$ -Schichten eine homogene Antimonverteilung über die

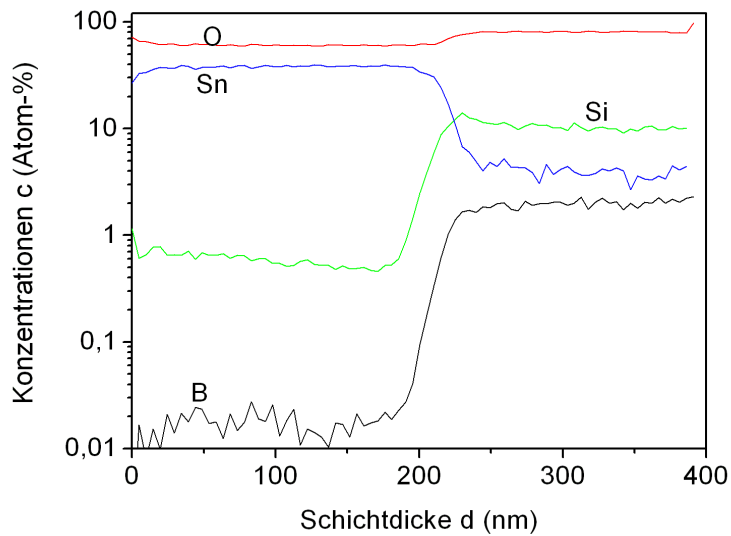


Abbildung 4.24: Konzentrations-Tiefenprofil  $\text{SnO}_2$ , Einfachbeschichtung

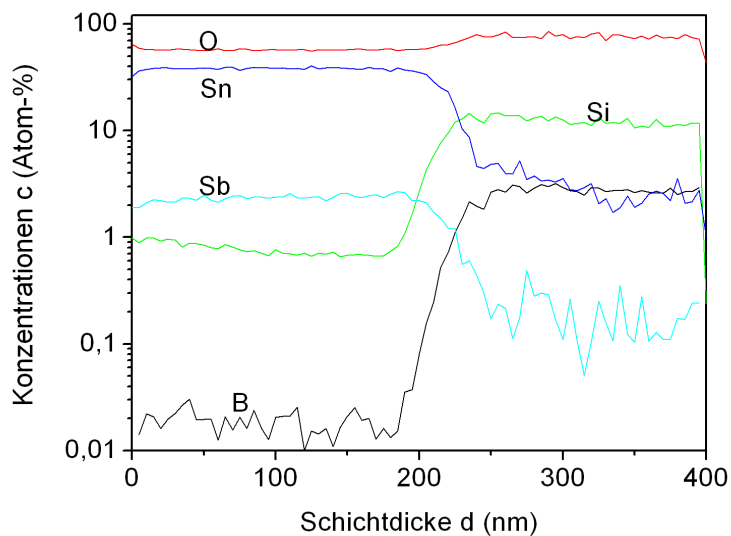


Abbildung 4.25: SNMS-Tiefenprofil,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ , Einfachbeschichtung

Dicke der Schicht aufweisen. Weder bei den Einfach- noch bei den Fünffschichten kann eine Anreicherung von Antimon am Interface oder an der Oberfläche beobachtet werden.

Allerdings wird auch in den dotierten Zinndioxidschichten in signifikanter Menge ein Signal bei der Masse 28 (Silizium oder CO) gefunden. Dieses Signal sowie die Bor-Konzentration liegen jedoch deutlich unter der Konzentration des zur Dotierung des Zinndioxids gezielt

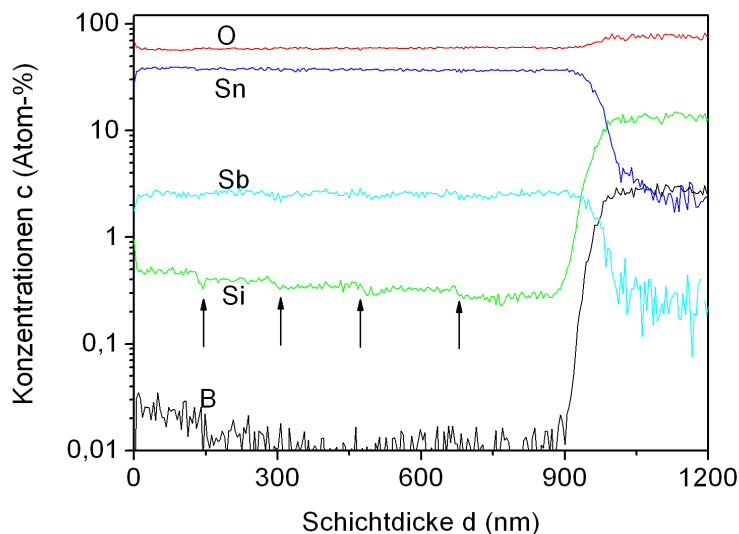


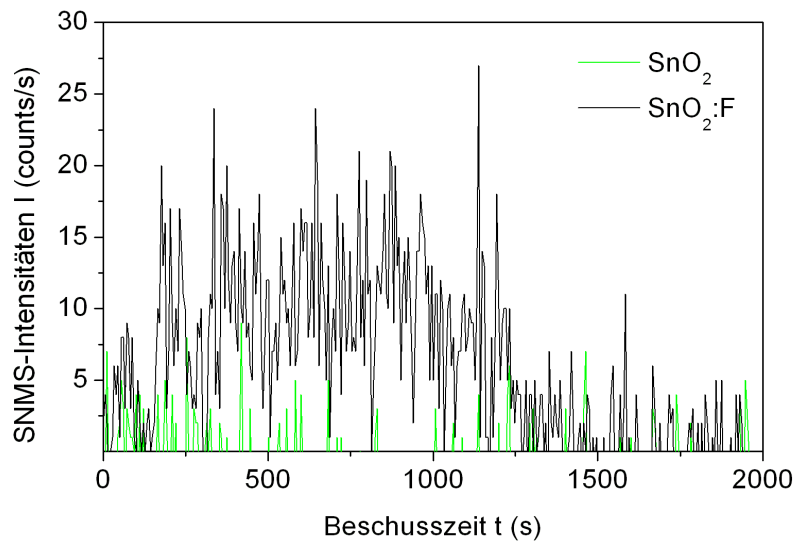
Abbildung 4.26: SNMS-Tiefenprofil  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , Fünffachbeschichtung

eingebrachten Antimons. Der Signalverlauf des Signals bei der Masse 28 sowie der des Antimon-Signals werden abschließend in Kapitel 4.2.8.4 diskutiert.

### 4.2.8.3 Nachweis von Fluor

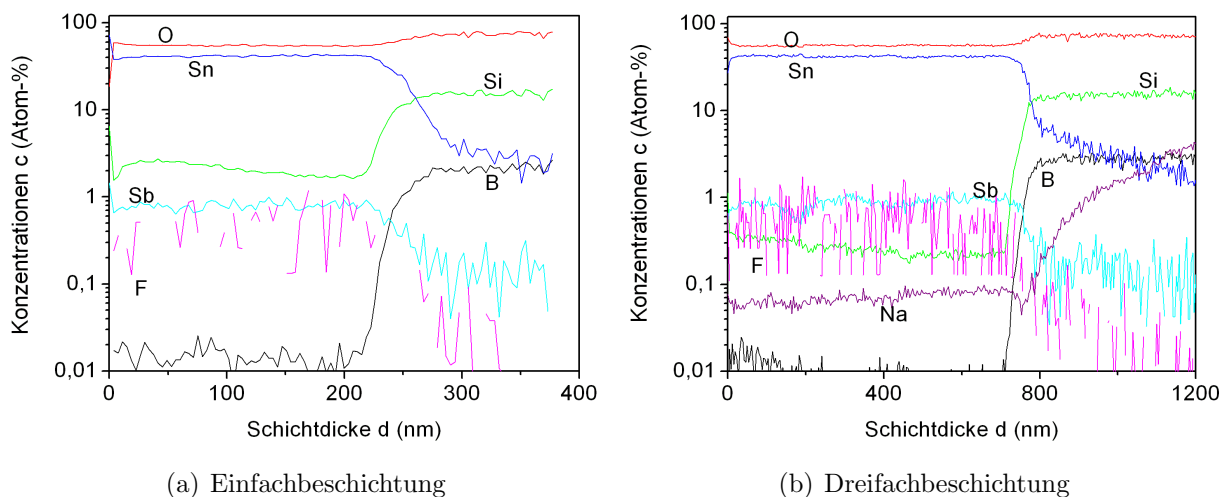
Der Nachweis von Fluor mittels SNMS ist aufgrund seines sehr geringen Nachweiskoeffizienten (Vergleich gegenüber Si:  $\approx 1/200$ ) sehr schwierig. Um einen Eindruck zu gewinnen, inwieweit Fluor in die  $\text{SnO}_2$ -Matrix zur Dotierung eingebaut wird, werden die Fluor-Signale einer undotierten  $\text{SnO}_2$ -Schicht mit einer F-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schicht für die Schichtanzahl  $n = 1, 3$  und  $5$  miteinander verglichen. Exemplarisch ist der Verlauf der Fluor-Intensität für die undotierte (grün) und Fluor-dotierte (schwarz) Zinndioxidschicht für eine Fünffachbeschichtung in der Abbildung 4.27 dargestellt.

Aus dem Diagramm erkennt man bei direktem Vergleich der Intensitäten der undotierten und F-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Probe, dass die Intensitäten des Fluor-Signals bei der F-dotierten Probe über den Intensitäten liegen, die sich bei der SNMS-Analyse des undotierten  $\text{SnO}_2$ -Films ergeben. Allerdings ist die Anzahl der registrierten Counts gegenüber den anderen Elementen im Bereich des Untergrundrauschens. Trotzdem spricht dieser Vergleich dafür, dass Fluor in die  $\text{SnO}_2$ -Matrix eingebaut worden ist. Dieses Ergebnis ist aufgrund der elektrischen Widerstandsmessungen auch so erwartet worden, da bei Fluor-Dotierung der Widerstand gegenüber einer reinen  $\text{SnO}_2$ -Schicht merklich abnimmt. Der Widerstand sinkt durch die Dotierung mit Fluor um einen Faktor zehn von  $R_{\square}(\text{SnO}_2) = 20 \text{ k}\Omega$  auf  $R_{\square}(\text{SnO}_2\text{:F}) = 2 \text{ k}\Omega$ .

Abbildung 4.27:  $F$ -Gehalt in  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnO}_2:F$ ,  $n=5$ 

#### 4.2.8.4 Dotierung mit Antimon(III)-fluorid

Die Tiefenprofile der Einfach-, Dreifach- sowie Fünffachbeschichtungen der Zinndioxid-schichten, die mit Antimon(III)-fluorid dotiert worden sind, sind in den Abbildungen 4.28 und 4.29 dargestellt.

Abbildung 4.28: SNMS-Tiefenprofile  $\text{SnO}_2$ , dotiert mit  $\text{SbF}_3$ ,  $n = 1$  und  $n = 3$ 

Ebenso wie bei Dotierung des Zinndioxids mit Sb(III)-n-butylat wird auch bei Dotierung von  $\text{SnO}_2$  mit  $\text{SbF}_3$  das Antimon homogen in die Zinndioxidmatrix eingebaut. Die Antimon-Konzentration in den Zinndioxidschichten liegt bei circa 1 Atom-%.

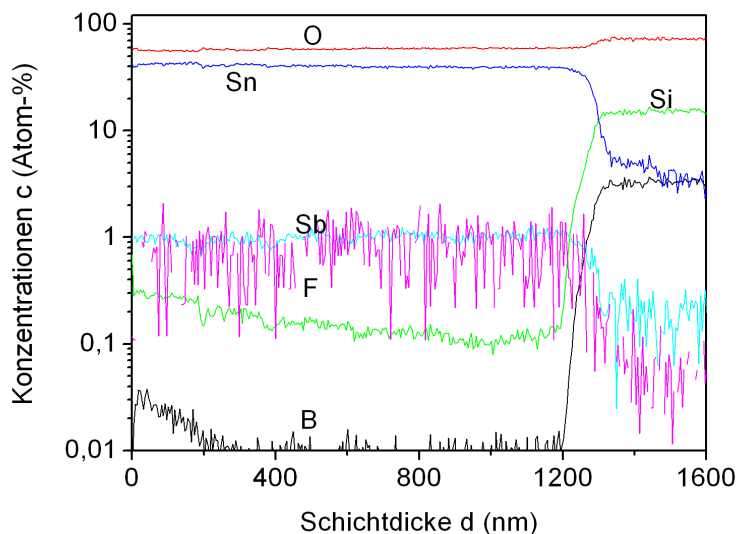


Abbildung 4.29: SNMS-Tiefenprofil  $\text{SnO}_2$ , dotiert mit  $\text{SbF}_3$ ,  $n = 5$

Man erkennt aus den Konzentrations-Tiefenprofilen weiterhin, dass das Bor offenbar durch die aufgebrauchte Schicht hindurch an die Oberfläche diffundiert und sich dort anreichert. Bei den Mehrfachbeschichtungen aller untersuchten Proben treten in nahezu äquidistanten Abständen, die der Schichtdicke einer Einzelschicht entsprechen, im Bereich der Schicht kleine Senken im Signal des Zinns, des Sauerstoffs, des Antimons und des Signals der Masse 28 auf. Außerdem fällt bei dem Signal der Masse 28 auf, dass die Höhe dieses Signals von der Oberfläche zum Interface stufenweise abnimmt. Diese stufenweise Variation des 28-er Signals lässt auf eventuell auf einen Alterungseffekt der Schicht bei der Temperaturbehandlung schließen. Denn je öfter die Schicht getempert wird, desto geringer wird das Signal. Dies spricht für Reste von Kohlenstoff, die nach der Temperaturbehandlung in der Schicht verbleiben und wegen der Oxidationsumgebung als  $\text{CO}_2$  gesputtert werden. Die beschriebenen Senken werden auch im Signalverlauf anderer Glaskomponenten (Aluminium, Natrium) beobachtet, die jedoch von der Intensität deutlich unterhalb der Intensität des Signals bei Masse 28 liegen. Die Signaldips an den inneren Interfaces zwischen aufeinander folgenden Schichten deuten auf Oberflächenkontaminationen hin (zum Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ ), welche bei der Messung nicht mit erfasst wurden.

Um dem Ursprung dieser Signale (insbesondere dem Signal bei Masse 28) auf den Grund zu gehen, werden die metallorganischen Lösungen in Kunststoffkolben hergestellt und aufbewahrt. So wird sichergestellt, dass aus den Aufbewahrungsgefäßen der Beschichtungslösungen keine Glasbestandteile heraus gelöst werden können. Die nachfolgend an diesen Schichten durchgeführten SNMS-Untersuchungen zeigen jedoch wiederum einen signifikanten Anteil an Signalen der Masse 28 in der  $\text{SnO}_2$ -Schicht. Daher kann ein Einfluss von CO auf dieses Signal anhand der vorliegenden Messergebnisse nicht vollständig ausgeschlossen werden, so dass die Quantifizierung der Si-Konzentration in der Schicht vermutlich mit einem Fehler behaftet ist. Das Ziel der Untersuchungen war jedoch die

Untersuchung des Konzentrationsverlaufes der Dotanden und dieser konnte durch die SNMS-Untersuchungen erfolgreich bestimmt werden.

Das Natrium-Signal (siehe Abbildung 4.28 b) fällt durch eine weitere Besonderheit auf. Jeweils am Interface Schicht/Substrat durchläuft das Signal ein Minimum. Dieser Verlauf der Natrium-Konzentration wird vermutlich durch die Art der Vorbehandlung verursacht. Da die Substrate zur Reinigung in eine Flußsäure-haltige Beizlösung getaucht werden, um Rückstände von der Oberfläche zu entfernen, wird dabei eventuell auch Natrium aus der Glasoberfläche heraus gelöst ( $\Rightarrow$  Auslaugschicht). Wird jedoch auf diese Art der Vorbehandlung verzichtet und das Glas nur mit Lösungsmitteln entfettet, dann bilden sich während der Temperung kreisrunde Fehlstellen in der Schicht aus. Dies wird häufig bei Prozessen beobachtet, bei denen Floatgläser beschichtet werden. Die kreisrunden Fehlstellen entstehen dort, wo sich kleine Zinnpartikel, die ein Rückstand des Herstellungsprozesses sind, auf der Oberfläche befinden [2].

Des Weiteren wird in allen Zinndioxidschichten Bor gefunden. Der Bor-Gehalt ( $c \approx 0,01$  Atom-%) in den  $\text{SnO}_2$ -Schichten liegt zwar deutlich unterhalb der Dotandenkonzentration, trotzdem muss bedacht werden, dass die  $\text{Bor}^{3+}$ -Ionen unter Umständen auch (negativen) Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben.

*Cox et al.*, die antimondotiertes Zinndioxid mit Hilfe von XPS und UPS untersuchen, finden eine starke Anreicherung von Antimon an der Oberfläche des Zinndioxids [69]. Die Untersuchungen mittels SNMS, die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführt worden sind, weisen weder bei Dotierung mit Antimon(III)-n-butylat noch mit Antimon(III)-fluorid auf eine Anreicherung von Antimon an der Oberfläche des Zinndioxids hin.

#### 4.2.9 Elektrolytische Zersetzung der Modellschadstoffe

An den Zinndioxid-Titandioxid-Kompositschichten wird neben der rein photokatalytischen Mineralisierung auch die elektrochemisch unterstützte Mineralisierung der Modellschadstoffe unter anodischer Polarisation untersucht. Aus diesem Grund werden Referenzmessungen durchgeführt, um zu ermitteln, inwieweit eine rein elektrolytische Zersetzung der Modellschadstoffe an der Arbeitselektrode stattfindet. Dazu wird die Konzentrationsänderung der Modellschadstoffe unter Standardversuchsbedingungen (siehe Kapitel 3.6) ohne Bestrahlung mit UV-Licht und ohne photokatalytisch aktives Titandioxid untersucht. Als Arbeitselektrode dient dabei eine  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Dreifachschicht, die im Potentialbereich  $\varphi = 0,0 - 1,0$  V gegen die Bezugslektrode anodisch polarisiert wird. An diesen Schichten, die auch als optisch transparente Elektroden (Substrate) für die Zinndioxid-Titandioxid-Komposite dienen, wird bei Bestrahlung mit UV-Licht keine photokatalytische Wirksamkeit zum Abbau der ausgewählten Modellschadstoffe nachgewiesen.

*Modellschadstoff: Acid Orange 7*

Elektrolytische Zersetzung von Acid Orange 7 wird unter anodischer Polarisation ab einem an die Elektrode angelegten Potential von  $\varphi = 0,3$  V beobachtet. Bei diesem Potential werden  $\Delta c_{AO7}/\Delta t = 0,5 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  des Azofarbstoffes durch Elektrolyse zersetzt. Die elektrolytische Zersetzung steigt dann zunächst mit zunehmendem Potential (bis  $\varphi = 0,7$  V)

stark bis auf  $\Delta c_{AO7}/\Delta t = 6 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  an. Die maximale rein elektrolytische Mineralisierung im untersuchten Potentialbereich wird dann bei anodischer Polarisation mit  $\varphi = 1,0 \text{ V}$  beobachtet und beträgt  $\Delta c_{AO7}/\Delta t = 6,5 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  (Abbildung 4.30).

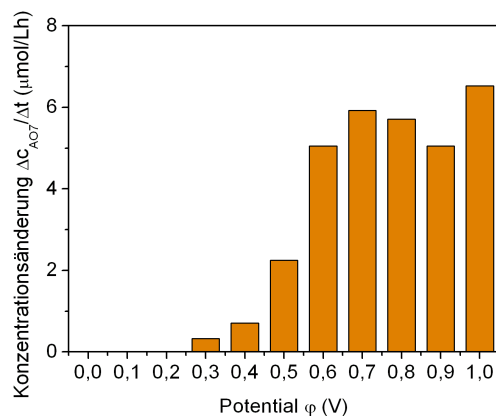


Abbildung 4.30: *Elektrolytische Zersetzung von Acid Orange 7*

#### *Modellschadstoff: Indigokarmin*

Eine elektrolytische Zersetzung des Farbstoffes Indigokarmin wird bereits bei anodischer Polarisation mit  $\varphi = 0,1 \text{ V}$  gegen die Bezugs elektrode beobachtet. Ein starker Anstieg der Mineralisierungsrate wird bei  $\varphi = 0,7 \text{ V}$  beobachtet. Bei diesem Potential werden  $\Delta c_{IK}/\Delta t = 3,1 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  Indigokarmin abgebaut. Ein weiterer Anstieg des elektrolytischen Abbaus mit stärkerer anodischer Polarisation bis  $\varphi = 1 \text{ V}$  wird nicht beobachtet (Abbildung 4.31).

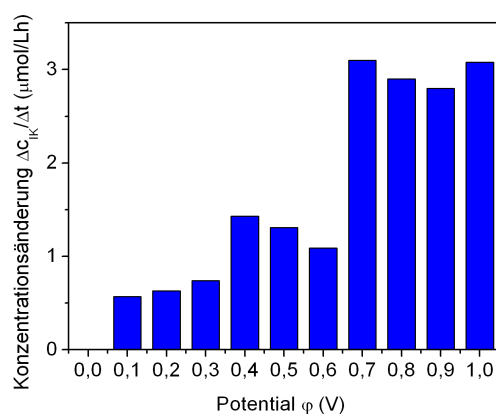


Abbildung 4.31: *Elektrolytische Zersetzung von Indigokarmin*

Wie sich jedoch im weiteren Verlauf der Arbeiten zur photokatalytischen Mineralisierung der ausgewählten Modellfarbstoffe an Titandioxid beziehungsweise den  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Nanokompositen zeigen wird, sind die elektrolytischen Abbauraten im Allgemeinen klein gegen die bei der Photokatalyse ermittelten Werte.

#### *Modellschadstoff:DCA*

Bei der als Modellschadstoff eingesetzten Dichloressigsäure wird photometrisch keine Änderung der Chloridkonzentration ermittelt. Daher kann ein elektrolytischer Abbau der Dichloressigsäure im untersuchten Potentialbereich ausgeschlossen werden.

#### 4.2.10 Zusammenfassung

Durch metallorganische Deposition ist es möglich, transparente und elektrisch leitfähige Zinndioxidschichten auf Glassubstrate aufzubringen. Dabei ist durch die hohe Langzeitstabilität der zinnorganischen Lösung eine gleich bleibende Qualität der Beschichtung über mehrere Monate gewährleistet. Durch Dotierung mit Antimon(III)fluorid sowie die Durchführung von Mehrfachbeschichtungen kann dabei der elektrische Widerstand bis auf  $R_{\square} < 60 \Omega$  (bei  $d \approx 1 \mu\text{m}$ ) abgesenkt werden. Dabei weisen die  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten eine mittlere Transmission von  $T = 84 \%$  im Wellenlängenbereich  $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$  auf. Durch die Verwendung von Antimon(III)-fluorid zur Dotierung von  $\text{SnO}_2$  wird bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit eine erhebliche Verbesserung der Transmission gegenüber der dem Stand der Technik entsprechenden Dotierung mit Antimon erreicht.

Mittels Röntgendiffraktometrie ist nachgewiesen worden, dass die Zinndioxidschichten nach der Hochtemperaturwärmebehandlung bei  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ , die erforderlich ist, um optimierte Leitfähigkeiten zu erreichen, in der Cassiterit-Modifikation vorliegen. Ein Einfluss der Dotierungselemente auf die Kristallstruktur war nicht dabei nicht feststellbar. Die Ergebnisse der SNMS-Untersuchungen zeigen, dass das Antimon homogen in die Zinndioxidschicht eingebaut wird. Der Nachweis von Fluor mittels SNMS gestaltet sich aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit schwierig.

Die elektrolytische Zersetzung des Azofarbstoffes Acid Orange 7 sowie von Indigokarmin ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen klein gegen die photokatalytische beziehungsweise elektrochemisch unterstützte Photokatalyse an Nanokompositen; Dichloressigsäure wird elektrolytisch nicht mineralisiert.

### 4.3 Titandioxid-Kolloide und Titandioxidschichten

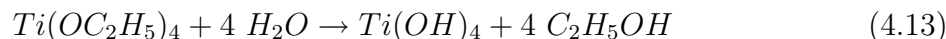
Wie schon in Kapitel 3.2 erwähnt, erfolgt die Synthese der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in Anlehnung an eine Vorschrift von *Vorkapic* und *Matsoukas* [77]. Allerdings setzen die Autoren zur Peptisation ausschließlich Salpetersäure ein. Der Syntheseweg wird in sofern erweitert, als dass auch weitere anorganische und organische Säuren auf ihre Eignung als Peptisationsmittel und Katalysator untersucht werden. Die Beobachtungen und Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

#### 4.3.1 Synthese der Titandioxid-Kolloide

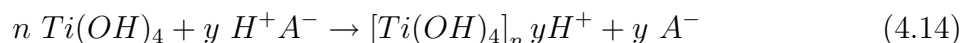
Die Hydrolyse des Titan(IV)-ethylats startet sofort nach Eintropfen des Alkoxids in die wässrige, saure Lösung und ist durch den großen Wasserüberschuss innerhalb weniger



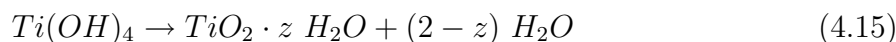
Sekunden abgeschlossen. Die Reaktion kann formal durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Während der Reaktion trübt die Lösung durch die Bildung der großen  $Ti(OH)_4$ -Aggregate stark ein, die sich als Präzipitat am Boden des Kolbens absetzen. Diese  $Ti(OH)_4$ -Aggregate können durch Ansäuern der Suspension auf einen pH-Wert = 1 in stabile  $TiO_2$ -Kolloide überführt werden. Die Peptisation gelingt durch Verwendung von Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure; mit Schwefelsäure bei pH 1 gelingt die Überführung in ein stabiles Kolloid unter analogen Präparationsbedingungen nicht. Die Protonen  $H^+$  der dissoziierten Säure adsorbieren an der Oberfläche der  $Ti(OH)_4$ -Aggregate und geben so den Partikeln eine positive Oberflächenladung, so dass sie im elektrostatisch stabilisierten Zustand (abstoßende Wirkung der Helmholtz'schen Doppelschicht) existieren können ( $A^-$ : Anion der Säure):



Während der Peptisation klart die Suspension sichtbar auf und die großen, weißen  $Ti(OH)_4$ -Aggregate bilden sich zurück. Es entsteht, je nach Höhe der während der Peptisation eingehaltenen Temperatur, ein bläulich durchscheinendes bis milchig weißes nanopartikuläres Titandioxid-Kolloid, dessen Stabilität über mehrere Monate erhalten bleibt.



Die Herstellung stabiler, kolloidaler  $TiO_2$ -Nanopartikel aus Titanalkoxiden ist ein komplexer Prozess, der über mehrere Zwischenschritte abläuft. Folgende Reaktionen finden dabei statt:

- vollständige Hydrolyse des Alkoxids
- Kondensation der hydrolysierten Spezies
- Nukleation (Keimbildung) und Wachstum der Primärpartikel
- Aggregation der Primärpartikel
- Fällung großer Cluster

Diese Prozesse sind allerdings innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen und können experimentell nicht aufgelöst werden. Der zeitlich dominierende Vorgang ist die Peptisation. Die stabilisierten Partikel können im Laufe der Zeit eventuell zu größeren Teilchen reaggregieren. Peptisation und Reaggregation sind konkurrierende Prozesse. Ein Modell (Abbildung 4.32) dazu ist in der Veröffentlichung von *Vorkapic* und *Matsoukas* enthalten [77].

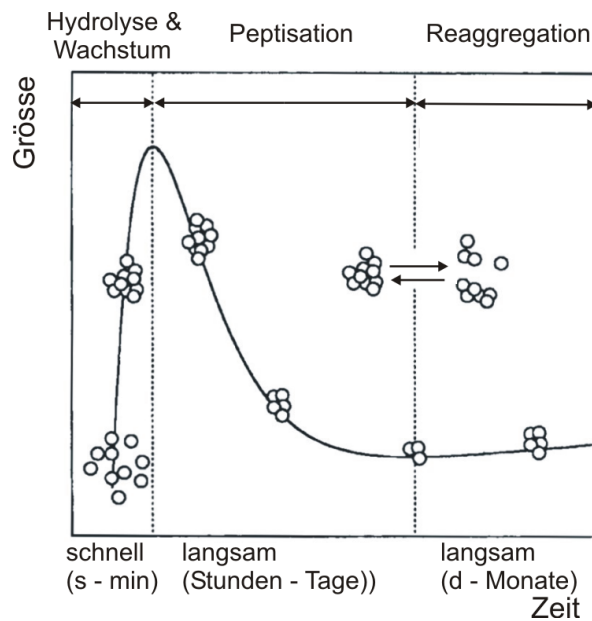


Abbildung 4.32: *Partikelwachstum und Peptisation der Titandioxidkolloide*

Die kritische Phase bei der Synthese von Nanopartikeln über das Sol-Gel-Verfahren ist die Deagglomeration der agglomerierten Oxid- oder Hydroxidpartikel durch Peptisation mit geeigneter Säure oder Base. Die abstoßend wirkenden elektrostatischen Kräfte zwischen benachbarten Partikeln, die durch die Oberflächenladungen und die damit verbundene elektrolytische Doppelschicht hervorgerufen werden, begünstigen die Deaggregation sowie die Bildung stabiler Sole. Die Peptisation flokkulierter Partikel beinhaltet folgende chemische Prozesse:

- Spaltung schwacher chemischer oder van-der-Waals-Bindungen zwischen den Aggregaten beziehungsweise Agglomeraten
- Bildung von elektrostatischen Ladungen oder sterischen Schichten auf der Oberfläche der deaggregierten Partikel, die die Reaggregation verhindern und den dispersen Zustand erhalten

Empirisch wird festgestellt, dass mit höheren Peptisationstemperaturen die Partikelgröße ansteigt. Es wird vermutet, dass die Stabilität der Suspension dadurch herabgesetzt wird, dass mit steigender Temperatur die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abnimmt und somit die elektrostatische Barriere, welche die Aggregation verhindert, ebenfalls abgesenkt wird. Auch die thermische Energie der Suspension steigt mit der Temperatur an, während die Lösungsmittelviskosität abnimmt [77].

Die verwendete Methode zur Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln weicht stark von vielfach in der Literatur beschriebenen Methoden zur Herstellung von Titandioxidpartikeln ab. In anderen bekannten Methoden wird das verwendete Titanalkoxid zuerst in einem

Alkohol gelöst, und anschließend wird das zur Hydrolyse benötigte Wasser als Wasser-Alkoxid-Gemisch zu dem in Alkohol gelösten Alkoxid gegeben. Dabei wird auch nicht unter starkem Wasserüberschuss gearbeitet, sondern das Wasser wird nur in der stöchiometrisch erforderlichen Menge zugegeben. Die als „equal-volume-mixing“-Technik bekannte Methode wurde zuerst von *Barringer* und *Bowen* beschrieben [107, 108], und dann von anderen Arbeitsgruppen aufgegriffen [109] und durch Zugabe von Katalysatoren modifiziert (siehe zum Beispiel: [110, 111]). Die über dieses Verfahren erzielbaren Partikelgrößen werden in der Literatur mit  $d \approx 300 - 600$  nm angegeben; daher eignet sich diese Methode nicht zur Herstellung transparenter Schichten sowie zur Synthese von sowohl elektrisch leitfähigen als auch photokatalytisch aktiven Nanokompositen.

### 4.3.2 Eigenschaften der Titandioxidkolloide

#### *Partikelgröße*

Mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) sind die Durchmesser der  $\text{TiO}_2$ -Partikel in der wässrigen, kolloidalen Lösung bestimmt worden.<sup>19</sup> Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung der aus Titan(IV)-ethylat hergestellten Titandioxidteilchen sind in der Tabelle 4.10 angegeben. Der mittlere Partikeldurchmesser ist jeweils ein Mittelwert aus zehn Messungen. Der Polydispersitätsindex (PDI) dient der Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung und ist als Quotient aus Zahlen- und Gewichtsmittel definiert; er stellt ein Maß für die Breite der Verteilung dar. Bei monodispersen Kolloiden ist der PDI = 0, bis zu einem PDI von 0,25 spricht man von einer engen Verteilung.

Probe	Alter der Probe	mittlere Größe	PDI
Titan(IV)-ethylat, $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	t = 3 Tage	21,70 nm	0,22
Titan(IV)-ethylat, $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	t = 6 Monate	23,89 nm	0,33
Titan(IV)-ethylat, $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$	t = 3 Tage	19,57 nm	0,21
Titan(IV)-ethylat, $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$	t = 6 Monate	19,32 nm	0,27

Tabelle 4.10: *Partikelgröße der  $\text{TiO}_2$ -Partikel*

Die ermittelten Partikeldurchmesser der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel liegen, unabhängig von der zur Peptisation verwendeten Säure, bei  $d \approx 20$  nm. Weiterhin belegen diese Messungen die hohe Langzeitstabilität der wässrigen  $\text{TiO}_2$ -Kolloide. In einem Zeitraum von  $t = 6$  Monaten wird keine durch Reaggregation der Nanopartikel verursachte Zunahme der Partikelgröße beobachtet. Die gemessenen Partikelgrößen der mit Salpetersäure als Peptisationsmittel synthetisierten Titandioxidpartikel stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Vorkapic* und *Matsoukas*. Bei Präparation der nanopartikulären  $\text{TiO}_2$ -Kolloide unter identischen Reaktionsbedingungen wird von *Vorkapic* und *Matsoukas* eine Partikelgröße von  $d = 27$  nm angegeben.

Zur Bildung der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten ist die Überführung der Kolloide in ein hochsiedendes Lösungsmittel erforderlich. Bei diesem Vorgang ändert sich die Primärpartikelgröße nicht, allerdings wird eine Agglomeration der Nanopartikel beobachtet, wenn

<sup>19</sup>Messungen wurden an der FH Münster durchgeführt

während der Vakuumdestillation die Peptisationstemperatur überschritten wird. Ein weiterer Aspekt, der die Neigung der Nanopartikel zur Agglomeration begünstigt, liegt in der erheblich geringeren Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  des Lösungsmittels gegenüber Wasser.<sup>20</sup> Der Effekt der elektrostatischen Abstoßung, der auf Grund der Oberflächenladungen auf den Partikeln die Stabilität des Kolloids bestimmt, ist in einem Lösungsmittel mit geringerer Dielektrizitätskonstanten nicht so stark wirksam (*DLVO*-Theorie).

Mit der Partikelgröße der Titandioxidteilchen von  $d \approx 20$  nm liegt man in einem für die Anwendung als Photokatalysator nahezu optimalen Bereich. Eine wichtige Voraussetzung für einen effektiven Abbau organischer Schadstoffe nach dem Verfahren der heterogenen Photokatalyse ist, dass die photogenerierten Ladungsträger die Oberfläche des Partikels erreichen (Transitzeit). Die Transitzeit  $\tau_{tr}$  wird folgendermaßen berechnet:

$$\tau_{tr} = \frac{r_P^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (4.16)$$

Dabei ist  $D$  die Diffusionskonstante ( $D = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$  [48]) und  $r_P$  der Partikelradius. Für die synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit einem Radius von  $r_P \approx 10$  nm ergibt sich die Transitzeit zu  $\tau_{tr} \approx 1$  ps. Da die typische Lebensdauer der Elektronen-Loch-Paare einige Nanosekunden beträgt, können die Ladungsträger sehr einfach die Oberfläche erreichen und dort für Reaktionen zur Verfügung stehen. Wenn größere Titandioxidpartikel ( $d > 100$  nm) als Photokatalysator zum Einsatz kommen, dann werden einerseits die Transitzeiten der photogenerierten Ladungsträger im Halbleiter länger und andererseits ist die Herstellung transparenter Kolloide/Schichten nicht mehr möglich. Auch für den Einbau der Titandioxidpartikel in die elektrisch leitfähige Zinndioxidmatrix ist die Verwendung von Partikeln geringerer Größe günstiger, da diese homogener und gleichmäßiger von den Zinndioxidpartikeln der Matrix umschlossen beziehungsweise in die Matrix eingebaut werden. Kleinere Partikel mit einem Durchmesser von  $d < 10$  nm (kleiner als der Bohrradius des ersten angeregten Zustandes (für  $Z = 22$ , Titan) [112]) zeigen Größenquantisierungseffekte [113]. Dabei tritt zum Beispiel eine Vergrößerung der Bandlückenenergie auf („blue-shift“ der Absorptionskante), und aufgrund der geringen Anzahl an Atomen im Partikel liegen diskrete Energiezustände vor; das Valenz- und Leitungsband sind nicht mehr ausgeprägt [6].

#### *Benetzungseigenschaften*

Zur Beschreibung der Benetzungseigenschaften der Kolloide auf dem als Substrat verwendeten Borosilikatglas sowie den  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten ist die Oberflächenspannung gemessen worden. Die Oberflächenspannung für die wässrigen Kolloide beträgt  $\sigma_l \approx 58$  mN/m. Durch Verwendung des höher siedenden Lösungsmittels (2-Butoxyethanol) wird die Oberflächenspannung auf  $\sigma_l \approx 31$  mN/m abgesenkt. Da die Oberflächenspannung  $\sigma_l$  der Kolloide geringer ist als die kritische Oberflächenenergie der Substrate (siehe Kapitel 4.1.1), wird eine homogene Benetzung des Substrates erwartet und experimentell bestätigt.

---

<sup>20</sup>zum Vergleich:  $\varepsilon(\text{Wasser}) \approx 80$  und  $\varepsilon(2\text{-Butoxyethanol}) = 9,4$

### 4.3.3 Titandioxidschichten aus kolloidaler Lösung

Zur Applikation von photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten auf Borosilikatglas sowie zur Synthese der Zinndioxid-Titandioxid-Nanokomposite werden die in einer wässrigen Lösung synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel durch Destillation in ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel (vorzugsweise 2-Butoxyethanol) überführt. Die  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die aus dem organischen Kolloid gezogen worden sind, sind nach der Wärmebehandlung bei  $T = 550\text{ °C}$  transparent und ohne sichtbare Risse. Dies zeigt auch die Auflichtaufnahme der Titandioxidschicht bei 100-facher Vergrößerung (Abbildung 4.33a). Das Diagramm 4.33b zeigt die profilometrische Schichtdickenbestimmung an einer Ätzkante dieser Schicht. Die Titandioxidschicht, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von  $v_z = 0,1\text{ cm/s}$  aus der kolloidalen Lösung gezogen wurde und danach bei  $T = 550\text{ °C}$  getempert wurde, hat eine Schichtdicke von  $d = 110\text{ nm}$ .

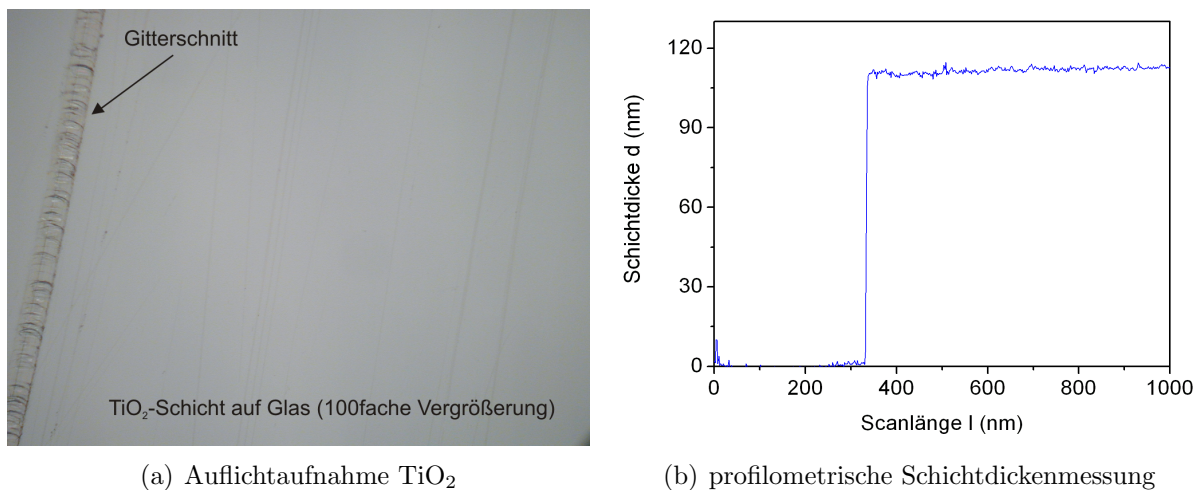


Abbildung 4.33: Auflichtaufnahme und Schichtdickenmessung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus kolloidaler Lösung auf Borosilikatglas

### 4.3.4 Optische Eigenschaften und Bandlückenenergie

Zur Ermittlung der Bandlückenenergie  $E_{bg}$  der kolloidalen Titandioxidpartikel werden Absorptionsmessungen an den wässrigen Kolloiden durchgeführt, und anschließend wird der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ermittelt. In der Abbildung 4.34 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren der wässrigen Titandioxidkolloide aus Titan(IV)-ethylat (= Tetraethyltitanat = TETI) im Wellenlängenbereich  $\lambda = 300 - 900\text{ nm}$  dargestellt.

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  wird aus der gemessenen Absorption  $A_\lambda = -\lg T$  der kolloidalen Lösung mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot \rho \cdot 10^3}{c_{\text{koll}} \cdot l_{\text{opt}}} A_\lambda \quad (4.17)$$

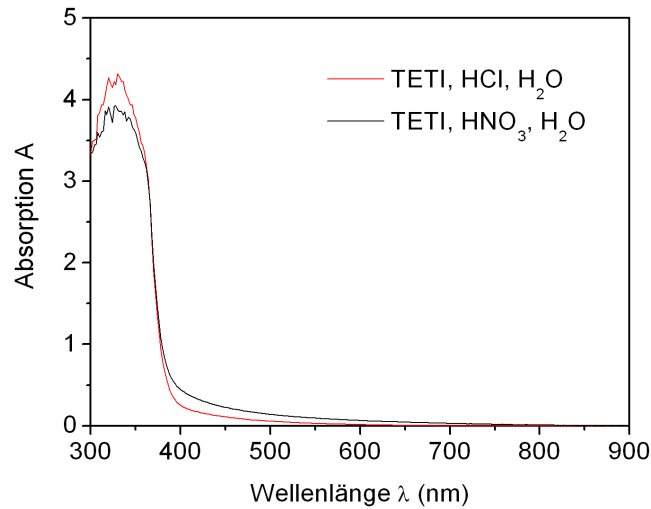


Abbildung 4.34: Absorptionsspektren der wässrigen  $\text{TiO}_2$ -Kolloide

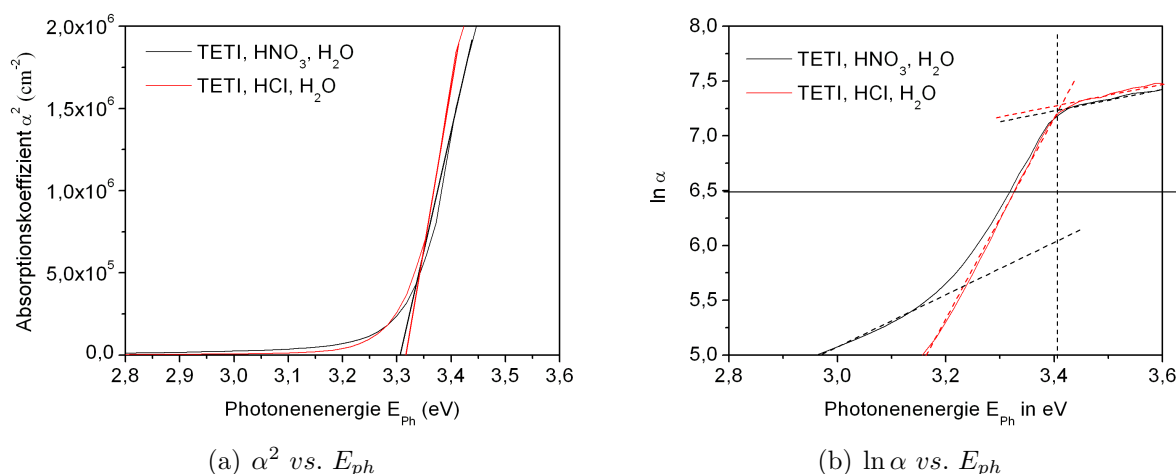
Dabei sind:  $\rho = 3,9 \text{ g/cm}^3$  Dichte für  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation,  $c_{koll}$  die Konzentration des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids in g/L und  $l_{opt}$  die optische Weglänge in cm.

Zur Bestimmung der Bandlückenenergie kolloidalen nanoskaliger Partikel stehen zwei Methoden zur Verfügung, deren Ergebnisse miteinander verglichen werden. Die Bestimmung der Bandlücke  $E_{bg}$  erfolgt zuerst nach der Formel, die bereits in Kapitel 4.2.5.3 zur Bestimmung der Bandlückenenergie  $E_{bg}$  benutzt wurde (gültig für  $E > E_{bg}$ ) [103]:

$$\alpha \sim (h\nu - E_{bg})^{m/2} \quad (4.18)$$

Da es sich bei Titandioxid um einen direkten Halbleiter handelt, gilt für den Parameter ebenfalls  $m = 1$ . Aufgetragen wird das Quadrat des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  über der Photonenenergie  $E_{ph}$  in eV. Die Bandlückenenergie wird durch Extrapolation des linearen Anteils auf die x-Achse ermittelt (Abbildung 4.35a).

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Bandlückenenergie kleiner kolloidalen Teilchen bietet das ursprünglich für amorphe Halbleiter entwickelte *Urbach-Gesetz* (gültig für  $E < E_{bg}$ ) [103]. Dazu wird der natürliche Logarithmus des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  über der Photonenenergie in eV aufgetragen. Aus den Schnittpunkten der sich ergebenden Urbach-Geraden wird die Bandlückenenergie  $E_{bg}$  ermittelt. *Kormann et al.* [114] und *Bockelmann* [56], die die Auftragung  $\ln \alpha$  über der Photonenenergie in eV ebenfalls zur Bestimmung der Bandlückenenergie kolloidalen Teilchen benutzt haben, geben die Bandlückenenergie des Halbleiters bei einem Wert von  $\ln \alpha = 6,5$  an. Für diesen Faktor gibt es jedoch keine eingängige physikalische Erklärung. Die Auftragung  $\ln \alpha$  vs.  $E_{ph}$  liefert die lineare Abhängigkeit, die zur Bestimmung der Bandlücke nach dem *Urbach-Gesetz* erforderlich ist (Abbildung 4.35b).

Abbildung 4.35: Graphische Bestimmung der Bandlückenenergie  $E_{bg}$ 

Die aus den beiden unterschiedlichen Auftragungen (Abbildung 4.35a und b) ermittelten Bandlückenenergien  $E_{bg}$  der kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Partikel sind in der Tabelle 4.11 angegeben.

	$\alpha^2$ vs. $E_{ph}$	$\ln \alpha$ vs. $E_{ph}$	$\ln \alpha = 6,5$
TETI, $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	3,31 eV	3,4 eV	3,32 eV
TETI, $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$	3,31 eV	3,4 eV	3,32 eV

Tabelle 4.11: Bandlückenenergie kolloidaler  $\text{TiO}_2$ -Partikel

Die unterschiedlichen Synthesewege zur Darstellung kolloidaler Teilchen nach dem Salpeter- beziehungsweise Salzsäure-katalysierten Prozess haben keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Bandlückenenergie. Allerdings tritt eine Abweichung von rund  $\Delta E_{bg} \approx 120 - 200$  meV gegenüber der Bandlücke  $E_{bg} = 3,2$  eV für Anatas als Bulkmaterial auf. Diese Abweichung tritt häufiger bei nanoskaligen kolloidalen Teilchen auf; *Kormann* [114] sowie *Bockelmann* [56] finden für kolloidale  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die durch Hydrolyse von Titan(IV)-chlorid synthetisiert wurden, eine Bandlückenenergie von  $E_{bg} = 3,35$  eV. Die unterschiedlichen Bandlückenenergien  $E_{bg}$ , die sich aus den beiden Auftragungen ergeben, können vermutlich über die Partikelgröße der kolloidalen Teilchen erklärt werden (Nanopartikel  $d \approx 20$  nm). Die Auswertung der Auftragung  $\alpha^2$  vs.  $E_{ph}$  gilt für kristalline Halbleiter und das *Urbach-Gesetz* für amorphe Halbleiter.

Die Abbildung 4.36 zeigt das Transmissionsspektrum einer Titandioxidschicht auf Borosilikatglas.

Die Titandioxidschichten auf dem Borosilikatglas sind hoch transparent. Die Abnahme der Transmission im Wellenlängenbereich  $\lambda = 500 - 1000$  nm auf rund  $T = 90$  % wird durch Reflexionen an der Oberfläche verursacht.

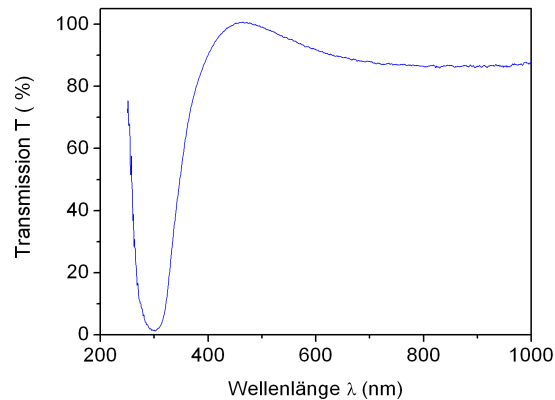


Abbildung 4.36: Transmissionsspektrum einer TiO<sub>2</sub>-Schicht auf Borosilikatglas

#### 4.3.5 Röntgendiffraktometrie an Titandioxid

Die TiO<sub>2</sub>-Schichten müssen in der Anatasmodifikation vorliegen, um photokatalytisch wirksam zu sein. Zur Untersuchung der Kristallstruktur wird das TiO<sub>2</sub>-Kolloid per Dip-Coating als Fünffschicht auf Borosilikatglas aufgebracht. In der Abbildung 4.37 ist das Röntgendiffraktogramm dieser TiO<sub>2</sub>-Schicht gezeigt.

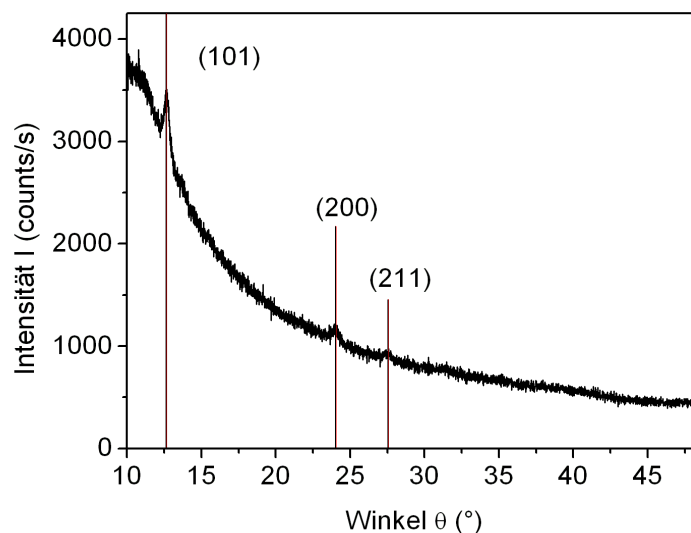


Abbildung 4.37: Röntgendiffraktogramm einer TiO<sub>2</sub>-Schicht auf Borosilikatglas

Die Phasenanalyse ergibt, dass die auftretenden Reflexe Titandioxid in der Anatasmodifikation zuzuordnen sind. Die Reflexe werden durch folgende Netzebenenabstände verur-



sacht: (101):  $d_{hkl} = 0,352$  nm ; (200):  $d_{hkl} = 0,189$  nm und (211):  $d_{hkl} = 0,167$  nm. Diese Reflexe entsprechen den drei stärksten Reflexen, die in der ICDD-Kartei für Anatas angegeben werden. Allerdings sind die Reflexe nur sehr schwach ausgeprägt, da, wie schon bei der Untersuchung der Zinndioxid-Schichten, ein hoher Anteil der Intensität durch das amorphe Substrat verursacht wird. Die im Vergleich dazu geringen Intensitäten der Reflexe der dünnen Titandioxidschicht werden dadurch überdeckt.

Um qualitativ bessere Spektren zu erhalten und die Phasenanalyse genauer durchführen zu können, wird das  $\text{TiO}_2$ -Kolloid in einem zweiten Schritt nicht auf Borosilikatglas appliziert, sondern durch Verdampfen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck im Rotationsverdampfer getrocknet. Zur Durchführung der XRD-Messungen wird ein Teil des Pulvers ohne weitere Wärmebehandlung untersucht und der andere Teil im Muffelofen bei  $T = 550$  °C gesintert. Die Spektren sind in Abbildung 4.38 dargestellt.

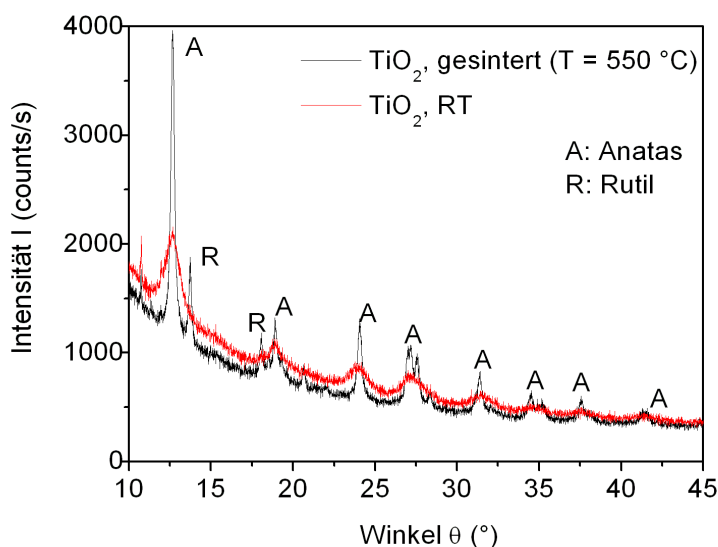


Abbildung 4.38: Röntgendiffraktogramme der  $\text{TiO}_2$ -Pulver

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme ergibt, dass das  $\text{TiO}_2$  bereits ohne eine nachfolgende Wärmebehandlung in der Anatasmodifikation vorliegt. Es treten Reflexe zu folgenden Netzebenenabständen auf:  $d_{hkl} = 0,352$  nm;  $0,238$  nm;  $0,189$  nm;  $0,167$  nm;  $0,148$  nm;  $0,134$  nm sowie  $d_{hkl} = 0,127$  nm. Unter Benutzung der *Scherrer-Gleichung*, die in Kapitel 4.2.6 erläutert wurde, wird näherungsweise die Größe der Titandioxidnanopartikel abgeschätzt. Nach Auswertung des (101)- sowie (004)-Reflexes aus dem Diffraktogramm der nicht wärmebehandelten Titandioxidpartikel (Abbildung 4.38) ergibt sich eine Kristallitgröße von ungefähr  $d \approx 16$  nm. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit den über dynamische Lichtstreuung ermittelten arithmetischen Mittelwerten für die Partikelgrößen ( $d \approx 20$  nm, siehe Kapitel 4.3.2). Aus dem Vergleich dieser Messergebnisse kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass die Partikel im wässrigen Kolloid als Primärpartikel vorliegen.

Dass bereits an nicht gesinterten nasschemisch hergestellten Titandioxid-Pulvern eine Kristallstruktur nachgewiesen werden kann, steht im Gegensatz zu den experimentellen Befunden, die sich bei klassischen Sol-Gel-Verfahren ergeben. Dort ist zur Bildung einer kristallinen Struktur zwingend eine Wärmebehandlung erforderlich. Untersuchungen zu Kristallisationsvorgängen sol-gel-technisch hergestellter Schichten finden sich zum Beispiel bei *Alam* und *Cameron* [115] sowie *Takahashi* und *Matsouka* [116]. Ein Übergang von amorphem Titandioxid zu Anatas tritt bei Sintertemperaturen von  $T = 400$  °C auf.

Das Röntgendiffraktogramm der  $\text{TiO}_2$ -Partikel nach Sinterung bei  $T = 550$  °C zeigt höhere und schmalere Reflexe. Durch den Sinterprozess wird die Kristallinität vergrößert und es setzt vermutlich ein Kristallwachstum ein. Allerdings treten im Diffraktogramm zwei neue Reflexe auf. Diese Reflexe, die zu den Netzebenenabständen  $d_{hkl} = 0,325$  nm (100) und  $d_{hkl} = 0,249$  nm (101) gehören, werden Titandioxid in Rutilmodifikation zugeordnet. Für Titandioxid als Bulkmaterial liegt die Übergangstemperatur für die Anatas-Rutil-Umwandlung bei 900 - 1000 °C. Dass nanoskalige Partikel jedoch geringere Übergangstemperaturen gegenüber dem Bulkmaterial aufweisen, ist in der Literatur bekannt. *Takahashi* und *Matsouka* finden bei der röntgenographischen Untersuchung von Titandioxid-Pulver ebenfalls schon bei  $T = 550$  °C Titandioxid in der Rutilmodifikation [116].

*Spurr* und *Myers* haben eine quantitative Methode zur Bestimmung des Anatas-zu-Rutil-Massenverhältnisses aus der Intensität der Röntgenreflexe entwickelt, die in der Literatur weitere Anwendung gefunden hat [61, 117]. Zur Auswertung werden die Intensitäten des Anatas (101)-Peaks sowie des Rutil (110)-Peaks herangezogen. Der prozentuale Anatas-Gehalt  $f_A$  wird folgendermaßen berechnet:

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_{R(110)}}{I_{A(101)}}} \quad (4.19)$$

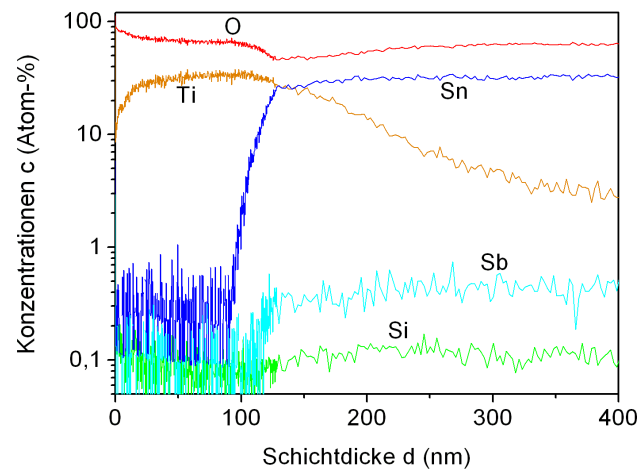
Danach ergibt sich, dass das Titandioxidpulver nach der Temperaturbehandlung bei  $T = 550$  °C zu 72 Massen-% aus Anatas besteht und somit bereits 28 Massen-% des Titandioxids in der Rutilmodifikation vorliegen (Peakhöhe ist nach Korrektur der Hintergrundintensität bestimmt worden).

Da aus kolloidaler Lösung abgeschiedenes Titandioxid ohne zwingend erforderliche Wärmebehandlung als Anatas vorliegt, sollte sich auch an diesen  $\text{TiO}_2$ -Schichten photokatalytische Aktivität nachweisen lassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 4.4 dargestellt.

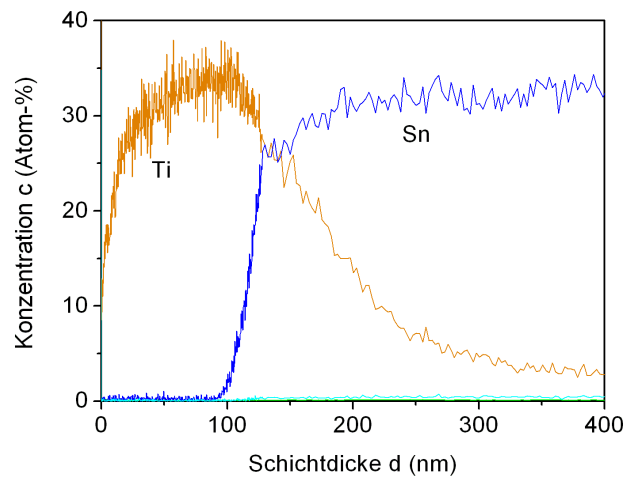
#### 4.3.6 SNMS-Untersuchungen an Titandioxid

Die Tiefenprofilanalyse mittels Sekundär-Neutral-Teilchen-Massenspektrometrie (SNMS) wird an einer Titandioxidschicht durchgeführt, die aus der kolloidalen Lösung über das Dip-Coating-Verfahren auf eine elektrisch leitfähige  $\text{SnO}_2$ -Schicht aufgebracht wurde. Da Titandioxid ein elektrischer Isolator ist, werden die Analysen mit der Hochfrequenzmethode (Beschussspannung  $U_B = 780$  V, Einschaltfrequenz  $f = 900$  kHz, Tastverhältnis  $\gamma = 10\%$ ) durchgeführt, um so elektrische Aufladungen des Probenmaterials zu minimieren.

In den Abbildungen 4.39a und b sind die Konzentrations-Tiefenprofile der  $\text{TiO}_2$ -Schicht in logarithmischer und linearer Skalierung gezeigt. Dargestellt ist das Konzentrations-Tiefenprofil nur bis zu einer Schichtdicke von  $d = 400$  nm, da die  $\text{SnO}_2$ -Schicht bereits ausgiebig untersucht wurde (siehe 4.2.8), und keine neuen Informationen in den Sputterprofilen enthalten waren.



(a) logarithmische Darstellung der Konzentrationen



(b) lineare Darstellung der Konzentrationen

Abbildung 4.39: SNMS-Tiefenprofil einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf einer OTE

Auffällig ist der relativ steile Anstieg des Titan-Signals von  $c = 15$  Atom-% an der Oberfläche der Schicht bis zu einem konstanten Signalwert von  $c \approx 33$  Atom-% in einer Tiefe von  $d = 20$  nm, der mit dem Abfall des Sauerstoff-Signals korrespondiert. Die Ursache für diesen Konzentrationsverlauf liegt vermutlich darin, dass der Sauerstoff aus dem Oxid bevorzugt gesputtert wird [118, 119]. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieses

Signal-Verlaufes ist eine Redeposition des Sauerstoffs aus dem Plasma auf die Titandioxidschicht, da es sich bei Titan um ein Getter-Material handelt. In der logarithmischen Darstellung des Tiefenprofils scheint das Titan-Signal am Interface zur Zinndioxidschicht sehr langsam abzufallen, bei Betrachtung im linearen Maßstab ist dieses Verhalten jedoch weniger dramatisch. Auffällig ist jedoch trotzdem, dass der Abfall des Titan-Signals langsamer erfolgt als der Anstieg des Zinn-Signals. Für die Titandioxidschicht und für die Zinndioxidschicht ergeben sich des Weiteren extrem unterschiedliche Sputterausbeuten ( $Y_{TiO_2} \ll Y_{SnO_2}$ ). Die Abtragsrate für die Titandioxidschicht beträgt 0,03 nm/s; die Zinndioxidschicht dagegen wird mit einer Geschwindigkeit von 0,12 nm/s abgetragen. Auf Grund der stark unterschiedlichen Sputterausbeuten für Titan und Zinn wird vermutlich das Rest-Titan schlecht abgetragen und dadurch in die  $SnO_2$ -Schicht hineingemischt (die Abtragsfront schiebt das Titan vor sich her). Der Titangehalt in der  $SnO_2$ -Schicht beträgt  $c \approx 3$  Atom-%. Weiterhin ist der Verlauf des Signals der Masse 28 bemerkenswert. Der Gehalt in der Titandioxidschicht ist niedriger als in der Zinndioxidschicht, so dass vermutlich Rest-Kohlenstoff in der Zinndioxid-Schicht vorhanden ist.

Die Analyse der Titandioxidschicht wird als Referenz zur Quantifizierung der Titandioxid-Konzentration in den  $SnO_2$ - $TiO_2$ -Kompositschichten herangezogen.

#### 4.3.7 Zusammenfassung

Durch die Hydrolyse von Titan(IV)-ethylat in saurem Milieu (pH 1) sowie unter großem Wasserüberschuss ist die Synthese von Titandioxid-Nanopartikeln mit einem Primärpartikeldurchmesser von  $d \approx 20$  nm reproduzierbar möglich. Die wässrigen  $TiO_2$ -Kolloide weisen eine hohe Langzeitstabilität auf, eine nennenswerte Reaggregation oder gar eine Sedimentation von Titandioxidpartikeln wird auch nach einem Zeitraum von sechs Monaten nicht beobachtet. Anhand von Absorptionsmessungen an den  $TiO_2$ -Kolloiden wird die Bandlückenenergie der  $TiO_2$ -Partikel zu  $E_{bg} \approx 3,3$  eV bestimmt.

Nach Überführung der  $TiO_2$ -Partikel in 2-Butoxyethanol als hochsiedendes Lösungsmittel ist die Applikation von transparenten Schichten über das Dip-Coating-Verfahren möglich. Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen getrockneter Titandioxidpartikel zeigen überraschenderweise bereits ohne nachfolgende Wärmebehandlung die kristalline Anatasmodifikation. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Beobachtungen, die bei der Synthese von Titandioxid nach der klassischen Sol-Gel-Technik gemacht werden, wonach zur Bildung von Anatas eine Wärmebehandlung der Schichten bei einer Temperatur von mindestens  $T = 400$  °C erforderlich ist. Durch die Temperung der Titandioxidschichten bei  $T = 550$  °C wird die Kristallinität der Probe verbessert, allerdings wird bereits bei dieser Temperatur eine Phasenumwandlung von der Anatas- in die Rutilmodifikation beobachtet.

## 4.4 Photokatalytische Mineralisierung an Titandioxid

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen, die sich mit dem photokatalytischen Abbau von Modellschadstoffen beschäftigen. Ein Vergleich der Resultate untereinan-

der ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Reaktoraufbauten (Batch-/Slurry-Reaktor), Strahlungsquellen, Schadstoffart und -konzentration, Elektrolytbewegung usw.) praktisch nicht möglich. Deshalb werden zuerst im Modellreaktor reine  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf ihre photokatalytische Wirksamkeit getestet, und es wird die Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsparametern ermittelt. Die ermittelten Ergebnisse werden als Referenz für die Aktivität der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten herangezogen.

Des Weiteren wird die photokatalytische Aktivität eines  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Doppelschichtsystems unter anodischer Polarisierung überprüft. Zur Präparation des Doppelschichtsystems wird eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht aus der kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Lösung über das Dip-Coating-Verfahren auf eine dotierte  $\text{SnO}_2$ -Schicht aufgebracht. Dieses Schichtsystem entspricht dem Duplexschichtsystem, welches oberflächenanalytisch untersucht wurde (siehe Kapitel 4.3.6).

#### 4.4.1 Photolytische Zersetzung der Modellschadstoffe

Um sicherzustellen, dass die bei den photokatalytischen und photoelektrolytischen Mineralisierungsversuchen ermittelten Abbauraten nicht durch photolytische Zersetzung der Modellschadstoffe verfälscht werden, müssen so genannte „Blindversuche“ durchgeführt werden. Dazu werden die Lösungen unter realen Versuchsbedingungen, allerdings ohne die photokatalytisch aktiven Schichten, mit UV-Licht bestrahlt und die Abbauraten ermittelt.

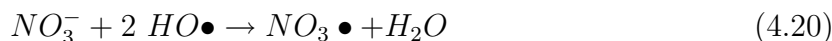
Als Maß für die Aktivität der Schichten wird bei exponentiellem Abbauverhalten (Reaktion 1. Ordnung) die Reaktionskonstante  $k$  angegeben.

##### *Azofarbstoff Acid Orange 7*

Bei der Untersuchung der photolytischen Zersetzung des Azofarbstoffes Acid Orange 7 (AO7) wird eine Abhängigkeit der Mineralisierungsrate vom zugesetzten Leitsalz beobachtet. Das Leitsalz hat die Aufgabe für ausreichende elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu sorgen. Es dient bei potentialkontrollierten Experimenten, wie der im Folgenden eingesetzten anodischen Polarisierung bei der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse, dazu, den ohmschen Widerstand der Lösung zu senken. Außerdem werden durch Zugabe eines Leitsalzes Elektromigrationseffekte minimiert, und die Ionenstärke der Lösung bleibt während der Versuchsdauer weitgehend konstant [120]. Wenn die Reaktion ohne Zugabe eines Leitsalzes sowie unter Zugabe von Kaliumchlorid erfolgt, dann wird bei  $\lambda = 483 \text{ nm}$  keine signifikante Abnahme der Absorption beobachtet. Die ermittelte Reaktionskonstante beträgt  $k = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Die Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen, die von *Subramanian et al.* zum photolytischen Abbau von AO7 durchgeführt worden sind [121].

Wie Abbildung 4.40 zeigt, in der die Abbauraten in Abhängigkeit vom Leitsalz zusammenfassend dargestellt sind, wird bei Zugabe von Kaliumnitrat als Leitsalz eine signifikante Abnahme der Absorption und somit der Konzentration an AO7 beobachtet ( $k = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Auch eine reduzierte Kaliumnitrat-Konzentration von  $\beta(\text{KNO}_3) = 1 \text{ g/L}$  führte noch zu einer Beschleunigung der Reaktion im gleichen Maß. Der Einfluss von Leitsalzen auf die photolytische Zersetzung des Azofarbstoffes AO7 ist in der vorliegenden Literatur bisher nicht untersucht worden und konnte auch im Rahmen dieser Arbeiten

nicht abschließend geklärt werden. Vermutet wird jedoch, dass die folgende Reaktion zur Bildung von Nitrat-Radikalen stattfindet [122]:



Da Radikale sich im Allgemeinen durch eine hohe Reaktivität auszeichnen, werden die Nitrat-Radikale vermutlich ebenso wie die  $\text{OH}\bullet$ -Radikale in der Lage sein, mit dem Azofarbstoff zu reagieren und so zur Mineralisierung beizutragen.

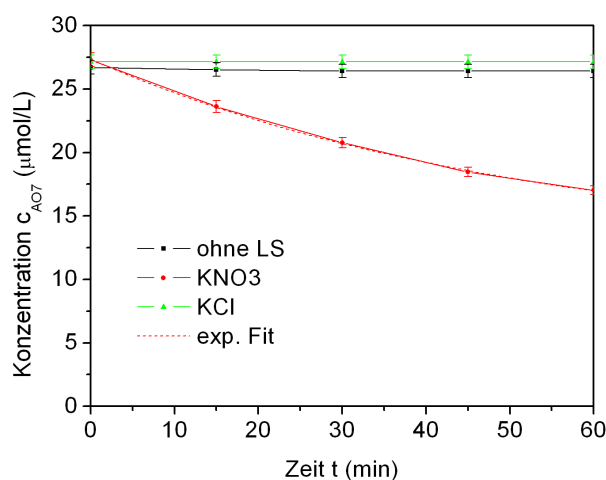


Abbildung 4.40: Photolytischer Abbau von Acid Orange 7

Da die Zugabe von Kaliumnitrat die Mineralisierung des Azofarbstoffes AO7 zu beschleunigen scheint, wird dies zur Durchführung der photokatalytischen Abbauversuche sowie der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse im Folgenden als Leitsalz eingesetzt.

#### *Indigokarmin*

Die Absorption und somit die Konzentration der Indigokarminlösung bei kontinuierlicher Luftzufuhr und Bestrahlung mit UV-Licht ändert sich unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht. Photolytische Zersetzung von Indigokarmin bei Bestrahlung mit Licht im photokatalytisch relevanten Wellenlängenbereich von  $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$  wird folglich nicht beobachtet. *Galindo et al.* beobachten eine minimale und gegenüber der photokatalytischen Zersetzung zu vernachlässigende photolytische Zersetzung von Indigokarmin bei Bestrahlung mit UV-C-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$  [122]. Diese Wellenlänge gelangt jedoch im verwendeten Versuchsaufbau nicht an die photokatalytisch aktive Schicht beziehungsweise die Schadstofflösung, da Wellenlängen  $\lambda < 320 \text{ nm}$  vom Reaktormaterial (Borosilikatglas) absorbiert werden.

#### *Dichloressigsäure*

Während der Bestrahlung der DCA-Lösung in Abwesenheit des photokatalytisch aktiven Materials wird keine Zunahme der Chloridkonzentration beobachtet. Daher kann eine pho-

tolytische Zersetzung der DCA unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

#### 4.4.2 Photokatalytische Mineralisierung von Acid Orange 7

In der Literatur wird der photokatalytische Abbau des Azofarbstoffes Acid Orange 7 (AO 7) in Abhängigkeit verschiedener Parameter in einigen Untersuchungen beschrieben. Zum Beispiel ist die photokatalytische Mineralisierung von AO7 an *P25* von *Kiriakidou et al.* in Abhängigkeit des pH-Wertes untersucht worden [63]. *Subramanian et al.* untersuchten den photokatalytischen Abbau von AO7 an immobilisierten, nicht transparenten Filmen aus *P25* in Abhängigkeit von Versuchsparametern wie Lichtintensität und Rührgeschwindigkeit [121].

Die photokatalytische Mineralisierung des Azofarbstoffes Acid Orange 7 läuft nach Adsorption an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche über die Reaktion mit Hydroxylradikalen ab, die durch Reaktion mit den Photoelektronen gebildet werden. Dies führt über komplexe Zwischenreaktionen, die nicht näher verifiziert werden, zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser [121].



##### 4.4.2.1 Einfluss der Leitsalzzugabe auf die photokatalytische Aktivität

Um den Einfluss des Leitsalzes auf die Eigenschaften der Lösung zu erfassen, werden der pH-Wert und die Leitfähigkeit gemessen. Durch die Zugabe von Kaliumnitrat als Leitsalz wird der pH-Wert der AO7-Lösung nicht wesentlich beeinflusst. Ohne Leitsalz hat die AO7-Lösung einen pH-Wert von 5,7; nach Zugabe von Kaliumnitrat beträgt der pH-Wert 5,5. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt jedoch durch die Leitsalzzugabe um einen Faktor 1000 zu. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung wird zu  $\kappa(\text{AO7}) = 5,5 \mu\text{S}/\text{cm}$  ermittelt; nach Leitsalzzugabe beträgt  $\kappa(\text{AO7}+\text{KNO}_3) = 4,6 \text{ mS}/\text{cm}$ . Die Absorption wird durch die Zugabe von Kaliumnitrat als Leitsalz nicht verändert.

Bei der photolytischen Zersetzung des Azofarbstoffes AO7 wurde, wie bereits in Kapitel 4.4.1 gesagt, eine Beschleunigung der Abbaureaktion durch Zugabe von Kaliumnitrat als Leitsalz beobachtet. Ob dies auch zu einem verbesserten photokatalytischen Abbau führt, wird durch Vergleich der Abbauraten ermittelt, die sich ohne und mit Leitsalzzugabe ergeben (Abbildung 4.41).

Durch die Bestrahlung mit Licht in Anwesenheit der photokatalytisch aktiven Titandioxidoberfläche wird eine exponentielle Abnahme der Schadstoff-Konzentration mit zunehmender Bestrahlungsdauer beobachtet. Die Reaktionskonstante des photokatalytischen Abbaus von AO7 beträgt ohne Leitsalz  $k = 3,34 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Nach Zugabe von Kaliumnitrat wird eine Reaktionskonstante  $k = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Gegenüber dem photolytischen Abbau in Anwesenheit von Leitsalz ( $k = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) werden rund 30 % mehr Acid Orange 7 an der photokatalytisch aktiven Oberfläche abgebaut.

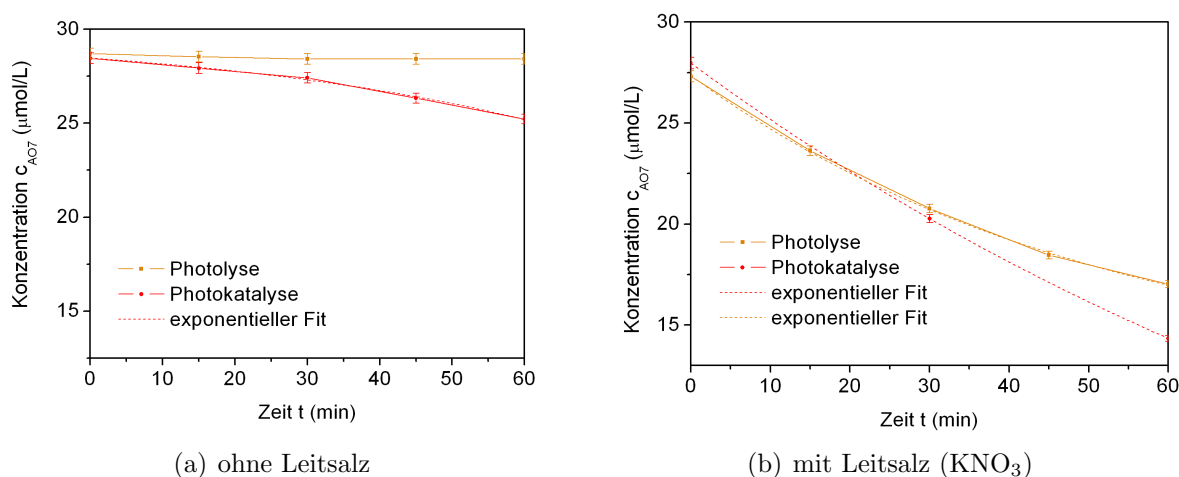


Abbildung 4.41: *Photokatalytische Mineralisierung von Acid Orange 7 an  $\text{TiO}_2$*

#### 4.4.2.2 Photokatalytische Aktivität des „low temperature“ Titandioxids

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung des Titandioxidpulvers, das keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen worden ist, zeigte bereits die Anatasmodifikation (siehe Kapitel 4.3.5). Daher wird überprüft, ob an einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht, die aus der kolloidalen Lösung per Dip-Coating auf Borosilikatglas aufgebracht und anschließend bei  $T = 60^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet wird, photokatalytische Aktivität nachweisbar ist. Die so ermittelte Abbaurate wird mit der Aktivität der gesinterten Schicht ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) verglichen. Abbildung 4.42 zeigt die Abnahme der AO7-Konzentration mit der Bestrahlungszeit an den unterschiedlich wärmebehandelten  $\text{TiO}_2$ -Schichten.

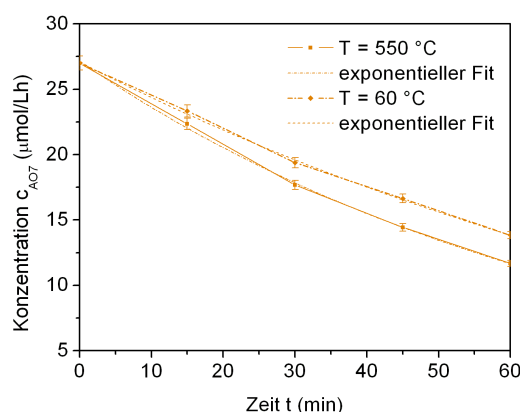


Abbildung 4.42: *Einfluss der Kristallisationstemperatur auf den photokatalytischen Abbau von Acid Orange 7*



Unabhängig von der Sintertemperatur der Titandioxidschicht wird eine exponentielle Abnahme der Farbstoffkonzentration mit zunehmender Bestrahlungsdauer beobachtet. Die bei einer Trocknungstemperatur von  $T = 60 \text{ °C}$  ermittelte Reaktionskonstante des Azofarbstoffes AO7 beträgt  $k = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Die Wärmebehandlung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht bei  $T = 550 \text{ °C}$  führt zu einer größeren Reaktionskonstanten von  $k = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass durch Verwendung der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide (Synthese siehe Kapitel 3.2) eine präparativ einfache Möglichkeit zur Applikation von transparenten, photokatalytisch aktiven Titandioxidschichten besteht. So wird eine Methode zur Beschichtung von Polymeren oder anderen Werkstoffen zugänglich, bei denen keine Hochtemperaturwärmebehandlung möglich ist. Andere Syntheserouten zur Applikation von Anatas unter Niedrigtemperaturbedingungen erfordern Verfahren, die mit höherem präparativen Aufwand verbunden sind. Zum Beispiel ist eine Behandlung der Kolloide mit Mikrowellen [123] oder einem Autoklaven [124] erforderlich, um die Kristallisation auszulösen.

#### 4.4.2.3 Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus

Für die photokatalytische Abwasserreinigung ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit für die Reaktionsführung von entscheidender Bedeutung, da die Absorption der eingestrahlten Infrarotstrahlung zu einer erheblichen Erwärmung der Schadstofflösung führen kann. Daher ist es wichtig zu untersuchen, ob eine steigende Temperatur der Reaktionslösung zu einer Zunahme oder zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Zum Beispiel ist für die photokatalytische Mineralisierung von Chloroform von *Bockelmann* [56] eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit Temperaturerhöhung festgestellt worden. Sollte dieses Verhalten auch bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Modellschadstoffen auftreten, müssten die Reaktoren während des Versuchs gekühlt werden. Dies ist besonders im Hinblick auf eine technische Anwendung ungünstig, da der Betrieb von Kühlvorrichtungen sehr kostenintensiv ist. Auch eine künstliche Temperierung der Schadstofflösungen zu höheren Temperaturen ist nur dann sinnvoll, wenn dadurch eine signifikante Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in Anwesenheit des Photokatalysators zu ermitteln, wird die Abbaurate des Schadstoffes AO7 in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T = 20 - 60 \text{ °C}$ ,  $\Delta T = 10 \text{ °C}$ ) bestimmt. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Temperatur der Reaktionslösung eine geringe Zunahme der Abbaurate einhergeht. Allerdings ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit nicht besonders stark ausgeprägt (bei der Temperatur  $T = 60 \text{ °C}$  werden nur  $3,7 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  mehr Farbstoff Acid Orange 7 umgesetzt als bei  $T = 20 \text{ °C}$ ). Zur Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  wird über die Abbaurate die Geschwindigkeitskonstante  $k$  in der Einheit  $\text{s}^{-1}$  berechnet und unter Benutzung der semi-empirischen *Arrhenius-Gleichung*

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{akt}}{RT}\right) \quad (4.22)$$

als  $\ln k$  gegen den Kehrwert der Temperatur in K aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden  $m = -E_{akt}/R$  wird die Aktivierungsenergie der Reaktion ermittelt.

In der bekannten Literatur zum photokatalytischen Abbau von AO7 liegen keine Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktion vor. Nach Auswertung von Abbildung 4.43 ergibt sich für die photokatalytische Mineralisierung in Anwesenheit von Titandioxid als heterogenem Katalysator eine Aktivierungsenergie von  $E_{akt} = 6,88 \text{ kJ/mol}$ .

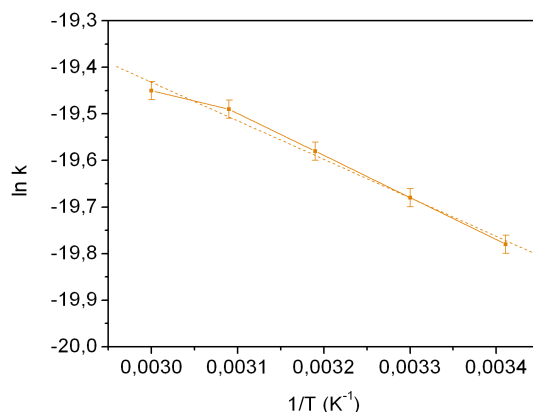


Abbildung 4.43: Arrhenius-Plot Acid Orange 7

#### 4.4.3 Photokatalytische Mineralisierung von Indigokarmin

Von *Galindo et al.* ist der photochemische und photokatalytische Abbau von Indigokarmin unter Einfluss verschiedener Parameter untersucht worden. Bei alleinigem Einsatz von UV-C-Strahlung oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Mineralisierung wird nur eine geringe Abnahme der Absorption der Farbstofflösung beobachtet. Das heißt, dass ein Photolyse-Prozess stattfindet, die Effektivität dieses Prozesses jedoch nicht ausreichend ist, um eine komplette Mineralisierung innerhalb annehmbarer Zeiten zu erreichen. Durch das Zusammenwirken von UV-Strahlung und  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird die Farbstofflösung allerdings effektiv entfärbt, da aus dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch die Einwirkung des Lichts Hydroxylradikale als wirksame Oxidationsmittel zur Farbstoffmineralisierung gebildet werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass weitere Chemikalien zur Abwasserreinigung zugesetzt werden müssen. Durch den Einsatz der heterogenen Photokatalyse mit  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator kann dies vermieden werden. *Galindo et al.* beobachten im Verlaufe der photokatalytischen Mineralisierungsexperimente eine lineare Abnahme der Farbstoffkonzentration während der Bestrahlungsdauer. Als Reaktionsendprodukte entstehen aliphatische Säuren wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure. Mit Hilfe der heterogenen Photokatalyse wird also eine irreversible Oxidation des Farbstoffes zu nicht toxischen Endprodukten erreicht [122].

*Alsbury* und *Robertson* beschreiben qualitativ den Einfluss der Schichtdicke der Titandioxidschicht auf die photokatalytische Wirksamkeit an innen beschichteten Glasrohren bei Bestrahlung mit monochromatischem UV-Licht ( $\lambda = 360 \text{ nm}$ ). Des Weiteren wurde

die Möglichkeit der Wiederverwendung der Katalysatoren untersucht. Reaktionszwischen- und Endprodukte der Indigokarmin-Mineralisierung werden dabei nicht spezifiziert [125].

Die Indigokarmin-Lösung wird in der Ausgangskonzentration  $c_0 \approx 20 \mu\text{mol/L}$  eingesetzt. Ohne Leitsalz hat die Indigokarminlösung eine spezifische Leitfähigkeit  $\kappa(\text{IK}) = 7,8 \mu\text{S/cm}$  und einen pH-Wert von 6. Durch Zugabe des als Leitsalz verwendeten Kaliumchlorids erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit auf  $\kappa(\text{IK}+\text{KCl}) = 8,2 \text{ mS/cm}$ , der pH-Wert ändert sich nicht signifikant ( $\text{pH}(\text{IK}+\text{LS}) = 5,8$ ). Durch die Zugabe des Leitsalzes ändert sich die Absorption der Lösung nicht. Des Weiteren führt dies, anders als bei der Mineralisierung des Azofarbstoffes AO7, nicht zu einer beschleunigten photolytischen Mineralisierung des Indigokarmins.

#### 4.4.3.1 Einfluss der Kristallisationstemperatur

Auch im Falle des als Modellschadstoff eingesetzten Indigofarbstoffes wird untersucht, ob an der Titandioxidschicht, die keiner Hochtemperaturwärmebehandlung unterzogen worden ist, photokatalytische Aktivität nachweisbar ist. Die ermittelte Abbaurrate wird mit der Aktivität der bei einer Temperatur  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$  gesinterten Schicht verglichen. Die Ergebnisse der photokatalytischen Schadstoffmineralisierung sind in der Abbildung 4.44 gezeigt.

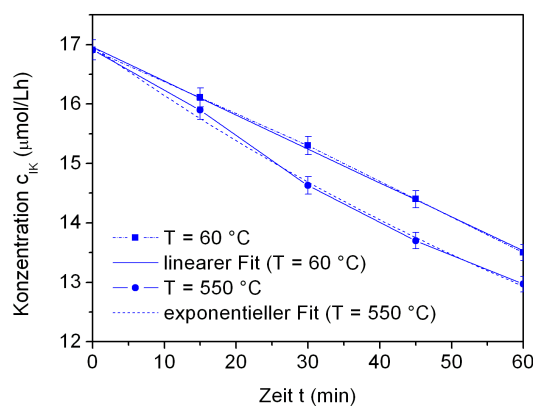
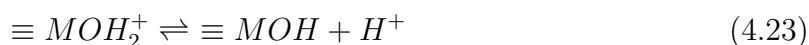


Abbildung 4.44: Photokatalytische Mineralisierung von Indigokarmin an  $\text{TiO}_2$

Die Mineralisierung des Indigofarbstoffes Indigokarmin erfolgt unter den gewählten Versuchsparametern für die Reaktion an den Schichten, die bei  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet wurden, zunächst linear mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Für die Titandioxidschicht ergibt sich eine Abbaurrate von  $\Delta c/\Delta t = 3,4 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ . Durch die Hochtemperaturwärmebehandlung, die, wie die XRD-Spektren zeigen, die Kristallinität des Titandioxids in der photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation erheblich verbessert, wird die Abbaurrate nur auf  $\Delta c/\Delta t = 3,95 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  (mit einem exponentiellen Fit ergibt sich eine Reaktionskonstante  $k = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) verbessert.

#### 4.4.3.2 Einfluss des pH-Wertes

Um den Einfluss des pH-Wertes der Modellschadstofflösung erklären zu können, muss man sich zunächst über die Oberflächenchemie der Metalloxide Gedanken machen. In wässriger Lösung wird die Oberflächenchemie von Metalloxiden durch Oberflächen-OH-Gruppen bestimmt, die sich durch dissoziative Chemiesorption der Wassermoleküle bilden. Die Protonen  $H^+$  werden an die Metallatome und die  $OH^-$ -Ionen an die Sauerstoffatome gebunden. Metalloxide werden auch als polymere Oxosäuren/-basen bezeichnet, aufgrund ihrer Eigenschaft, je nach pH-Wert der umgebenden wässrigen Lösung Protonen oder  $OH^-$ -Ionen zu addieren beziehungsweise abzugeben. Dabei treten folgende Gleichgewichte auf:



Als „Point of Zero Proton Condition“  $pH_{zpc}$  wird der pH-Wert bezeichnet, an dem die Konzentration der entgegengesetzt geladenen Oberflächengruppen gleich ist.

$$[\equiv MO^-] = [\equiv MOH_2^+] \quad (4.25)$$

Bei  $pH < pH_{zpc}$  ist die Oberfläche des Metalloxids positiv geladen; somit ist die Adsorption von Anionen begünstigt. Bei  $pH > pH_{zpc}$  ist die Oberfläche negativ geladen, und somit werden Kationen bevorzugt adsorbiert.

Neben der Adsorption der Protonen und  $OH^-$ -Gruppen werden auch Elektrolytbestandteile adsorbiert, die ebenfalls Einfluss auf die Oberflächenladung nehmen. Durch die spezifische Adsorption von Anionen und Kationen werden die entsprechende Anzahl der Protonen und  $OH^-$ -Gruppen freigesetzt. Der pH-Wert, bei dem die Metalloxydoberfläche insgesamt ungeladen ist, wird als isoelektrischer Punkt  $pH_{IEP}$  bezeichnet [46, 48].

Der isoelektrische Punkt von  $TiO_2$  in der Anatasmodifikation liegt bei pH 6,2.  $SnO_2$ , das bei Betrachtung der Vorgänge an den Kompositschichten ebenfalls berücksichtigt werden muss, hat den isoelektrischen Punkt bei pH 5,5.

Da die spezifische Adsorption durch den pH-Wert der Lösung beeinflusst wird und es sich bei Indigokarmin um einen anionischen Farbstoff handelt, sollte die Adsorption bei pH-Werten, die unterhalb des isoelektrischen Punktes liegen, begünstigt sein, und die photokatalytische Aktivität sollte sich weiter erhöhen.

Um den Anteil an weiteren Fremdionen, die mit dem Farbstoff um die spezifischen Adsorptionsplätze konkurrieren, möglichst gering zu halten, wird die Lösung durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure ( $c = 1 \text{ M}$ ) auf den pH-Wert 3 eingestellt. Abbildung 4.45 zeigt den Einfluss des pH-Wertes der Lösung auf die photokatalytische Wirksamkeit.

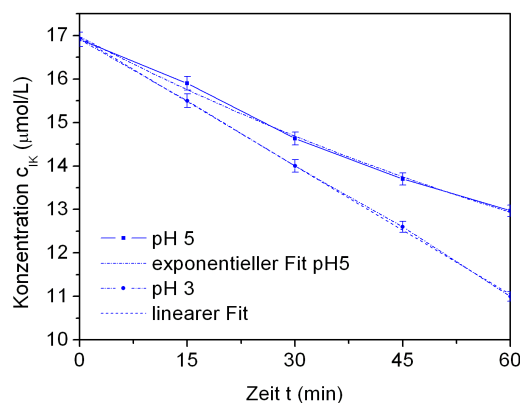


Abbildung 4.45: Einfluss des pH-Wertes auf die Mineralisierungsraten von Indigokarmin an  $\text{TiO}_2$

Bei pH 3 nimmt die Konzentration der Indigokarminlösung in Anwesenheit der photokatalytisch aktiven Beschichtung zunächst linear mit der Bestrahlungsdauer ab. Wie erwartet, läuft die photokatalytische Mineralisierung des Farbstoffes Indigokarmin bei pH 3 beschleunigt gegenüber pH 5 (Reaktionskonstante  $k = 1,47 \cdot 10^{-4}$ ) ab. Bei pH 3 wird eine Abbaurate von  $\Delta c / \Delta t = 5,9 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  erreicht. Damit lässt sich allein durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Effektivität des Prozesses um rund 50 % verbessern.

#### 4.4.3.3 Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus

Über die Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus sowie die Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  liegen, ähnlich wie über das pH-Wert abhängige Abbauverhalten, keine Daten in der Literatur vor. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion läuft analog zu Kapitel 4.4.2.3 ab. Nach Auswertung des Arrhenius-Plots (Abbildung 4.46) ergibt sich keine lineare Abhängigkeit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Vielmehr werden für tiefe und hohe Temperaturen unterschiedliche Aktivierungsenergien  $E_{akt}$  ermittelt. Im Bereich niedriger Temperaturen  $T < 30 \text{ °C}$  beträgt die Aktivierungsenergie  $E_{akt} = 11,98 \text{ kJ/mol}$ , bei Temperaturen  $T > 30 \text{ °C}$  sinkt die Aktivierungsenergie auf  $E_{akt} = 3,94 \text{ kJ/mol}$  ab. Die Temperaturerhöhung von  $T = 20 \text{ °C}$  auf  $T = 30 \text{ °C}$  führt zu einer Steigerung der Abbaurate um 20 %. Die weitere Temperaturerhöhung hat dann allerdings nur noch einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion (Steigerung um nur rund 5 % pro  $\Delta T = 10 \text{ °C}$ ).

#### 4.4.4 Photokatalytische Mineralisierung von Dichloressigsäure

Die photokatalytische Mineralisierung von Dichloressigsäure lässt sich sehr einfach durch Messung des bei der Mineralisierung frei werdenden Chlorids verfolgen. Bei der chemischen

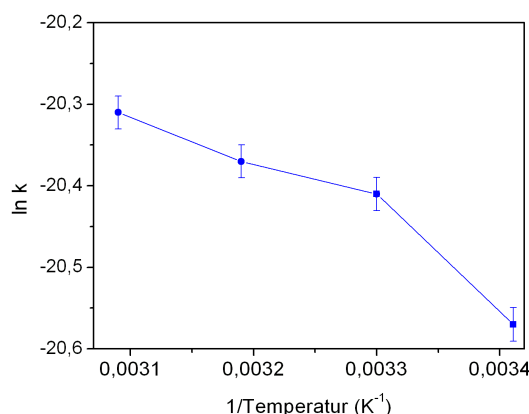


Abbildung 4.46: Arrhenius-Plot Indigokarmin

Umsetzung von einem Molekül-Ion Dichloracetat entstehen zwei Chlorid-Ionen, die wiederum sehr einfach durch eine Farbreaktion photometrisch nachgewiesen werden können (siehe Reaktionsverlauf: 2.1.10.2).

Dichloressigsäure wurde bereits in den Untersuchungen von *Bockelmann* [56], *Leeb* [89], *Niemann* und *Puckler* [126] sowie *Lindner* [127] erfolgreich über heterogene Photokatalyse an Titandioxid, das als Partikelsuspension oder in Form von immobilisierten Filmen vorlag, mineralisiert. Des Weiteren wurde das Abbauverhalten von Dichloressigsäure bei gleicher Katalysatormasse, aber unterschiedlicher Form untersucht. Einerseits lag dabei das Titandioxid als partikuläre Suspension von *P25* und andererseits als sol-gel-technisch hergestellter poröser Film auf Borosilikatglas vor [128].

Die Mineralisierung der Dichloressigsäure erfolgt bei pH 3. Da der  $pK_S$ -Wert der Dichloressigsäure bei pH 1,48 liegt, liegt diese bei pH 3 nahezu vollständig in Dichloracetat-Ion und Protonen dissoziiert vor.<sup>21</sup> Die Adsorption des Anions an der positiv geladenen Katalysatoroberfläche (siehe 4.4.3.2) sollte daher begünstigt sein. *Leeb*, der die pH-Wert-abhängige Mineralisierung von Dichloressigsäure untersucht hat, stellte mit zunehmendem pH-Wert von pH 3, 7 und 10 eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit fest [89]. Die Leitfähigkeit der Dichloressigsäure-Lösung beträgt  $\kappa \approx 2$  mS/cm.

#### 4.4.4.1 Einfluss der Kristallisationstemperatur

Abbildung 4.47 zeigt das Abbauverhalten von DCA an den  $TiO_2$ -Schichten, die der unterschiedlichen Temperaturbehandlung ( $T = 60$  °C und  $T = 550$  °C) unterzogen worden sind.

Aus der linear mit der Reaktionszeit abnehmenden Dichloressigsäure-Konzentration werden die für die Titandioxidschichten spezifischen Abbauraten ermittelt. Auch durch Mineralisierung von Dichloressigsäure wird nachgewiesen, dass die aus kolloidaler Lösung

<sup>21</sup>pK-Wert: negativer dekadischer Logarithmus einer Gleichgewichtskonstanten  $pK = \lg K$

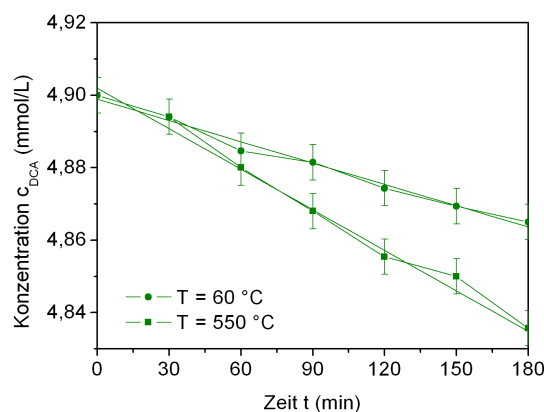


Abbildung 4.47: Photokatalytische Mineralisierung von DCA an  $\text{TiO}_2$

hergestellten Titandioxidschichten ohne nachfolgendes Sintern bei höheren Temperaturen photokatalytische Wirksamkeit zeigen. Die Abbaurrate beträgt  $\Delta c/\Delta t = 10 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ ; durch Sintern der Titandioxidfilme bei  $T = 550\text{ °C}$  wird die Abbaurrate um einen Faktor 2 gesteigert ( $\Delta c/\Delta t = 20 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ ).

#### 4.4.4.2 Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus

Die Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen Abbaus von DCA ist bereits von *Bockelmann* [56], *Lindner* [127] und *Leeb* [89] untersucht worden, so dass die für die photokatalysierte Mineralisierung von DCA an Titandioxid ermittelte Aktivierungsenergie mit den dortigen Angaben zur Aktivierungsenergie verglichen werden kann.

In der Abbildung 4.48a ist die Abhängigkeit der DCA-Abbaurrate im Temperaturbereich von  $T = 20 - 60\text{ °C}$  gezeigt. Aus der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 4.48b) ergibt sich eine Aktivierungsenergie für den photokatalysierten Abbau von DCA von  $E_{akt} = 13,05\text{ kJ/mol}$ . Dieser Wert steht in relativ guter Übereinstimmung mit in der Literatur aufgeführten Werten für die Aktivierungsenergie. *Bockelmann* hat für den photokatalytischen Abbau von DCA an *P25* eine Aktivierungsenergie von  $E_{akt} = 13,7\text{ kJ/mol}$  ermittelt [56], *Lindner* gibt eine Aktivierungsenergie von  $E_{akt} = 15,9\text{ kJ/mol}$  an kommerziell erhältlichen Nanopartikeln an [127].<sup>22</sup> *Leeb*, der ebenfalls den DCA-Abbau an fixierten  $\text{TiO}_2$ -Filmen untersucht hat, bestimmt für Temperaturen  $T > 30\text{ °C}$  eine Aktivierungsenergie von  $E_{akt} = 10,43\text{ kJ/mol}$  [89].

#### 4.4.5 Photokatalytische Aktivität einer Titandioxid-auf-Zinndioxid-Schicht

Um den Einfluss der zur Polarisation der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschicht erforderlichen optisch transparenten und elektrisch leitfähigen Zinndioxidschicht, die jeweils als Substrat für das Komposit dient, auf die photokatalytische Wirksamkeit zu erfassen, wird aus

<sup>22</sup>*P 25*: kommerziell erhältliches Titandioxidpulver, Firma *Degussa*

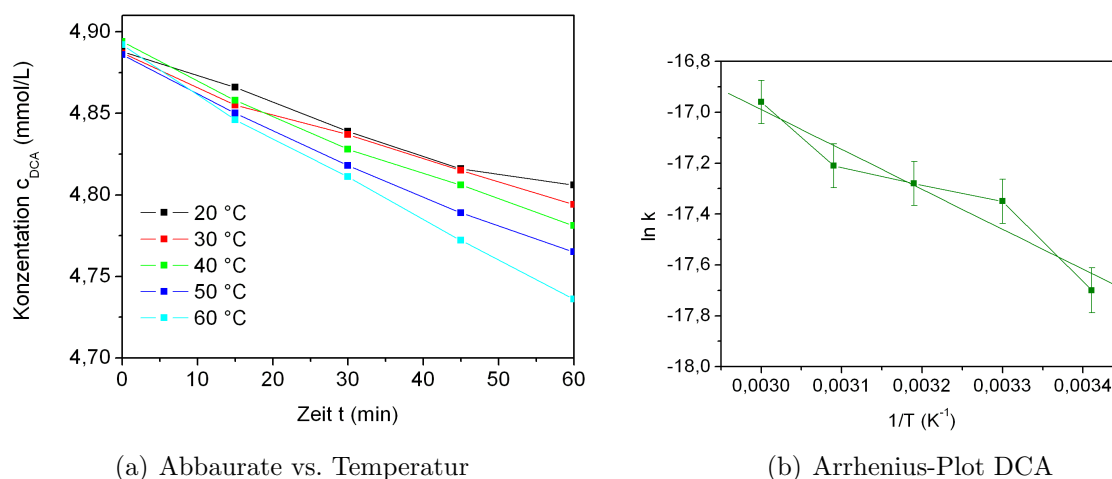


Abbildung 4.48: Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen DCA-Abbaus an  $\text{TiO}_2$

der kolloidalen Lösung eine zusammenhängende, dichte Titandioxidschicht auf die optisch transparente Elektrode appliziert. Im Anschluss daran wird die photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit vom angelegten Potential durch die Mineralisierung der Modellschadstoffe überprüft.

Die Ergebnisse der Mineralisierungsexperimente der beiden Farbstoffe sind in Abbildung 4.49 gezeigt und Abbildung 4.50 stellt die Ergebnisse des Abbaues von Dichlorsigsäure dar. Zum Vergleich ist jeweils die Abbaureate, die sich an derselben Titandioxidschicht nach Applikation auf Borosilikatglas ergeben hat, als waagerechte Linie eingezeichnet.

Die Mineralisierungsexperimente an Titandioxidschichten, die auf dotierte Zinndioxidschichten aufgebracht wurden, zeigen im Wesentlichen -unabhängig vom verwendeten Modellschadstoff- den gleichen Befund. Es stellt sich heraus, dass ohne angelegtes Potential annähernd die Mineralisierungsraten einer reinen Titandioxidschicht, die auf Borosilikatglas als Substrat aufgebracht worden ist, erreicht werden. Des Weiteren ergeben die Untersuchungen, dass das an die optisch transparente Zinndioxidschicht angelegte Potential im untersuchten Potentialbereich  $\Delta\varphi = 0,0 - 1,0$  V gegen die Bezugs elektrode keinen signifikanten Einfluss auf die photokatalytische Wirksamkeit der Titandioxidschicht hat. Dies verdeutlicht, dass die photokatalytische Aktivität des geschlossenen Titandioxidfilmes eine Reaktion am Interface Halbleiter/Elektrolyt ist, und nicht vom verwendeten Untergrund abhängt.

In dieser Schichtkonfiguration stehen zwei Halbleitermaterialien mit voneinander abweichenden Bandlückenenergien und somit auch unterschiedlicher Lage der Bandkanten miteinander im Kontakt. Das bedeutet, dass sich an der Kontaktstelle der beiden n-Halbleiter ein n-n-Heteroübergang ausbildet, der mit einer Bandverbiegung der beiden Halbleiter verbunden ist. Die dabei im Inneren des Halbleiters auftretende Raumladungszone erstreckt



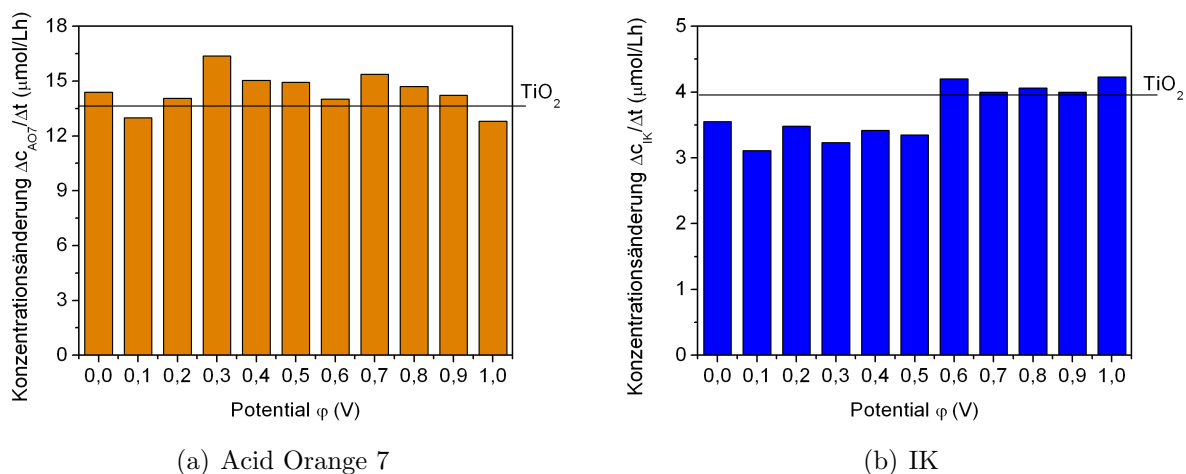


Abbildung 4.49: Photokatalytischer Abbau von Acid Orange 7 und Indigocarmin an einer  $\text{TiO}_2$ -auf- $\text{SnO}_2$ -Schicht

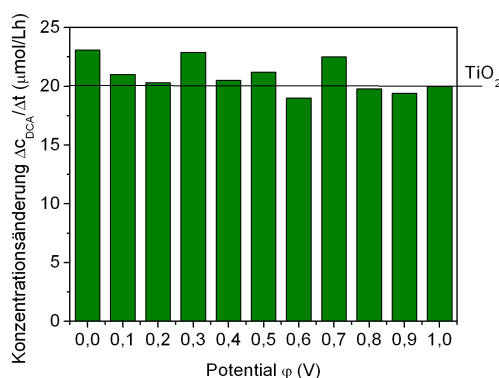


Abbildung 4.50: Photokatalytischer Abbau von Dichloressigsäure an einer  $\text{TiO}_2$ -auf- $\text{SnO}_2$ -Schicht

sich größenordnungsmäßig über eine *Debye-Länge*.<sup>23</sup> Die photogenerierten Ladungsträger-Paare sollten sich im jeweils energetisch günstigeren Halbleiter ansammeln. Die Photoelektronen würden in das Zinndioxid übergehen und die photogenerierten Defektelektronen, die für die photokatalytischen Prozesse verantwortlich sind, sollten sich im Titandioxid ansammeln. Der experimentelle Befund zeigt jedoch, dass durch das Doppelschichtsystem keine signifikant verbesserte photokatalytische Wirksamkeit beobachtet wird, was den Rückschluss zulässt, dass auch keine verbesserte Ladungstrennung und damit verbundene Minimierung der Rekombination erreicht wird.

<sup>23</sup>Debye-Länge: Tiefe, über die das elektrische Feld abgebaut wird

Eine mögliche Erklärung dafür liefert die sich ergebende Ausdehnung der Raumladungszone beim Kontakt der beiden halbleitenden Metalloxide, und die damit einhergehende Bandverbiegung. Unter Annahme folgender Ladungsträgerdichten  $N_D(\text{SnO}_2) = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und einer Dotierkonzentration von  $N_D(\text{TiO}_2) = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  für Titandioxid sowie den Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon(\text{SnO}_2) = 8$  und  $\varepsilon(\text{TiO}_2) = 130$  [129] ergibt sich mit

$$L_D = \left( \frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_b T}{2e_0^2 N_D} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.26)$$

größenordnungsmäßig für die Debye-Länge des Zinndioxids  $L_D(\text{SnO}_2) = 0,3 \text{ nm}$ , und für Titandioxid erstreckt sich die Debye-Länge über  $L_D(\text{TiO}_2) = 43 \text{ nm}$ . Das legt die Vermutung nahe, dass bei einer Schichtdicke von  $d(\text{TiO}_2) \approx 100 \text{ nm}$  die Bandverbiegung, die durch den Halbleiterkontakt verursacht wird, nicht ausreicht, um die photogenerierten Elektronen zu beeinflussen, und dass somit der Einfluss des an die dotierte Zinndioxidschicht angelegten Potentials auf die photokatalytische Wirksamkeit eines geschlossenen Titandioxidfilmes zu vernachlässigen ist.

#### 4.4.6 Zusammenfassung

An den Titandioxid-Schichten, die aus der kolloidalen Anatas-Lösung auf Borosilikatglas appliziert worden sind, ist durch die Mineralisierung von drei unterschiedlichen Modellschadstoffen aus unterschiedlichen Stoffklassen photokatalytische Wirksamkeit nachgewiesen worden. Auch ohne eine nach der Applikation durchzuführende Hochtemperaturwärmehandlung ( $T > 400 \text{ °C}$ ), die bei der sol-gel-technischen Herstellung im Allgemeinen zur Kristallisation erforderlich ist, sind signifikante Abbauraten nachweisbar. Allerdings lassen sich diese durch Sintern bei ( $T > 550 \text{ °C}$ ) im Idealfall sogar verdoppeln, wie am Beispiel der Mineralisierung von Dichloressigsäure gezeigt wurde.

Über die Auswahl eines geeigneten pH-Wertes der zu mineralisierenden Schadstofflösung kann das Adsorptionsverhalten der Molekül-Ionen an der Oberfläche des Photokatalysators verbessert werden und so die Wirksamkeit des Prozesses gesteigert werden. Für anionische Schadstoffe sollte der pH-Wert unterhalb des isoelektrischen Punktes des Titandioxids ( $\text{pH} < \text{pH}_{IEP}$ ) liegen und für kationische Moleküle sollte  $\text{pH} > \text{pH}_{IEP}$  gelten. Da die Lebensdauer der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare einige Nanosekunden beträgt, ist der Ladungsaustausch über die Grenzfläche bevorzugt möglich und steht kinetisch gesehen nicht so sehr in Konkurrenz zur Rekombination der Ladungsträger, wenn Donatoren beziehungsweise Akzeptoren an der Oberfläche adsorbiert sind.

Der Einfluss der Temperatur der Reaktionslösung auf den photokatalytischen Abbau der untersuchten Modellschadstoffe ist im untersuchten, technisch relevanten Temperaturbereich prinzipiell zu vernachlässigen; eine massive Steigerung der Reaktionsrate mit der Temperatur ist nicht zu beobachten. Dieses Verhalten deutet daraufhin, dass die temperaturabhängigen Reaktionsschritte wie Adsorption und Desorption oder Wanderung der Ionen auf der Katalysatoroberfläche nicht die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der photokatalytischen Mineralisierungsreaktion sind. Des Weiteren spielt bei der Bildung

der reaktiven  $\text{OH}\bullet$ -Radikale, die ebenfalls über einen photokatalytischen Prozess erzeugt werden, die thermische Energie aus den gleichen Gründen nur eine untergeordnete Rolle.

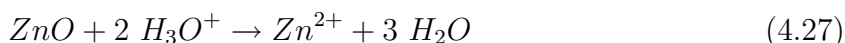
Außerdem ergibt sich, dass die Mineralisierungsraten der drei untersuchten Modellschadstoffe für nicht poröse Filme, bei denen also kein Kontakt des Elektrolyten zum Substrat (Borosilikatglas oder dotiertes Zinndioxid als optisch transparente Elektrode) möglich ist, unabhängig vom verwendeten Substrat sind, und dass auch die anodische Polarisation dabei nicht wirksam ist.

## 4.5 Zinndioxid-Titandioxid-Kompositsystem

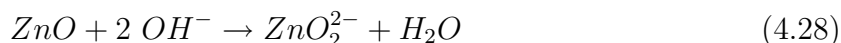
Der begrenzende Faktor bei photokatalytischen Prozessen ist die Rekombination der Ladungsträger. Daher ist es das Ziel der Arbeit, Möglichkeiten aufzuzeigen und Lösungen zu entwickeln, die die Rekombination der Elektronen-Loch-Paare minimieren und somit die photokatalytische Aktivität des Systems erhöhen. Dazu soll ein Schichtsystem entwickelt und untersucht werden, das sowohl elektrisch leitfähig als auch photokatalytisch aktiv ist.

Ein Halbleitermaterial, das diese beiden Eigenschaften bereits vereint, ist Zinkoxid, das zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Aluminium dotiert wird (siehe zum Beispiel: [130, 131, 132, 133]). Im Rahmen von Vorversuchen sind metallorganische Lösungen auf Basis von Zinkacetat synthetisiert und zur nasschemischen Applikation von Aluminium-dotierten Zinkoxid-Schichten (AZO) nach dem Dip-Coating-Verfahren verwendet worden. Allerdings zeigt sich bereits bei den ersten Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität, dass dieses Schichtmaterial ungeeignet ist für technische Anwendungen, da AZO nur im neutralen pH-Bereich stabil ist. Da Schadstofflösungen jedoch häufig sauer oder alkalisch sind, löst sich die photokatalytisch aktive Schicht im Elektrolyten auf.

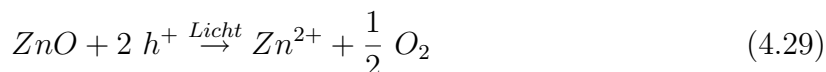
In saurer Lösung bilden sich dabei  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen.



Im alkalischen Medium bildet ZnO mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen Zinkate:



Weiterhin zeigt ZnO bei Bestrahlung mit Licht Photokorrosion.



Da andere typische TCOs wie ITO oder dotiertes  $\text{SnO}_2$  zwar elektrisch leitfähig, aber nicht photokatalytisch aktiv sind, und Titandioxid als effektivster Photokatalysator nicht elektrisch leitfähig ist, muss ein anderer Weg gefunden werden, diese Eigenschaften in einer Schicht zu vereinen beziehungsweise die photokatalytische Aktivität durch geeignete Maßnahmen zu erhöhen.

In der Literatur finden sich zu Materialien dieser Art nur wenige Hinweise. *Vinodgopal* und *Kamat* beschreiben in einigen Publikationen ihre Beobachtungen zur photokatalytischen Aktivität von gekoppelten Zinndioxid-Titandioxid-Kompositen. Die Autoren setzen zur Präparation der Elektroden kommerziell erhältliche photokatalytisch aktive Titandioxidpartikel sowie SnO<sub>2</sub>-Suspensionen ein [29, 28, 32, 33]. Des Weiteren beschäftigt sich noch eine japanische Arbeitsgruppe um *Tada* und *Hattori* mit makrostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Schichten, die auf optisch transparente Elektroden aufgebracht werden [134, 135, 30]. In der Literatur wird außerdem die Belegung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit Edelmetallpartikeln (Gold, Silber, Platin) diskutiert, um so eine verbesserte Ladungstrennung und damit eine höhere photokatalytische Aktivität zu erzielen [136, 137]. Außerdem finden sich noch Beschreibungen zur Dotierung des Titandioxids mit Metallionen. Ziel ist die Beeinflussung der Bandlückenenergie durch das Einbringen neuer, lokalisierter elektronischer Zustände („Oberflächenzustände“) [138, 139].

Die Idee, die zur Realisierung eines Schichtsystems verfolgt wird, welches verbesserte photokatalytische Aktivität gegenüber reinem Titandioxid zeigt, ist der Einbau nanoskaliger Titandioxidpartikel in die elektrisch leitfähige Zinndioxid-Matrix. Dabei soll im Halbleiterkomposit durch verbesserte Ladungstrennung die Rekombination der Elektronen-Loch-Paare minimiert und somit die Konzentration der zur Photokatalyse wichtigen Defektelektronen im Valenzband erhöht werden, was wiederum zu gesteigerter photokatalytischer Effektivität führen soll. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die diese Vermutungen verifizieren, sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

#### 4.5.1 Einbau von *P25* in die leitfähige Matrix

Um zu überprüfen, ob die oben genannte Idee realisierbar ist, wird in einem ersten Versuch nachweislich photokatalytisch aktives *P25* in die elektrisch leitfähige SnO<sub>2</sub>:SbF<sub>3</sub>-Matrix eingebaut. Die photokatalytische Aktivität ist in der Literatur hinlänglich bekannt (siehe zum Beispiel: [11, 12, 140, 141, 14]) und im Rahmen früherer Untersuchungen durch die Mineralisierung von Dichloressigsäure selbst nachgewiesen worden [128].

*Titandioxid P25* der Firma *Degussa*, das, wie bereits gesagt, in der Literatur häufig als Photokatalysator Verwendung findet, wird nach dem AEROSIL-Verfahren (Lichtbogenverfahren) durch Hochtemperaturhydrolyse von Titan(IV)-chlorid hergestellt. Die *P25-Partikel* haben eine Primärteilchengröße von  $d = 20 - 30$  nm, die TiO<sub>2</sub>-Partikel liegen jedoch in Form von Aggregaten mit Teilchengrößen  $d_{agg} > 200$  nm vor, so dass Lösungen, die *P25* enthalten, milchig-trübe Suspensionen ergeben, und daher Lichtstreuung im sichtbaren Spektralbereich stattfindet. Die spezifische Oberfläche (bestimmt mittels BET) beträgt 50 m<sup>2</sup>/g. *P25* liegt zu 70 % als Anatas und zu 30 % als Rutil vor.

Die Titandioxidpartikel werden in einem Anteil von  $\beta = 1$  Gew-% in der metallorganischen Lösung auf Sn(II)-ethylhexanoat-Basis mit einem Labordissolver bei  $U = 10000$  Umdrehungen/min oder durch den Einsatz von Ultraschall für  $t = 10$  min dispergiert. Die Applikation der Schichten auf dem Substrat erfolgt unter den in Kapitel 3.5 angegebenen Bedingungen.

*P25* lässt sich in der metallorganischen Lösung weder durch den Einsatz des Dissolvers noch durch Ultraschall vollständig dispergieren. Bereits nach  $t \approx 15$  Minuten beginnt die Sedimentation der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die nach einem Tag nahezu vollständig sedimentiert sind. Die  $\text{SnO}_2$ -Schichten, in die *P25* eingearbeitet wurde, sind nicht vollständig transparent, und die *P25*-Agglomerate sind deutlich in der Schicht zu erkennen. Eine Bestimmung der Schichtdicke an einer Ätzkante mit dem alpha-step ist aufgrund der Größe und der damit verbundenen Schichtrauigkeit der  $\text{TiO}_2$ -Agglomerate nicht möglich. Der Flächenwiderstand  $R_{\square} \approx 2,5 \text{ k}\Omega$  der Schicht unterscheidet sich nicht signifikant vom Widerstand einer  $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$ -Schicht.

Die photokatalytische sowie die elektrochemisch unterstützte photokatalytische Aktivität nach Applikation der  $\text{SnO}_2:\text{P25}$ -Schicht auf eine optisch transparente Elektrode sind durch Mineralisierung der drei unterschiedlichen Modellschadstoffe untersucht worden. Die Ergebnisse sind den folgenden Diagrammen zu entnehmen (Abbildung 4.51 und 4.52). Zum Vergleich ist die Aktivität der reinen  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Borosilikatglas als waagerechte schwarze Linie dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden im Folgenden die Konzentrationsänderungen  $\Delta c/\Delta t$  in der Einheit  $\frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  angegeben.

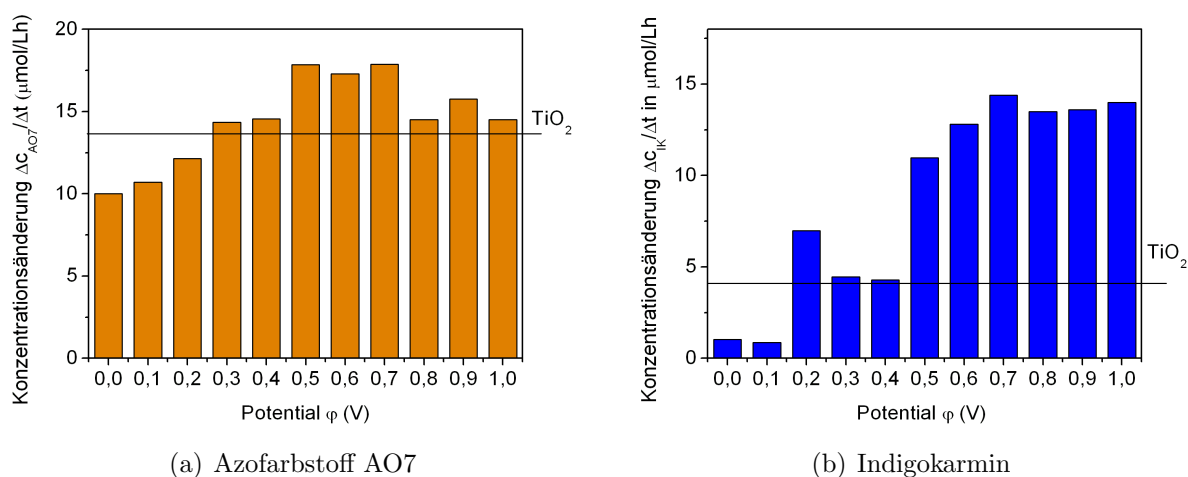


Abbildung 4.51: Mineralisierung von Farbstoffen an  $\text{SnO}_2:\text{P25}$

Die Aktivität einer reinen  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird bei gleicher Katalysatorfläche ohne zusätzliche anodische Polarisation nicht erreicht. Man muss dabei jedoch beachten, dass bei gleicher Katalysatorfläche nur ein erheblich geringerer Anteil an Titandioxid in der Kompositschicht vorliegt. Durch zusätzliche anodische Polarisation wird die photokatalytische Aktivität bei der Mineralisierung der drei unterschiedlichen Schadstoffe gegenüber der reinen  $\text{TiO}_2$ -Schicht verbessert. Bei der Mineralisierung von Indigokarmin unter anodischer Polarisation, wobei allerdings zusätzlich zum photokatalytischen auch elektrolytischer Abbau auftritt, wird die Aktivität um einen Faktor fünf gesteigert.

Diese Voruntersuchungen zur Synthese von  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen zeigen, dass es möglich ist, in nur einem Beschichtungsschritt eine Schicht aufzubringen, die sowohl elektrische Leitfähigkeit als auch photokatalytische Aktivität aufweist. Zur Verbesserung der

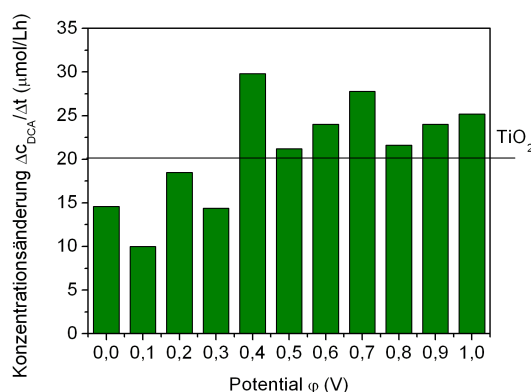


Abbildung 4.52: Mineralisierung von DCA an  $\text{SnO}_2\text{:P25}$

optischen Eigenschaften (Vermeidung sichtbarer  $\text{TiO}_2$ -Partikelinseln) müssen nanoskalige Partikel in die  $\text{SnO}_2$ -Matrix eingebaut werden. Durch den Einbau nanoskaliger Titandioxidpartikel wird auch die Verteilung der Partikel in der elektrisch leitfähigen Matrix verbessert und damit ein effektiverer Elektronenübergang gewährleistet, der eine verbesserte photokatalytische Aktivität zur Folge haben sollte.

#### 4.5.2 Auswahl eines geeigneten Systems zur Synthese der Komposite

Um die gewünschte Funktionalität der Schicht zu erzielen, müssen Titandioxid und Zinndioxid als getrennte Kristallphasen vorliegen. Folglich muss die Bildung eines Mischoxids inhibiert werden. Da die verwendeten Edukte, Zinn(II)-ethylhexanoat und Titan(IV)-ethylat, sehr stark unterschiedliche Hydrolysereaktionsgeschwindigkeiten haben, ist die Synthese eines Sols, das von Beginn an beide Edukte enthält, nicht erfolgversprechend. In Vorversuchen, in denen ein Synthese-Ansatz zur Herstellung von Strontiumtitanat (Strontium(II)-ethylhexanoat als Edukt) auf das  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -System adaptiert wurde, bestätigte dies [142]. Diese Kompositschichten zeigten weder photokatalytische Aktivität noch elektrische Leitfähigkeit.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Titandioxid-Nanopartikeln wird über Wasser-in-Öl-Mikroemulsionstechnik zugänglich (Verfahren siehe [143]). Dabei wird das  $\text{TiO}_2$  durch Hydrolyse von Titan(IV)-isopropylat in den wässrigen Mizellen der Ölphase gebildet. Allerdings lassen sich so nur sehr geringe Mengen Titandioxidnanopartikel synthetisieren. Durch Mischen der Mikroemulsion mit der zinnorganischen Lösung wird zwar ein stabiles und transparentes Sol erhalten, allerdings ist die optische Qualität der Kompositschichten nicht zufrieden stellend. Außerdem beträgt der elektrische Widerstand  $R_{\square} \approx 200 \text{ M}\Omega$ , und die photokatalytische Aktivität beim Abbau von Dichloressigsäure ist kaum nachweisbar. Der hohe elektrische Widerstand ist vermutlich auf eine hohe Porosität der Schicht zurückzuführen. Da die Mikroemulsion einen hohen Anteil an Organik enthält, der aus der Schicht ausgebrannt werden muss, bleibt eine poröse Struktur zurück.

Die Ergebnisse der Vorversuche legen nahe, dass die Titandioxidpartikel möglichst schon vor dem Einarbeitungsschritt in die zinnorganische Lösung in der photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation vorliegen sollten.

### 4.5.3 Einbau nanoskaliger Titandioxidpartikel

Zur Synthese von Kompositschichten werden die nanopartikulären  $\text{TiO}_2$ -Kolloide, deren Herstellung in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, in die mit Antimon(III)-fluorid dotierte zinnorganische Lösung in unterschiedlichen Stoffmengenanteilen eingearbeitet, um so eine optimierte Kompositzusammensetzung zu ermitteln. Die folgenden Zusammensetzungen werden untersucht:

$$\frac{n(\text{SnO}_2)}{n(\text{TiO}_2)} = 1, 3 \text{ und } 5 \quad (4.30)$$

#### 4.5.3.1 Eigenschaften der Suspensionen

Die  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Suspensionen weisen in allen untersuchten Zusammensetzungen eine für Beschichtungsvorgänge ausreichende Stabilität auf. Nach  $t \approx 1$  Tag beginnt zwar die Sedimentation der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, jedoch ist durch Ultraschallbehandlung eine erneute Stabilisierung der Suspension beziehungsweise das Dispergieren der Partikel in der Suspension möglich. Zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften auf dem Substrat ist die Oberflächenspannung der Suspensionen mit einem Tensiometer ermittelt worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.12 zusammengefasst.

Zusammensetzung	Oberflächenspannung $\sigma_l$
$n(\text{SnO}_2) : n(\text{TiO}_2) = 1 : 1$	31,8 mN/m
$n(\text{SnO}_2) : n(\text{TiO}_2) = 3 : 1$	33,2 mN/m
$n(\text{SnO}_2) : n(\text{TiO}_2) = 5 : 1$	29,9 mN/m

Tabelle 4.12: *Oberflächenspannung der Suspensionen*

Da die Oberflächenspannungen der Suspensionen unterhalb der Oberflächenenergien des Borosilikatglases sowie der als OTE eingesetzten  $\text{SnO}_2$ -Schicht liegen, sollten die Suspensionen die Substrate ohne weitere Additive zur Senkung der Oberflächenspannung gut benetzen und die Herstellung homogener Schichten ermöglichen. Diese zu erwartenden guten Benetzungseigenschaften werden sowohl auf den Borosilikatglassubstraten wie auch auf den Zinndioxidschichten beobachtet.

#### 4.5.3.2 Schichteigenschaften

Die  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten sind in den untersuchten Zusammensetzungen weitgehend homogen und auch bei der Betrachtung unter dem Mikroskop mit bis zu 100-facher Vergrößerung ohne sichtbare Risse. Die Kompositschicht, die zu gleichen Stoffmengenanteilen aus Zinndioxid und Titandioxid besteht, ist leicht milchig-trüb, aber immer noch

transparent. Exemplarisch zeigt Abbildung 4.53a eine Auflichtaufnahme eines Komposits in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ . Das Schichtdickenprofil dieser Schicht (Abbildung 4.53b) ergibt eine mittlere Schichtdicke von  $d \approx 110$  nm.

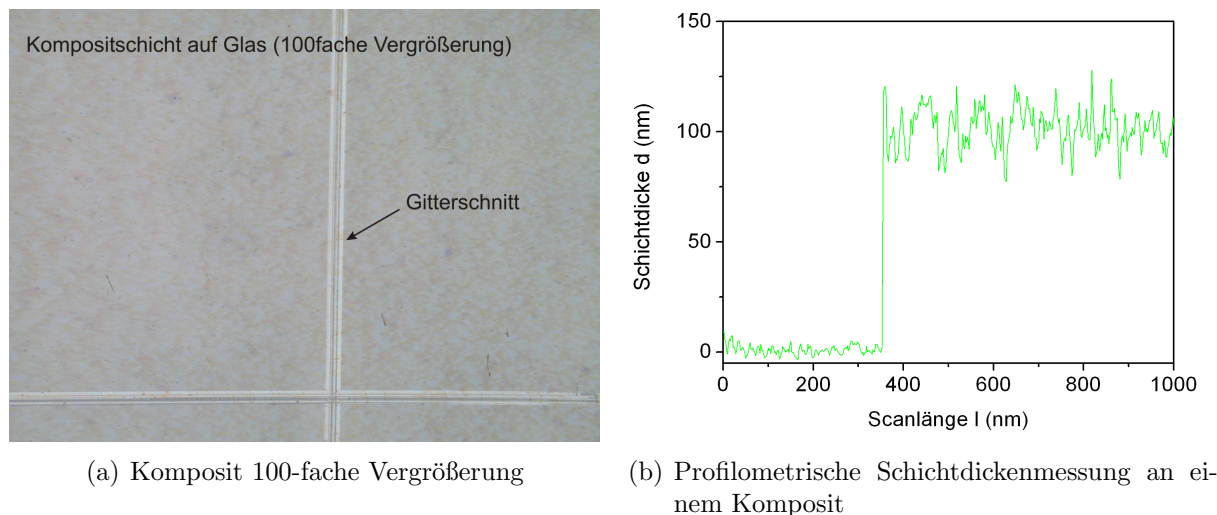


Abbildung 4.53: *Auflichtaufnahme und Schichtdickenmessung des Komposits in optimierter Zusammensetzung*

Tabelle 4.13 bietet eine Übersicht über die mit dem Profilometer an einer Ätzkante ermittelten Schichtdicken  $d$  und Schichtraugigkeiten  $R_a$ .

Zusammensetzung	Schichtdicke	Rauigkeit
$n(\text{SnO}_2) = n(\text{TiO}_2)$	100 nm	< 5 nm
$n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$	110 nm	< 6 nm
$n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$	100 nm	< 4 nm

Tabelle 4.13: *Schichtdicke und Rauigkeit der Komposite*

### 4.5.3.3 Elektrische und optische Eigenschaften

Der Flächenwiderstand der Kompositschichten wird einerseits auf Borosilikatglas als Substrat und andererseits auf den dotierten Zinndioxid-Dreifachschichten gemessen, die als optisch transparente Elektroden bei der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse eingesetzt werden. Das Komposit, das zu gleichen Anteilen aus Zinndioxid und Titandioxid besteht, weist keine elektrische Leitfähigkeit auf. Bei den beiden anderen Kompositzusammensetzungen steigt mit zunehmendem Zinndioxidgehalt erwartungsgemäß die elektrische Leitfähigkeit. Der elektrische Widerstand der auf die OTE aufgebrachtten Komposite ist ebenfalls abhängig vom Titandioxidgehalt in der Schicht. Der Flächenwiderstand der  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten, die als Substrat beziehungsweise optisch transparente

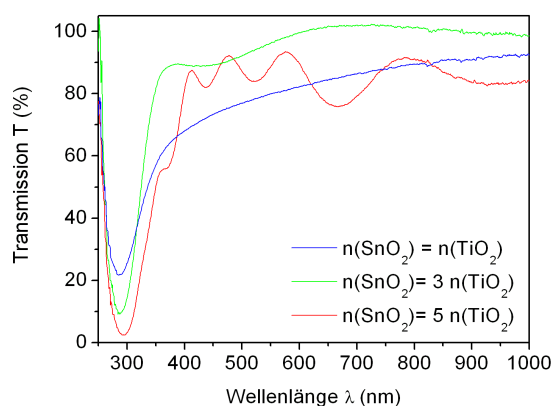


Zusammensetzung	Flächenwiderstand		Transmission $\lambda = 550 \text{ nm}$
	auf <i>Borofloat 33</i>	auf $\text{SnO}_2:\text{SbF}_3$	
$n(\text{SnO}_2) = n(\text{TiO}_2)$	$\infty$	$< 5 \text{ k}\Omega$	80 %
$n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$	41 $\text{k}\Omega$	$< 150 \Omega$	96 %
$n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$	5 $\text{k}\Omega$	$< 100 \Omega$	88 %

Tabelle 4.14: *Elektrische und optische Eigenschaften der Kompositschichten*

Elektrode verwendet werden, liegt bei  $R_{\square} \approx 150 \Omega$ . Eine Übersicht über die elektrischen und optischen Eigenschaften der Kompositschichten ist in Tabelle 4.14 gegeben.

Abbildung 4.54 stellt die optischen Transmissionsspektren der per Dip-Coating aufgetragenen  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten auf Borosilikatglas dar.

Abbildung 4.54: *Transmissionsspektren der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite auf Borosilikatglas*

Die über den gesamten Wellenlängenbereich niedrigste Transmission weist das Komposit auf, das in gleichen Stoffmengenanteilen aus Zinndioxid und Titandioxid aufgebaut ist. Diese Schichten sind leicht milchig-trüb. Dies wird vermutlich durch die in der Suspension auftretende Agglomeration der Titandioxidpartikel verursacht. In den anderen Zusammensetzungen sind die Titandioxid-Nanopartikel weitgehend stabil in der Suspension verteilt. Die besten optischen Eigenschaften, also die höchste Transmission, zeigt das Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ . Das Transmissionsspektrum des Komposits mit dem höchsten Zinngehalt (Zusammensetzung:  $n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$ ) ist von Interferenzmustern geprägt.

#### 4.5.4 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Kompositen

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie sollen die Kristallphasen des Zinndioxids (Cassiterit) sowie des Titandioxids, das in der Schicht in der photokatalytisch aktiven Anatas-

modifikation vorliegen soll, nachgewiesen werden. Dazu ist das  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$  als Fünffachbeschichtung auf Borosilikatglas aufgebracht worden. Abbildung 4.55 zeigt das XRD-Spektrum des Komposits im Winkelbereich  $\theta = 10^\circ - 30^\circ$ . Zur Phasenanalyse und Zuordnung der Reflexe im XRD-Spektrum des Komposits sind bei den Winkeln  $\theta$ , bei denen Reflexe der reinen Substanzen auftreten sollten, aus den Daten der ICDD-Kartei Vergleichsspektren in das Diffraktogramm gelegt („blau“: Cassiterit, „rot“: Anatas).

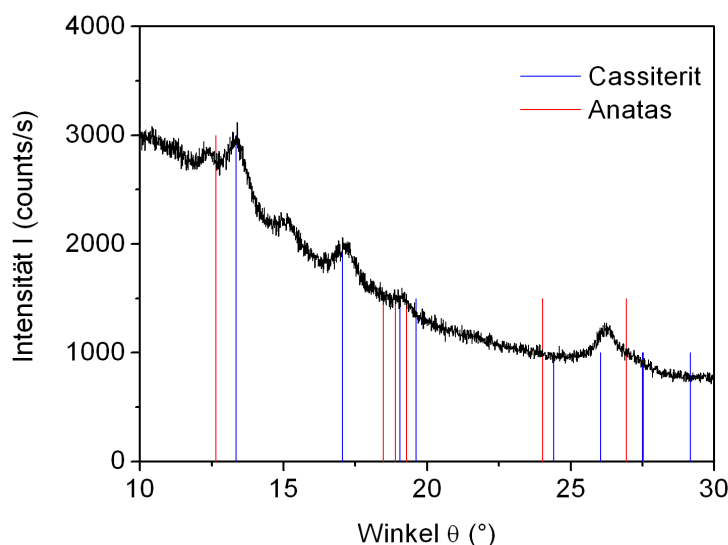


Abbildung 4.55: Röntgendiffraktogramm des  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Komposits auf Borosilikatglas

Aus dem Diffraktogramm kann Cassiterit eindeutig als kristalline Phase des Zinndioxids identifiziert werden. Der Nachweis von Titandioxid in der Anatasphase dagegen gestaltet sich etwas schwierig. Der stärkste Reflex, der einem Netzebenenabstand  $d_{hkl} = 0,352$  nm zugeordnet wird, ist leicht gegenüber dem erwarteten Winkel bei  $\theta = 12,64^\circ$  zu einem kleineren Winkel ( $\theta = 12,37^\circ$ ) verschoben, so dass das Anatasgitter des Titandioxids im Komposit etwas verzerrt zu sein scheint. Weitere Reflexe des Anatas, die bei Winkeln zwischen  $\theta = 18^\circ - 19^\circ$  auftreten sollten, werden durch die Reflexe des Zinndioxids überlagert beziehungsweise können nicht getrennt von diesen nachgewiesen werden. Des Weiteren tritt bei  $\theta = 15^\circ$  ein Reflex auf, der nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Festzustellen bleibt allerdings, dass der Reflex weder durch Titandioxid in der Anatas- oder Rutilmodifikation noch durch das Zinndioxid verursacht wird.

#### 4.5.5 SNMS-Tiefenprofilanalysen

Für die Funktionalität der Schichten ist es wichtig, dass neben Zinndioxid, das die Matrix für die eingebetteten nanoskaligen Titandioxidpartikel bildet, auch die Titandioxidpartikel

selbst direkt an der Schichtoberfläche zur Verfügung stehen. Wenn die photokatalytisch aktiven Titandioxidpartikel durch die Matrix überdeckt würden, dann würde die Schicht nicht die gewünschte Funktion zeigen. Außerdem sollten die  $\text{TiO}_2$ -Partikel homogen in der elektrisch leitfähigen Zinndioxidmatrix verteilt sein, damit ein ungestörter Ladungstransfer gewährleistet ist.

Um die Zusammensetzung der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite zu ermitteln sowie Informationen über deren Homogenität zu erhalten, werden Tiefenprofile mittels Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) bestimmt. Die Messungen werden mit der SNMS-Hochfrequenzmethode (HFM) bei einer Beschussspannung  $U_B = 780 \text{ V}$ , einer Einschaltfrequenz von  $f = 900 \text{ kHz}$  und einem Tastverhältnis  $\gamma = 10 \%$  durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen wird des Weiteren überprüft, ob die nominelle Zusammensetzung der zur Beschichtung verwendeten  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Suspensionen in etwa der Zusammensetzung der Schichten entspricht.

Zur Quantifizierung der Tiefenprofile der Kompositschichten werden die notwendigen relativen Nachweisfaktoren für  $D_{\text{Ti}}/D_{\text{O}}$  und  $D_{\text{Sn}}/D_{\text{O}}$  aus den jeweiligen Messungen direkt bestimmt. Dazu wird angenommen, dass der Sauerstoff-Gehalt des Komposits bei 66,7 Atom-% und der Zinn-Gehalt der  $\text{SnO}_2$ -Schicht 33,3 Atom-% beträgt. Damit können  $D_{\text{Sn}}/D_{\text{O}}$  sowie der Zinn- und Titangehalt des Komposits punktuell berechnet werden. Mit Hilfe von Gleichung 2.46 kann hieraus der relative Nachweisfaktor  $D_{\text{Ti}}/D_{\text{O}}$  berechnet werden, wodurch nun eine vollständige Quantifizierung der Gehalte über das gesamte Tiefenprofil möglich wird.

Das Konzentrations-Tiefenprofil des  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposits aus der Beschichtungslösung, die zu gleichen Stoffmengenanteilen aus Zinndioxid und Titandioxid besteht [ $n(\text{SnO}_2) = n(\text{TiO}_2)$ ], ist in Abbildung 4.56 dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass neben Titan auch Zinn an der Oberfläche der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschicht vorliegt. Das Titan-Signal bleibt über die Dicke der Kompositschicht auf konstantem Niveau von  $c = 12 \text{ Atom-\%}$ . Das Signal des Zinns beginnt bei der gleichen Konzentration und steigt langsam bis auf  $c \approx 33 \text{ Atom-\%}$  an. Dies entspricht der nach der Stöchiometrie erwarteten Zusammensetzung der als optisch transparenten Elektrode verwendeten dotierten Zinndioxidschicht (33,3 Atom-% Zinn und 66,7 Atom-% Sauerstoff). Der Anstieg des Sn-Signals korrespondiert mit dem langsamen Abfall des Sauerstoff-Signals. Dieser Signalverlauf ist unter variierten Analysebedingungen (Beschuss-Spannung und Tastverhältnis) reproduzierbar. Eine mögliche Ursache für diesen Signal-Verlauf könnte sein, dass der Sauerstoff aus dem Zinndioxid bevorzugt abgetragen wird [118], [119]. Das Signal des als Dotand verwendeten Antimons verläuft auch im Bereich der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schicht parallel zum Zinn-Signal. Das Signal des Siliziums bewegt sich unterhalb des zur Dotierung verwendeten Antimons. Wenn die Kompositschicht zu gleichen Teilen aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bestehen würde, dann sollte die Zinn- und Titankonzentration im Komposit bei jeweils  $c = 16,5 \text{ Atom-\%}$  liegen.

Abbildung 4.57 zeigt das Konzentrations-Tiefenprofil der Kompositschicht, die aus der Suspension mit dem dreifachen Stoffmengenanteil an Zinn gegenüber Titan hergestellt wurde [ $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ ].

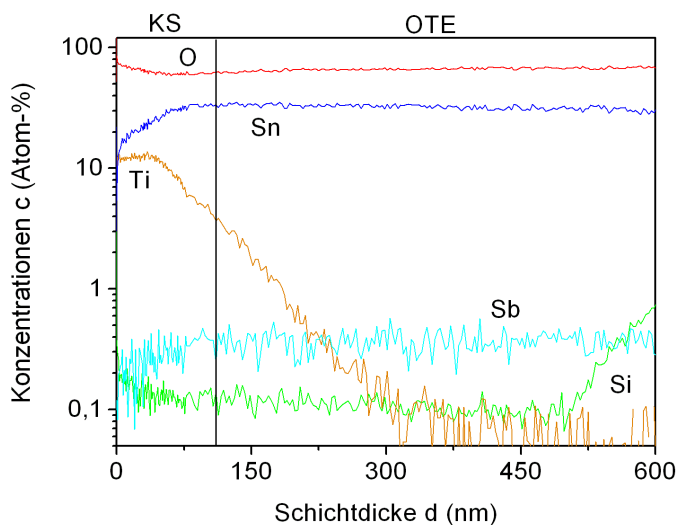


Abbildung 4.56: SNMS-Tiefenprofil der Kompositschicht in der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$

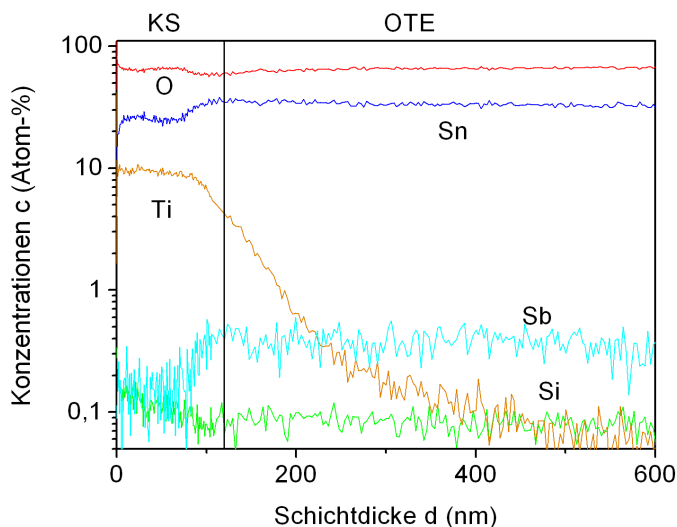


Abbildung 4.57: SNMS-Tiefenprofil der Kompositschicht in der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$

Nominell sollte die Kompositschicht zu  $c = 25\%$  aus Titandioxid und zu  $c = 75\%$  aus Zinndioxid bestehen. Die Titan-Konzentration liegt im Komposit bei  $c \cong 10$  Atom-%. Dies entspricht einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von rund 30 %. Auch an dieser Probe wird nachgewiesen, dass das  $\text{TiO}_2$  in der Kompositschicht homogen verteilt ist und an der Oberfläche nicht durch Zinndioxid überdeckt wird. Die Sn-Konzentration wird zu  $c \approx 23$  Atom-% ermittelt

und somit enthält die Kompositschicht  $c \approx 69\%$  Zinndioxid. Die Antimon-Konzentration verläuft erwartungsgemäß parallel zur Zinn-Konzentration. In diesem Fall ergibt sich also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und nachgewiesenen Gehalten an  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  im Komposit.

Die Ergebnisse der SNMS-Untersuchungen der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schicht in der Stoffmengen-Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$  sind in Abbildung 4.58 gezeigt.

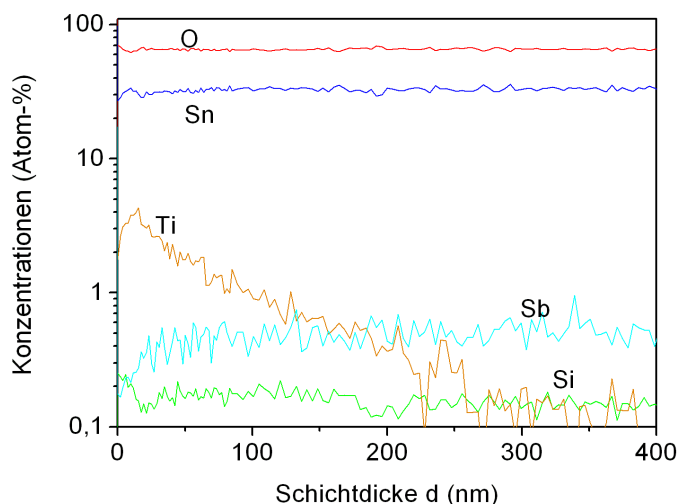


Abbildung 4.58: SNMS-Tiefenprofil der Kompositschicht in der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 5 : 1$

Die Titankonzentration an der Oberfläche liegt nur bei ungefähr  $c \approx 3$  Atom-%. Innerhalb der ersten  $d = 20$  nm Schichttiefe ist ein Anstieg der Titankonzentration bis auf  $c \approx 4$  Atom-% zu beobachten. Die Kompositschicht besteht daher zu rund  $c \approx 10 - 12\%$  aus Titandioxid und zu  $c \approx 88\%$  aus Zinndioxid. Auch in dieser Kompositzusammensetzung liegen sowohl Titandioxid als auch Zinndioxid an der Oberfläche vor. Allerdings erfolgt der Einbau des Titandioxids aus der Suspension in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$  scheinbar nicht homogen, da der Titandioxidgehalt an der Oberfläche geringer ist als in der Mitte der Kompositschicht. Der Titandioxidgehalt liegt in dieser Zusammensetzung des Nanokomposits unterhalb der zu erwartenden  $c = 17\%$ , und daher die Konzentration des  $\text{SnO}_2$  über den erwarteten  $c = 83\%$ .

Abbildung 4.59 stellt die aus den SNMS-Tiefenprofilen ermittelten Zinn- und Titan-Konzentrationen der drei untersuchten Zinndioxid-Titandioxid-Komposite noch einmal zusammenfassend dar.

Die Ergebnisse der Tiefenprofilanalysen mittels Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie belegen, dass die Anforderungen, die an das Nanokomposit gestellt werden, in allen untersuchten Zusammensetzungen prinzipiell erfüllt werden. Der Einbau der nanoskaligen

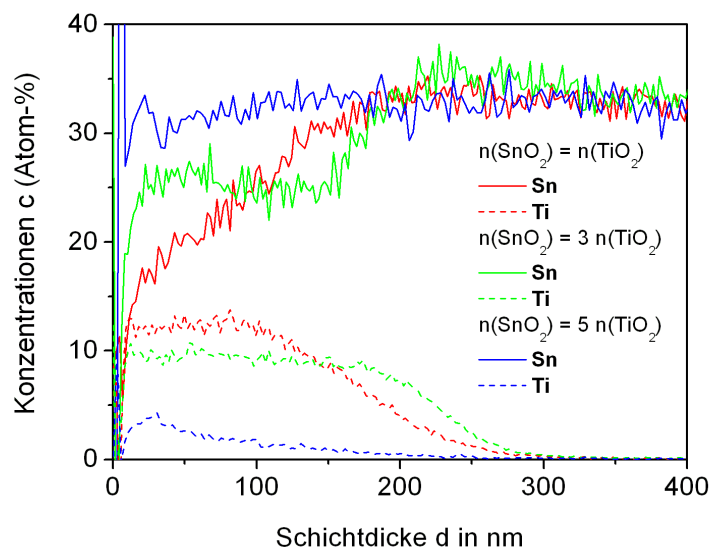


Abbildung 4.59: *Konzentration von Zinn und Titan in den Kompositen*

Titandioxid-Partikel erfolgt weitgehend homogen in die elektrisch leitfähige Zinndioxid-Matrix. Des Weiteren wird in keiner der untersuchten Zusammensetzungen eine Überdeckung des Titandioxids mit Zinndioxid nachgewiesen, so dass an diesen Nanokompositschichten photokatalytische Aktivität nachweisbar sein sollte (siehe folgendes Kapitel 4.6).

#### 4.5.6 Zusammenfassung

Ausgehend von einer zinnorganischen Lösung sowie einem nanoskaligen Titandioxid-Kolloid ist die nasschemische Synthese homogener und transparenter Zinndioxid-Titandioxid-Kompositschichten in verschiedenen Zusammensetzungen möglich. Dabei enthält die zur Herstellung verwendete Suspension die Titandioxid-Partikel bereits in der photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation. Die Umwandlung der molekularen Zinnvorstufe zum elektrisch leitfähigen Metalloxid erfolgt erst durch eine Hochtemperaturwärmebehandlung. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der Zinndioxid-Titandioxid-Nanokompositschichten variieren je nach Zusammensetzung des Komposits.

Durch die oberflächenanalytischen Untersuchungen mittels SNMS wird nachgewiesen, dass der Einbau der nanoskaligen Titandioxidpartikel weitgehend homogen in die elektrisch leitfähige Zinndioxidmatrix erfolgt; die Zugänglichkeit des schadstoffhaltigen Elektrolyten zum photokatalytisch aktiven Titandioxid ist an der Phasengrenze gewährleistet.

## 4.6 Photokatalytische Mineralisierung an Nanokompositen

Die Ergebnisse der photokatalytischen sowie elektrochemisch unterstützten Photokatalyse an den SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen in variierender Zusammensetzung zum Abbau der untersuchten Modellschadstoffe werden im Folgenden dargestellt. Die Versuchsparameter sind gegenüber den photokatalytischen Untersuchungen der Titandioxidschichten auf Borosilikatglas unverändert geblieben. Angegeben werden zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse jeweils die Abbauraten in der Einheit  $\Delta c/\Delta t = \frac{\mu\text{mol/L}}{h}$ . Zuerst werden jeweils die experimentellen Befunde erläutert; die physikalischen und chemischen Erklärungen der Versuchsergebnisse werden unter Einbeziehung von Halbleitermodellen abschließend zusammenfassend diskutiert.

### 4.6.1 Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Acid Orange 7

Die Ergebnisse der Mineralisierungsversuche des Azofarbstoffes Acid Orange 7 sind in der Abbildung 4.60 dargestellt. Untersucht wurde der photokatalytische Abbau des Schadstoffes an Zinndioxid-Titandioxid-Schichten in drei unterschiedlichen Zusammensetzungen unter anodischer Polarisation der Arbeitselektrode im Potentialbereich  $\varphi = 0,0 - 1,0$  V gegen die Bezugslektrode. Aufgetragen ist die Abbaurate als Konzentrationsänderung  $\Delta c/\Delta t$  in der Einheit  $\frac{\mu\text{mol/L}}{h}$  über dem angelegten Potential. Die farbliche Zuordnung der Komposite in den unterschiedlichen Zusammensetzungen ist zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die drei untersuchten Modellschadstoffe einheitlich gewählt worden. Als Referenz ist die Aktivität der reinen Titandioxidschicht auf Borosilikatglas als waagerechte schwarze Linie eingezeichnet worden.

Bei der elektrochemisch unterstützten photokatalytischen Mineralisierung von Acid Orange 7 wird in allen untersuchten Fällen mindestens die Aktivität einer reinen Titandioxidschicht erreicht. Durch die anodische Polarisation der Kompositschicht wird die Wirksamkeit der photokatalytischen Mineralisierung ebenfalls in jeder Zusammensetzung der Kompositschicht weiter erhöht. Dabei zeigt sich, dass die Abbaurate im besten Fall annähernd verdoppelt wird ( $\Delta c/\Delta t \approx 28 \frac{\mu\text{mol/L}}{h}$ ). Dies ist möglich mit dem SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$  bei anodischer Polarisation ab einem Potential  $\varphi = 0,4$  V gegen BE. Eine weitere Erhöhung des Potentials bis  $\varphi = 1,0$  V führt zu keiner weiteren signifikanten Verbesserung der Abbauraten. Beim photokatalytischen und elektrochemisch unterstützten Abbau von Acid Orange 7 kann kein signifikanter Unterschied in der Wirksamkeit der Komposite festgestellt werden, die einerseits zu gleichen Teilen aus SnO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> ( $n(\text{SnO}_2) = n(\text{TiO}_2)$ ) und andererseits überwiegend aus SnO<sub>2</sub> ( $n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$ ) bestehen. Des Weiteren fällt auf, dass es für die Abbauraten (insbesondere für das Komposit  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ , grüne Balken) einen „Sättigungsbereich“ zu geben scheint, und daher eine Steigerung der Abbaurate auch mit höherem Potential vermutlich nicht möglich ist.

Abbildung 4.61 zeigt die Änderung der Absorption der AO7-Lösung mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Als Arbeitselektrode wurde ein Zinndioxid-Titandioxid-Komposit in

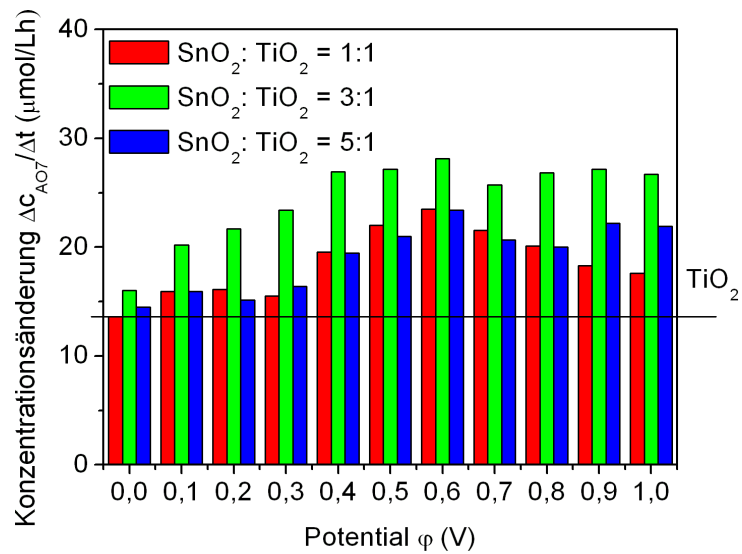


Abbildung 4.60: *Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Acid Orange 7 an SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokompositen*

der Zusammensetzung ( $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ ) unter anodischer Polarisation bei  $\varphi = 0,8$  V eingesetzt.

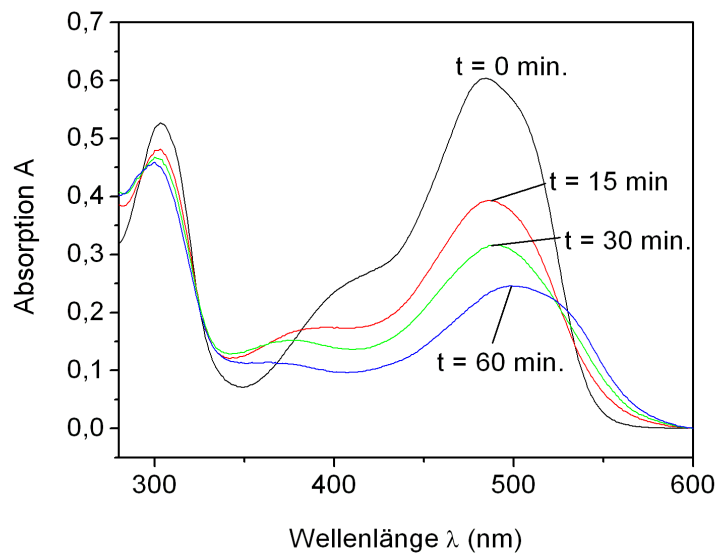


Abbildung 4.61: *Absorptionsabnahme der Acid Orange 7-Lösung beim elektrochemisch unterstützten photokatalytischen Abbau*



Die starke Abnahme der Absorptionsbande bei  $\lambda = 483 \text{ nm}$  legt die Vermutung nahe, dass der Azofarbstoff AO7 direkt an der chromophoren N=N-Bindung gespalten wird, die für die Absorption im Sichtbaren verantwortlich ist. Die Absorption im UV-Bereich des Spektrums bei  $\lambda \approx 300 \text{ nm}$ , die auch abnimmt, wird durch C=C-Bindungen in den aromatischen Ringen verursacht. *Vinodgopal* und *Kamat* schlagen als Reaktionszwischenprodukte ein sulfoniertes Phenyldiazen und Naphthochinon vor [29]. Diese Zwischenprodukte werden bei längerer Bestrahlungsdauer in Anwesenheit der photokatalytisch aktiven Halbleiteroberfläche unter Einwirkung der  $\text{OH}\bullet$ -Radikale zu Kohlendioxid, Wasser sowie anorganischen Säuren mineralisiert.

#### 4.6.2 Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Indigokarmin

In Abbildung 4.62 sind die Ergebnisse der Mineralisierung des Indigofarbstoffes Indigokarmin an den drei Kompositschichten unterschiedlicher Zusammensetzung als Konzentrationsänderung in  $\Delta c/\Delta t = \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  über dem angelegten Potential  $\varphi$  gegen die Bezugselektrode dargestellt. Auch beim Abbau von Indigokarmin wird bei Verwendung der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite als heterogenen Photokatalysatoren bereits ohne zusätzliche anodische Polarisation die Abbaurrate der reinen Titandioxidschicht erreicht. Dabei ist die ermittelte Abbaurrate an allen drei Kompositsystemen annähernd gleich ( $\Delta c(\text{IK})/\Delta t \approx 4 - 6 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ ).

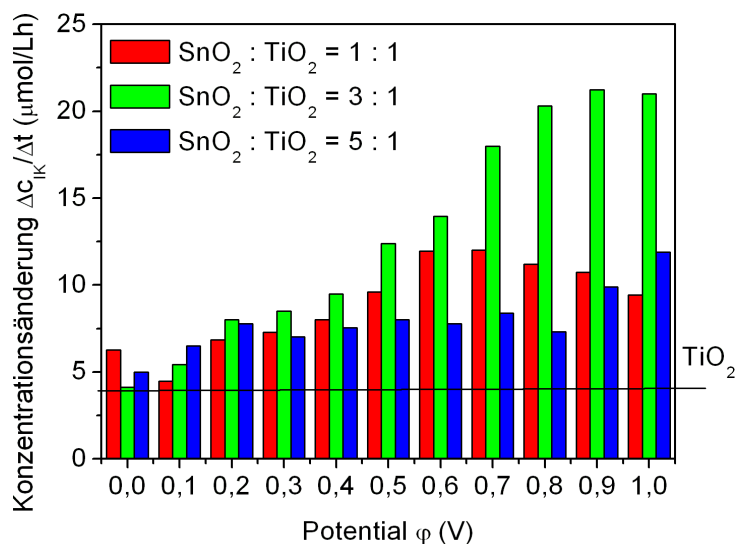


Abbildung 4.62: *Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Indigokarmin an  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositen*

Durch die anodische Polarisation der Kompositsysteme werden die Abbauraten des Modellschadstoffes Indigokarmin weiter gesteigert. Dabei ist an dem Komposit, welches zu

gleichen Teilen aus Zinndioxid und Titandioxid besteht, die Steigerung der Abbaurate des Indigokarmins um einen Faktor drei auf  $\Delta c/\Delta t \approx 12 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  bei einem angelegten Potential von  $\varphi = 0,6 \text{ V}$  möglich. Ebenso wird durch das Komposit, das zu einem größeren Anteil aus Zinndioxid besteht ( $n(\text{SnO}_2) = 5 n(\text{TiO}_2)$ ), eine Verbesserung der Abbaurate bei anodischer Polarisation mit  $\varphi = 1,0 \text{ V}$  gegenüber reinem Titandioxid um den Faktor drei erreicht. Im Allgemeinen ist die Potentialabhängigkeit der photokatalytischen Mineralisierung an diesen beiden Zinndioxid-Titandioxid-Kompositen jedoch nicht besonders stark ausgeprägt.

Eine noch größere Steigerung der Abbauraten wird durch das Zinndioxid-Titandioxid-Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$  erreicht. Die Wirksamkeit des photokatalytischen Abbaus kann durch die elektrochemische Unterstützung ab einem Potential  $\varphi = 0,8 \text{ V}$  gegen BE sogar um den Faktor fünf auf  $\Delta c/\Delta t \approx 21 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  verbessert werden. Durch anodische Polarisation bei höheren Potentialen ist allerdings auch bei der Mineralisierung von Indigokarmin keine weitere Steigerung der Abbaurate mehr möglich.

In der Abbildung 4.63 ist exemplarisch die kontinuierliche Abnahme der Absorption der Indigokarmin-Lösung mit zunehmender Bestrahlungsdauer über den Wellenlängenbereich  $\lambda = 250 - 700 \text{ nm}$  dargestellt. Zur photokatalytischen Mineralisierung ist ein  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Komposit in der optimierten Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$  unter anodischer Polarisation mit  $\varphi = 0,5 \text{ V}$  verwendet worden.

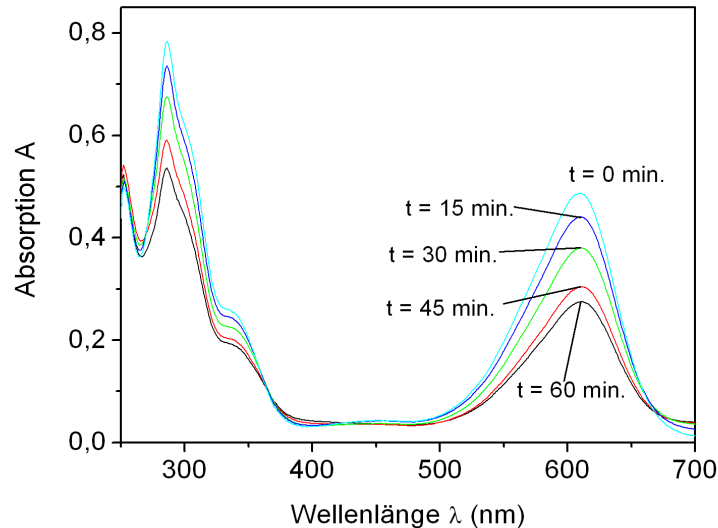


Abbildung 4.63: *Absorptionsabnahme der Indigokarminlösung bei der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse*

Die Absorption nimmt dabei in den auftretenden Maxima bei  $\lambda \approx 290 \text{ nm}$  und  $\lambda = 608 \text{ nm}$  nahezu gleichmäßig ab. Dabei wird die Absorption im UV-Bereich im Wesentlichen durch die C=C-Bindungen sowie C=O-Bindungen verursacht. Für die Absorption im Sichtbaren

ist die Anregung von  $\pi$ -Elektronen in nichtbindende Zustände verantwortlich [144]. Des Weiteren treten mit zunehmender Bestrahlungsdauer keine zusätzlichen Absorptionsmaxima auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass während der photokatalytischen Mineralisierung von Indigokarmin keine farbigen Reaktionszwischenprodukte gebildet werden.

### 4.6.3 Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Dichloressigsäure

Bereits bei der rein photokatalytischen Mineralisierung von Dichloressigsäure an Titandioxid auf Borosilikatglas hatte sich im Vergleich der drei untersuchten Modellschadstoffe die höchste Mineralisierungsrate von  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 20 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  ergeben. Außerdem war bei Dichloressigsäure als einzigem der untersuchten Modellschadstoffe an anodisch polarisierten Zinndioxidelektroden keine elektrolytische Zersetzung nachweisbar. Die Untersuchungen zur elektrochemisch unterstützten Mineralisierung von Dichloressigsäure an den Zinndioxid-Titandioxid-Kompositen werden ebenfalls im Potentialbereich  $\varphi = 0,0 - 1,0 \text{ V}$  gegen BE durchgeführt. Die Ergebnisse der Abbaubersuche sind als Mineralisierungsrate (Änderung der Schadstoffkonzentration pro Zeit) über dem angelegten Potential  $\varphi$  gegen die Bezugslektrode in Abbildung 4.64 dargestellt.

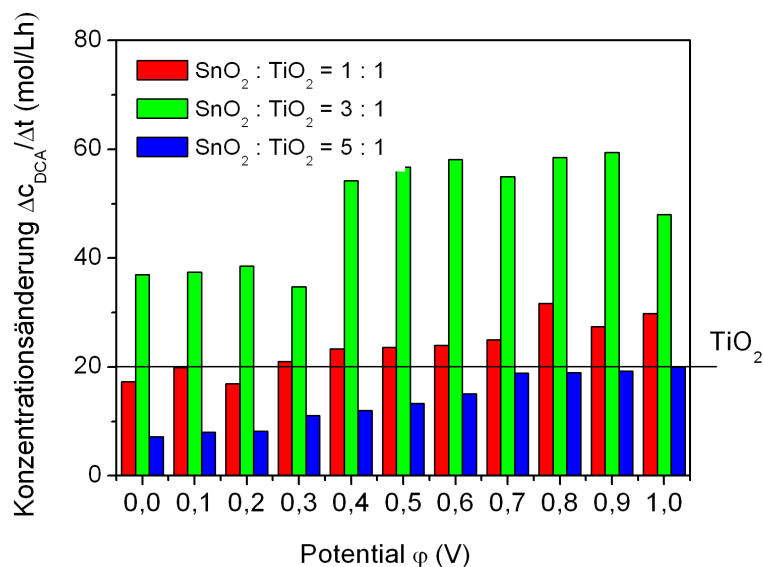


Abbildung 4.64: *Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Dichloressigsäure an  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositen*

Bei der photokatalytischen Mineralisierung ( $\varphi = 0 \text{ V}$ ) der Dichloressigsäure an den Zinndioxid-Titandioxid-Kompositen in den drei unterschiedlichen Zusammensetzungen wird im Gegensatz zu den Ergebnissen, die sich bei der Farbstoffmineralisierung ergeben haben, nicht an allen Kompositen die Aktivität der reinen Titandioxidschicht erreicht.

Das Komposit der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = n(\text{TiO}_2)$  erreicht mit  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 18 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  annähernd die Aktivität des  $\text{TiO}_2$ , wohingegen das Komposit mit dem geringsten Titandioxidanteil ( $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 5 : 1$ ) nur circa ein Drittel der Aktivität des Titandioxids erreicht. Dagegen liefert das Komposit in der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$  eine Steigerung der Mineralisierungsrate um den Faktor zwei auf  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 37 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  gegenüber der Titandioxidschicht.

Durch die anodische Polarisation der Zinndioxid-Titandioxid-Komposite wird in den untersuchten Zusammensetzungen jeweils eine weitere Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit erreicht. Dabei zeigt sich, dass der Einfluss des Potentials auf das  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposit in der Zusammensetzung 1 : 1 relativ gering ist. Durch die anodische Polarisation bei  $\varphi = 0,8 \text{ V}$  wird maximal eine Verbesserung der Abbaurate um 50 % auf  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 30 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  erreicht. An dem Zinndioxid-Titandioxid-Komposit, das den geringsten Anteil an photokatalytisch aktivem Titandioxid enthält ( $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 5 : 1$ ), kann durch die anodische Polarisation der Abbau gegenüber der rein photokatalytischen Mineralisierung immerhin um den Faktor drei von  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 7 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  auf  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 20 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  verbessert werden, und somit wird auch an diesem Komposit die photokatalytische Wirksamkeit des reinen Titandioxids erreicht.

Das Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ , an welchem auch schon bei der elektrochemisch unterstützten photokatalytischen Mineralisierung des Azo- und Indigofarbstoffes die höchsten Mineralisierungsraten ermittelt worden sind, liefert auch beim Abbau von Dichloressigsäure die höchsten Abbauraten. Durch anodische Polarisation ab  $\varphi = 0,4 \text{ V}$  wird nahezu eine Steigerung des Abbaus um den Faktor drei erreicht. Es werden maximal  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 58 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  Dichloressigsäure umgesetzt. Auch bei der Zersetzung von Dichloressigsäure erreicht der Abbau eine Sättigung; eine weitere Erhöhung der Polarisation führt zu keiner weiteren Steigerung des Abbaus.

#### 4.6.4 Messung des Photostroms an verschiedenen Schichtsystemen

Exemplarisch werden an der als Elektrolyt dienenden Indigokarminlösung die unter anodischer Polarisation auftretenden Photoströme  $i_{Ph}$  an drei verschiedenen Schichtsystemen registriert. Zur Messung des Photostroms werden die zu untersuchenden Proben als Arbeitselektroden in die elektrochemische Zelle eingebracht. Vor der Bestrahlung der Elektrode wird das angelegte Potential im Dunkeln (Vorpolarisation) konstant gehalten, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, das sich durch einen konstanten Stromfluss äußert. Anschließend wird die Arbeitselektrode für zwei Minuten mit polychromatischem UV-Licht bestrahlt und dabei der Anstieg des Stromes detektiert. Nach Abschalten der Bestrahlung wird der Stromfluss noch für ungefähr eine Minute weiterverfolgt. Der Verlauf des Photostroms wird an der als optisch transparenten Elektrode verwendeten  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschicht (Abbildung 4.65), der Titandioxidschicht (Abbildung 4.66) nach Applikation auf die optisch transparente Elektrode sowie dem  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$  (Abbildung 4.67) ebenfalls nach Applikation auf die optisch transparente Elektrode gemessen. In den Abbildungen ist die Stromdich-

te  $i$  über der Zeit  $t$  in Abhängigkeit des an die Elektrode angelegten anodischen Potentials  $\varphi$  dargestellt.

Die Dunkelstromdichten, die an den drei unterschiedlichen Proben gemessen werden, unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Bei  $\varphi = 0,0$  V beträgt die Dunkelstromdichte an Zinndioxid  $i_D < 10$  nA/cm<sup>2</sup> und an den beiden anderen Proben  $i_D < 0,2$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Mit zunehmender anodischer Polarisation steigt auch die anodische Dunkelstromdichte sukzessive an. Bei  $\varphi = 1,0$  V fließen an der Zinndioxidschicht  $i_D \approx 2,2$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, an der Titandioxidschicht wird eine Stromdichte von  $i_D \approx 4$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup> gemessen und am Komposit beträgt die Stromdichte  $i_D \approx 3$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

Unter Beleuchtung mit polychromatischem Licht sind die gemessenen Photostromdichten jedoch erwartungsgemäß stark materialabhängig. An allen Proben wird auch unter Beleuchtung mit zunehmender anodischer Polarisation ein Anstieg der Photostromdichte beobachtet. An den drei untersuchten Proben erfolgt der starke Anstieg der Stromdichte instantan mit Beginn der Bestrahlung und fällt auch nach Abschalten des Lichts wiederum sofort steil ab. An der Antimon(III)-fluorid dotierten Zinndioxidschicht (Abbildung 4.65) wird bei  $\varphi = 0,0$  V unter Bestrahlung eine Stromdichte von  $i_{Ph} \approx 100$  nA/cm<sup>2</sup> gemessen. Bis zu einem Potential  $\varphi = 0,9$  V ist der Stromverlauf qualitativ gleich, das heißt, dass keine Transienten im Stromverlauf beobachtet werden. Bei  $\varphi = 0,9$  V beträgt  $i_{Ph} \approx 6,5$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Unter anodischer Polarisation bei  $\varphi = 1,0$  V weist der Stromverlauf mit Beginn der Beleuchtung ein anodisches Überschwingen bis auf  $i_{Ph} \approx 10,8$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup> auf und fällt langsam bis auf  $i_{Ph} \approx 8,1$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup> ab.

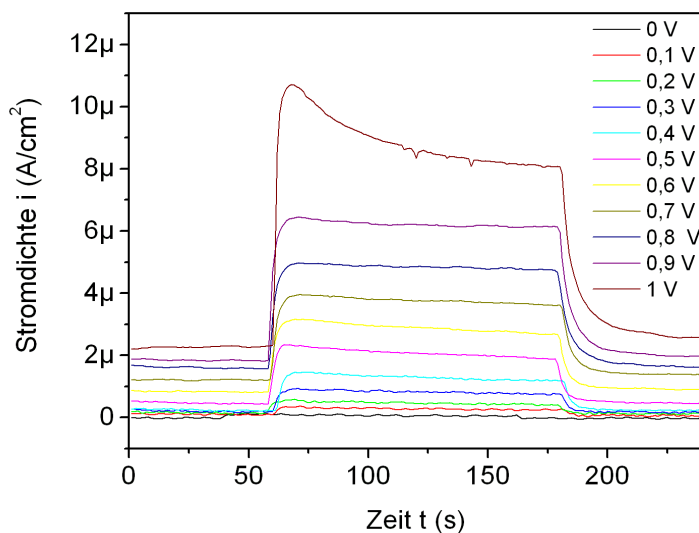


Abbildung 4.65: Photostrom unter anodischer Polarisation an SnO<sub>2</sub>

Die Messungen des Photostromes an der Titandioxidprobe (Abbildung 4.66) weisen über den gesamten untersuchten Potentialbereich  $\varphi = 0,0 - 1,0$  V gegen die Bezugs elektrode einen mit Beginn der Bestrahlung auftretenden anodischen Peak des Stromes (<sup>+</sup>Transient)

auf. Allerdings nimmt die Höhe des  $^+$ Transienten mit steigendem Potential ab. Bei  $\varphi = 0,0$  V beträgt der konstante Photostrom  $i_{ph} = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und steigt durch weitere Polarisation bis auf  $i_{ph} \approx 83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Potential  $\varphi = 1,0$  V).

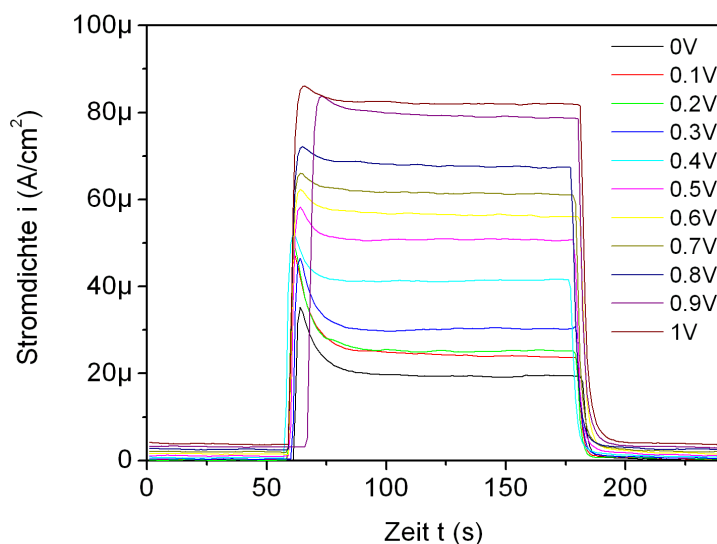


Abbildung 4.66: Photostrom unter anodischer Polarisation an  $\text{TiO}_2$

Abbildung 4.67 zeigt die Messungen des Photostromes am Zinndioxid-Titandioxid-Komposit in der Zusammensetzung  $n(\text{SnO}_2) = 3 n(\text{TiO}_2)$ . Ähnlich wie an den beiden zuvor untersuchten Proben stellt man auch am Kompositsystem einen Anstieg des Photostromes mit steigender anodischer Polarisation fest. Ein  $^+$ Transient des Stromes nach Beginn der Bestrahlung mit UV-Licht wird ebenfalls registriert, wobei die Höhe mit zunehmender anodischer Polarisation abnimmt. Die Photostromdichte bei  $\varphi = 0,0$  V beträgt  $i_{ph} = 6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und steigt mit der Polarisation bis auf  $i_{ph} \approx 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einem Potential  $\varphi = 1,0$  V an.

Ein anodischer Stromfluss (Valenzbandprozess) an einer n-halbleitenden Elektrode ist nur dann möglich, wenn das (Quasi-)Fermienergielevel der Löcher  $E_{F,p}$  unterhalb des Redoxpotentials  $E_{RS}$  des Elektrolyten liegt. Dies muss im Dunkeln sowie unter Anregung des Halbleiters durch Bestrahlung mit Licht gelten. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, dann tritt auch im Dunkeln bei anodischer Polarisation der n-halbleitenden Elektrode ein kleiner, aber konstanter anodischer Stromfluss auf. Durch die Polarisation der Elektrode mit konstantem Potential wird die Bandverbiegung verstärkt und das Quasi-Fermienergielevel  $E_{F,n}$  der Majoritätsladungsträger (Elektronen) bewegt sich abwärts. Das Quasi-Fermienergielevel  $E_{F,p}$  der Minoritätsladungsträger (Löcher) dagegen bleibt nahezu an der gleichen Position. Dies äußert sich in einer konstanten Stromstärke des anodischen Teilprozesses [48].

Die gemessene Photostromdichte an der Titandioxidschicht ist erwartungsgemäß am höchsten. Da für die Titandioxidproben eine Bandlückenenergie von  $E_{bg} = 3,31$  eV er-

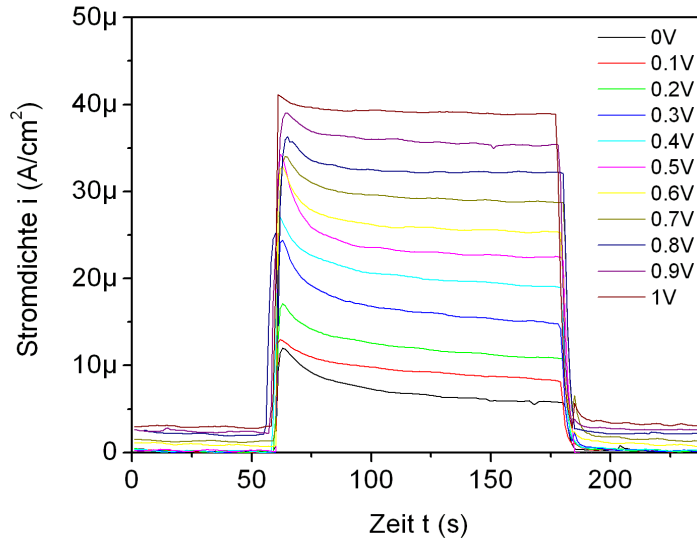


Abbildung 4.67: *Photostrom an SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokomposit unter anodischer Polarisation*

mittelt worden ist, können zur Anregung photogenerierter Ladungsträger Photonen mit einer Grenzwellenlänge  $\lambda_G \approx 375$  nm genutzt werden, die sich nach

$$E_{ph}[eV] = \frac{1240}{\lambda_G[nm]} \quad (4.31)$$

berechnet. Für SbF<sub>3</sub>-dotiertes Zinndioxid beträgt die Bandlückenenergie  $E_{bg} = 3,84$  eV, daher ergibt sich für  $\lambda_G \approx 322$  nm. Somit werden an Titandioxid während der Bestrahlung aufgrund der kleineren Bandlücke mehr photogenerierte Ladungsträger erzeugt, die zum Stromfluss beitragen. Die photogenerierten Ladungsträger tragen nur dann zum Photostrom bei, wenn sie voneinander getrennt werden können und die Phasengrenzen erreichen. Die Trennung der Ladungsträger erfolgt einerseits durch Migration im elektrischen Feld der Elektrode und andererseits durch Diffusion. Der Konzentrationsgradient, der für die Diffusion verantwortlich ist, wird durch die Abreaktion der Ladungsträger an der Phasengrenze erzeugt. Der gemessene Photostrom ist daher die Addition aus Migrations- und Diffusionsanteil. [72]. Durch die Messung des Photostromes wird verifiziert, dass im Nanokompositsystem aus Zinndioxid und Titandioxid eine verbesserte Ladungstrennung stattfindet. Die Photostromdichten am SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposit liegen deutlich über den Photostromdichten, die am Zinndioxid gemessen werden. Sie betragen annähernd die Hälfte der Werte, die an der Titandioxidschicht ermittelt werden:

$$i_{ph}(SnO_2) < i_{ph}(KS) \approx \frac{i_{ph}(TiO_2)}{2} \quad (4.32)$$

Von *Qian et al.* sind ähnliche Untersuchungen zur Messung des Photostroms an Titandioxid-Elektroden durchgeführt worden. Die dort beschriebenen Photostrom-Zeit-Kurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie die Messungen, die hier vorgestellt worden sind. Der anodische Photostrompeak (<sup>+</sup>Transient), der mit Beginn der Belichtung auftritt, wird vermutlich durch die schnelle Trennung der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt verursacht. Die Defektelektronen gelangen zur Titandioxidoberfläche und werden dort mit den adsorbierten OH<sup>-</sup>-Ionen umgesetzt, während die Elektronen in das Zinndioxid gelangen und über die Elektrode abgeführt werden. Der Photostrom wird durch die Prozesse Ladungsträgergeneration, Ladungsträgerrekombination und -reaktion sowie das Abführen der Elektronen über den äußeren Stromkreis bestimmt [145].

#### 4.6.5 Bandstrukturmodelle des Zinndioxid-Titandioxid-Komposits

Wie die Ergebnisse der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse an den Zinndioxid-Titandioxid-Kompositen zeigen, ist durch Verwendung der Nanokomposite anhand der Mineralisierung von drei verschiedenen Modellschadstoffen eine Steigerung der photokatalytischen Wirksamkeit gegenüber reinem Titandioxid auf Borosilikatglas nachgewiesen worden. Im Folgenden wird nun versucht, die experimentellen Ergebnisse mit den bekannten Modellen der Halbleiter-Halbleiter- sowie Halbleiter-Elektrolytkontakte zu erklären und zu deuten.

In der Abbildung 4.68 ist ein Modell einer Zinndioxid-Titandioxid-Nanokompositschicht auf einer optisch transparenten Zinndioxid-Elektrode dargestellt. Bei dem beschriebenen Schichtsystem stehen jeweils unterschiedliche Komponenten miteinander in Kontakt und folgende Fälle sind zu diskutieren:

1. Kontakt Elektrolyt/SnO<sub>2</sub>
2. Kontakt Elektrolyt/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>
3. Kontakt SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die einzelnen Zinndioxid-Partikel zu einer homogenen, dichten Schicht versintert sind; der Elektronenübergang durch die Korngrenzen wird nur gering beeinflusst. Des Weiteren wird angenommen, dass die Titandioxid-Partikel als sphärische Partikel mit einem Durchmesser  $d \approx 20$  nm in der leitfähigen Matrix vorliegen.

##### *Kontakt Elektrolyt/SnO<sub>2</sub>*

Im einfachsten Fall (Abbildung 4.68, Fall 1) gibt es nur eine Phasengrenze zwischen dem dotierten Zinndioxid und dem Elektrolyten. Da die optisch transparente Elektrode ebenfalls aus dotiertem Zinndioxid besteht, ist dort kein weiterer Materialübergang zu berücksichtigen. Die Vorgänge, die an einem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt stattfinden, sind bereits in Kapitel 2.1.5 ausführlich beschrieben worden und werden daher hier nur kurz



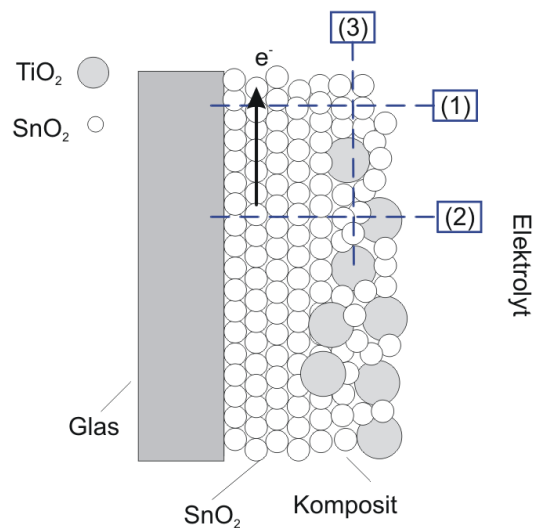


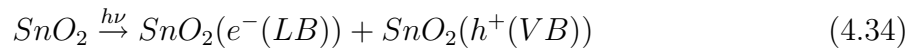
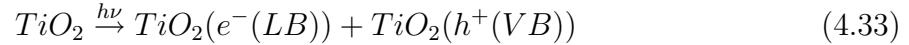
Abbildung 4.68: Modell der Kompositschicht

zusammengefasst. Im Gleichgewicht hat sich das Fermienergielevel  $E_F$  des n-halbleitenden Zinndioxids durch wechselseitigen Ladungsträgeraustausch auf das Redoxniveau  $E_{RS}$  des Elektrolyten eingestellt. Durch die Ausgleichsreaktionen an der Grenzfläche entstehen im Halbleiter Raumladungszonen, die zu einer Bandverbiegung im Halbleiterinneren führen. Durch die anodische Polarisierung („positive bias“) des n-halbleitenden Zinndioxids wird die Position der Bandkanten am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt prinzipiell nicht beeinflusst, sondern sie führt nur zu einer stärkeren Verbiegung und somit Absenkung der Bandkanten (siehe Abbildung 2.6). Der zusätzliche Potentialabfall erstreckt sich wiederum nur auf die Halbleiterelektrode. Dabei wird das Fermienergielevel  $E_F$  gegenüber dem Redoxniveau  $E_{RS}$  abgesenkt. Durch die Absenkung der Bandkanten wird einerseits das Abführen der Elektronen über den äußeren Stromkreis begünstigt. Andererseits wird die Ansammlung der Defektelektronen an der Oberfläche des Halbleiters und somit an der Grenzfläche zum Elektrolyten verstärkt. Die Anregung photogenerierter Ladungsträger im Zinndioxid findet aufgrund der großen Bandlückenenergie  $E_{bg}$  jedoch nur zu einem geringen Anteil statt und ist gegenüber den im Folgenden zu diskutierenden photoelektrochemischen Prozessen am Titandioxid zu vernachlässigen.

#### Kontakt Elektrolyt/ $\text{SnO}_2$ / $\text{TiO}_2$

Der entscheidende Fall für die Funktionalität des Nanohalbleiterkomposits zur photokatalytischen Mineralisierung organischer Schadstoffe ist der Kontakt zwischen Elektrolyt/Titandioxid/Zinndioxid (Abbildung 4.68, Fall 2). Im Gleichgewicht (ohne Bestrahlung und ohne anodische Polarisierung) stellt sich zwischen den drei Komponenten ein elektrochemisches Gleichgewicht und somit ein gemeinsames Fermienergielevel  $E_F = E_{RS}$  ein. Dabei erfolgt der Potentialabfall, wiederum aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit, nahezu ausschließlich auf der Seite des Halbleiterkomposits. Durch Bestrahlung der Kompositschicht mit UV-Licht der Wellenlängen  $\lambda < 375$  nm findet in den n-halbleitenden

Metalloxiden (hauptsächlich im  $\text{TiO}_2$ ) die Anregung photogenerierter Elektronen-Loch-Paare statt. Das heißt, es bilden sich folgende photogenerierte Ladungsträger-Paare:



In der Literatur werden für die Bandkantenlagen der Metalloxide folgende Werte angegeben:<sup>24</sup>  $\varphi(\text{TiO}_2, LB) = -0,34 \text{ V}$  für die Leitungsbandunterkante des Titandioxids sowie  $\varphi(\text{SnO}_2, LB) = +0,07 \text{ V}$  für das Zinndioxid. Die Valenzbandoberkante des Titandioxids liegt bei  $\varphi(\text{TiO}_2, VB) = +2,87 \text{ V}$ , und die von Zinndioxid liegt weit unterhalb der Valenzbandoberkante des Titandioxids bei  $\varphi(\text{SnO}_2, VB) = +3,97 \text{ V}$  [27]. Da sich die Leitungsbandunterkante des Zinndioxids energetisch gesehen niedriger als die Leitungsbandunterkante des Titandioxids befindet, fungiert bei dem  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Komposit das Zinndioxid als „Elektronenfalle“ für die photogenerierten Elektronen. Das heißt, dass sich die Photoelektronen im Zinndioxid sammeln. Ebenfalls aufgrund der für die Defektelektronen günstigeren energetischen Zustände findet eine Anreicherung der Defektelektronen  $h^+$  im Titandioxid statt. Dabei erfolgt der Interpartikel-Ladungsträgertransfer der photogenerierten Ladungsträger in gekoppelten  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Halbleitersystemen sehr schnell ( $t = 500 \text{ fs} - 2 \text{ ps}$ ) [146] (Abbildung 4.69).

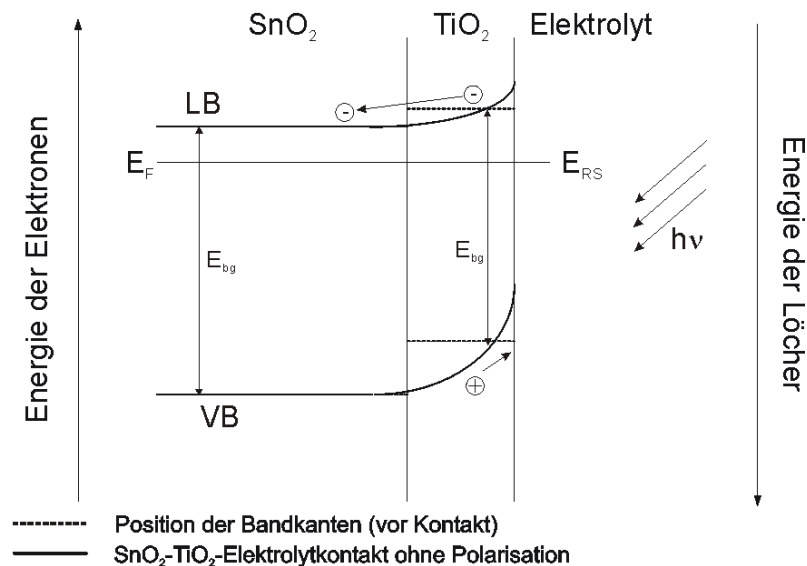


Abbildung 4.69: *Bandstrukturmodell des Halbleiterkompositensystems ohne zusätzliche anodische Polarisation*

<sup>24</sup>Alle Angaben beziehen sich auf pH 7, Potential gegen SHE

Wie die Abschätzung der Debye-Länge in Kapitel 4.4.5 zeigt, ist diese im Titandioxid größer als der Partikeldurchmesser. In der 1-dimensionalen Betrachtung der Bandstruktur gibt es daher überall im  $\text{TiO}_2$ -Partikel einen Potentialgradienten, welcher die Ladungen trennt. Daher findet bereits ohne eine zusätzliche Polarisierung des Nanokomposits also allein aufgrund der Lage der Bandkanten eine verbesserte Ladungstrennung und damit einhergehend eine Minimierung der Rekombination der photogenerierten Ladungsträger statt. Des Weiteren wird der durch die Bildung der Raumladungszone verursachte Potentialabfall an der Phasengrenze  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  vermutlich aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit hauptsächlich im Bereich des Titandioxids erfolgen. Die Konsequenz daraus ist, dass mehr Defektelektronen die Titandioxidoberfläche erreichen und dort für photokatalytische Oxidationsreaktionen zur Verfügung stehen. Der Netto-Ladungstransfer zur Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ist damit erhöht. Somit ist auch die Erklärung für die höhere photokatalytische Aktivität des halbleitenden Nanokomposits gegenüber der reinen Titandioxidschicht auf Borosilikatglas und auch auf Zinndioxid gefunden. Anhand dieser Überlegungen müsste eine ähnliche Aktivitätssteigerung auch mit einer nur 20 nm dicken, geschlossenen Titandioxid-Schicht auf einem leitfähigen, zu polarisierenden Substrat zu erreichen sein. Dies ist jedoch auf Grund präparativer Grenzen nicht zu überprüfen gewesen. Ohne zusätzliche anodische Polarisierung des Zinndioxid-Titandioxid-Komposits stehen dann die Photoelektronen, die im  $\text{SnO}_2$  akkumuliert sind, ebenfalls an der Oberfläche für photokatalytische Reduktionsreaktionen zur Verfügung. Dies könnte insbesondere zur Reinigung schwermetallhaltiger Abwässer interessant sein. Zum Beispiel ist die Reduktion von cancerogenem Chrom(IV) zu nahezu ungiftigem Cr(III) möglich. Die photochemische Reduktion von Silber-Ionen ( $\text{Ag}^+$ ) zu metallischem Silber ( $\text{Ag}$ ) an einer  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschicht konnte im Labor im Rahmen von Vorversuchen bereits gezeigt werden.

Durch die zusätzliche anodische Polarisierung des Zinndioxid-Titandioxid-Komposits wird anhand der Mineralisierungsraten der untersuchten Modellschadstoffe eine weitere Steigerung der photokatalytischen Wirksamkeit nachgewiesen. Durch die anodische Polarisierung wird eine stärkere Verbiegung der Bandkanten erreicht. Die Lage der Valenzbandoberkante und der Leitungsbandunterkante an der Grenzfläche bleibt gegenüber dem Elektrolyten bei der Polarisierung weitgehend unverändert. Durch die stärkere Verbiegung der Valenzbandoberkante und dem damit verbundenen Potentialunterschied reichern sich mehr Defektelektronen  $h^+$  an der Grenzfläche an, die dort für Oxidationsreaktionen der adsorbierten Ionen zur Verfügung stehen. Ebenso entsteht ein Potentialgefälle für die Elektronen, die in das „Volumen“ diffundieren. Die Photoelektronen werden bei diesem Prozess über den äußeren Stromkreis abgeführt, wodurch eine weitere Verbesserung der Ladungstrennung erreicht wird.

Abbildung 4.70 versucht, die Vorgänge im  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokomposit unter anodischer Polarisierung schematisch darzustellen.

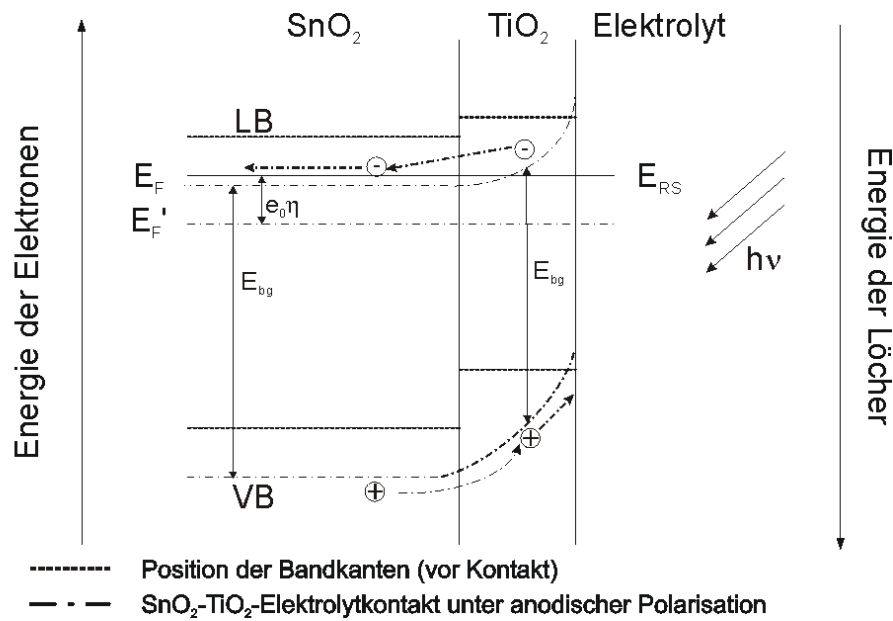


Abbildung 4.70: Bandstrukturmodell des Halbleiterkompositsystems unter anodischer Polarisation

#### Kontakt $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

Unter der Voraussetzung, dass die  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokomposit-Schicht keine hochporöse Struktur aufweist, stehen im Inneren der Schicht nur die zwei n-halbleitenden Materialien miteinander in Kontakt (4.68, Fall 3). Ein Kontakt zum Elektrolyten ist somit an dieser Stelle nicht gegeben. Durch Bestrahlung des Kompositsystems mit Photonen der Energie  $E_{ph} > E_{bg}$  werden auch im Inneren des Halbleiters photogenerierte Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Auch in diesem Fall wird der durch die Anpassung der Bandkanten hervorgerufene Potentialabfall aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit gegenüber dem Zinndioxid hauptsächlich im Titandioxid erfolgen. Allerdings wird sich in diesem Fall das  $\text{TiO}_2$ -Partikel vermutlich so aufladen, dass ein Ausgleich der Potentialgradienten für die Elektronen  $e^-$  und Löcher  $h^+$  stattfinden wird (Abbildung 4.71). Die Rekombination der Ladungsträger wird also an dieser Stelle begünstigt sein.

Durch die anodische Polarisation wird an dieser Stelle im Nanokomposit vermutlich nur eine Parallelverschiebung der Bandkanten um den Betrag  $|e_0\eta|$  (Verschiebung der Fermi-Energie von  $\text{SnO}_2$  durch anodische Polarisation) bewirkt, im Gegensatz zum Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt, wo eine stärkere Verbiegung der Bandkanten an der Phasengrenze die Folge ist.

Da jedoch an dieser Stelle keine Phasengrenze zum Elektrolyten vorhanden ist, können diese Ladungsträger nur dann am photokatalytischen Prozess teilnehmen, wenn sie die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt erreichen. Die Elektronen, die im Inneren erzeugt werden und den Partikel verlassen können, werden durch die Vorspannung abgesaugt; die Defektelektronen sind in den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln gefangen und warten im Sinne der zu

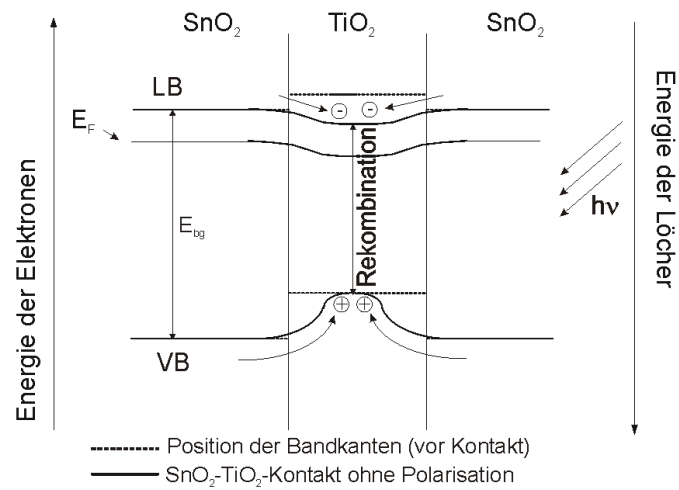


Abbildung 4.71: *Kontakt Zinndioxid/Titandioxid/Zinndioxid ohne anodische Polarisation*

fordernden Elektroneutralität auf ihre Rekombination. Daher sind sie für die photokatalytische Aktivität bedeutungslos.



## 5 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war zum einen die Entwicklung von transparenten, elektrisch leitfähigen Beschichtungen über ein nasschemisches Verfahren auf Basis von Zinndioxid zur Herstellung von leitfähigen Elektroden für die elektrochemisch unterstützte Photokatalyse. Des Weiteren sollte ein Schichtsystem entwickelt werden, welches neben optischer Transparenz die Eigenschaften der elektrischen Leitfähigkeit mit der photokatalytischen Aktivität verknüpft, beziehungsweise mit dem eine Steigerung der photokatalytischen Wirksamkeit gegenüber reinem Titandioxid erzielt werden kann. Da sich Zinkoxid, ein Material, dessen elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung mit Aluminium erhöht werden kann, und dessen photokatalytische Aktivität bereits nachgewiesen wurde, im Praxistest jedoch aufgrund mangelnder mechanischer und chemischer Stabilität als ungeeignet erwiesen hat, war es die Aufgabe dieser Arbeit eine Alternative zu finden.

Im ersten Teil dieser Arbeit sind über das Verfahren der metallorganischen Deposition transparente und elektrisch leitfähige Schichten auf der Basis von Zinndioxid auf Borosilikatglas aufgebracht worden. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Zinndioxids sind zur Dotierung Antimon und Fluor sowie Antimon(III)-fluorid eingesetzt worden. Dabei erwies sich die Dotierung von Zinndioxid mit Antimon(III)-fluorid, die in der bekannten Literatur bisher noch nicht beschrieben wurde, als sehr erfolgreich. Es konnte durch Dotierung der zinnorganischen Lösung mit 2 Mol-% Antimon(III)-fluorid die gleiche elektrische Leitfähigkeit erreicht werden, die durch Dotierung der zinnorganischen Lösung mit Antimon erst bei einer Konzentration von 8 Mol-% erreicht wird. Der Flächenwiderstand der  $\text{SbF}_3$ -dotierten Zinndioxidschichten liegt für eine Fünffachbeschichtung bei  $R_{\square} < 60 \Omega$ ; dies entspricht einem spezifischen Widerstand  $\rho = 5,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Des Weiteren geht mit der Dotierung mit Antimon(III)-fluorid eine Verbesserung der optischen Transmission von  $T = 64 \%$  auf  $T = 84 \%$  einher. Mittels SNMS-Tiefenprofilanalysen ist zum einen der Dotierungserfolg belegt worden, und dabei zeigte sich außerdem, dass das zur Dotierung verwendete Antimon homogen in die Zinndioxidmatrix eingebaut wird. Eine Anreicherung des Dotanden konnte weder an der Oberfläche noch am Interface zum Glas detektiert werden.

Des Weiteren wurden über ein Sol-Gel-Verfahren nanopartikuläre Titandioxid-Kolloide in wässriger, saurer Lösung hergestellt. Die mittlere Partikelgröße der Titandioxid-Partikel beträgt unter den gewählten Synthesebedingungen  $d \approx 20 \text{ nm}$ , was sowohl unter Verwendung der Photonenkorrelationsspektroskopie als auch durch Auswertung der Röntgendiffraktogramme mit Hilfe der *Scherrer-Gleichung* ermittelt worden ist. Das heißt, dass die Titandioxid-Nanopartikel in der wässrigen Lösung als Primärpartikel vorliegen. Die Bandlückenenergie dieser Nanopartikel wurde aus Absorptionsmessungen, die an den wässrigen Kolloiden durchgeführt wurden, zu  $E_{bg} = 3,32 \text{ eV}$  ermittelt, und damit ergibt sich eine Vergrößerung gegenüber dem Bulk-Material um  $\Delta E_{bg} = 120 \text{ meV}$ . Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass die Titandioxidpartikel bereits nach der Synthese in der

photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation vorliegen. Durch die Hochtemperaturwärmebehandlung bei  $T = 550\text{ °C}$  wird die Kristallinität vergrößert und die Anatas-Rutil-Umwandlung beginnt. Zur Beschichtung von Borosilikatglassubstraten und zur Synthese der Zinndioxid-Titandioxid-Nanokomposite wurden die Titandioxidnanopartikel aus der wässrigen Lösung durch Destillation in ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel überführt. Aus der kolloidalen Lösung war die Herstellung von transparenten, homogenen und rissfreien Schichten über das Dip-Coating-Verfahren möglich.

Zur Überprüfung der photokatalytischen Wirksamkeit der Titandioxidschichten mit einer katalytisch wirksamen Fläche von  $A_{kat} = 12,5\text{ cm}^2$  wurden vor und nach der Hochtemperaturwärmebehandlung anhand von drei ausgewählten Modellschadstoffen die Mineralisierungsraten ermittelt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ergab sich an den getemperten Titandioxidschichten für den Azofarbstoff Acid Orange 7 eine Mineralisierungsrate von  $\Delta c(\text{AO7})/\Delta t = 13,6\frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ . Der Indigofarbstoff Indigokarmin wurde mit einer Rate von  $\Delta c(\text{IK})/\Delta t = 3,95\frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$  umgesetzt, und die photokatalytische Mineralisierung von Dichloressigsäure erfolgte mit  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t = 20\frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ . Ohne die Hochtemperaturwärmebehandlung war an den Titandioxidschichten ebenfalls signifikante photokatalytische Wirksamkeit nachweisbar, allerdings ergaben sich, wie die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie erwarten ließen, geringere Mineralisierungsraten. Mit Hilfe der heterogenen Photokatalyse an Titandioxid ist folglich ein wirksamer Abbau von zwei unterschiedlichen Farbstoffen (Acid Orange 7, Indigokarmin) sowie einer halogenierten Carbonsäure (Dichloressigsäure) nachgewiesen worden. Diese Daten werden als Referenz für die photokatalytische Wirksamkeit der Zinndioxid-Titandioxid-Komposite herangezogen.

Um die geforderten Schichteigenschaften wie Transparenz, elektrische Leitfähigkeit und photokatalytische Aktivität in einer Schicht zu vereinen, wurde über nasschemische Syntheserouten ein Zinndioxid-Titandioxid-Nanokomposit entwickelt. Im  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Nanokomposit sorgt das dotierte Zinndioxid für die erforderliche elektrische Leitfähigkeit und ist dabei selbst nicht photokatalytisch aktiv. Die photokatalytische Wirksamkeit dagegen wird über das in die elektrisch leitfähige Matrix einzuarbeitende nanopartikuläre Titandioxid in der photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation realisiert; Titandioxid selbst ist elektrisch nicht leitend. Damit beide Funktionen der Schicht gewährleistet sind, muss einerseits ein direkter Kontakt des Titandioxids mit dem schadstoffhaltigen Elektrolyten möglich sein. Andererseits muss das Titandioxid, um ungehinderten Ladungstransfer zwischen den Materialien zu ermöglichen, möglichst homogen in der elektrisch leitfähigen Matrix verteilt sein, und die beiden halbleitenden Materialien müssen in direktem Partikelkontakt miteinander stehen.

Zur prinzipiellen Überprüfung der Durchführbarkeit wurde zuerst kommerziell erhältliches Titandioxid (*P25, Degussa*) in die Matrix eingebaut. Dabei zeigte sich, dass diese  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichten sowohl elektrisch leitfähig als auch photokatalytisch wirksam sind. Des Weiteren ist eine Steigerung der Mineralisierungsraten durch anodische Polarisierung bei Untersuchungen zur elektrochemisch unterstützten Photokatalyse anhand der drei ausgewählten Modellschadstoffe nachgewiesen worden. Da mit diesem Schichtsystem jedoch keine homogenen und transparenten Schichten herzustellen waren, sind in einem



zweiten Schritt die synthetisierten Titandioxid-Kolloide in die zinnorganische Lösung eingearbeitet worden. Zur Optimierung der Schichteigenschaften wurden Nanokomposite in unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Die Herstellung der Schichten erfolgte über das Dip-Coating-Verfahren mit nachfolgender Wärmebehandlung. Bei der Charakterisierung der Schichten zeigte sich, dass die elektrischen und optischen Eigenschaften der Nanokompositschichten stark von der Zusammensetzung abhängen. Das Komposit in der für die Anwendung optimierten Zusammensetzung ( $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$ ) hat bei Applikation auf Borosilikatglas bei einer Schichtdicke von  $d = 110$  nm einen elektrischen Widerstand  $R_{\square} = 41$  k $\Omega$  und eine Transmission von  $T = 96$  %. Um die elektrochemisch unterstützte Photokatalyse, also eine anodische Polarisierung der Kompositschicht, durchführen zu können, mussten die  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokomposite auf die optisch transparenten Elektroden ( $\text{SnO}_2$ , dotiert mit Antimon(III)-fluorid,  $R_{\square} \approx 150$   $\Omega$ ,  $T = 92$  %) aufgebracht werden. Der Nachweis der Kristallphasen mittels Röntgendiffraktometrie gestaltete sich an der Zinndioxid-Titandioxid-Nanokompositschicht auf Borosilikatglas als schwierig. Die Cassiterit-Modifikation des  $\text{SnO}_2$  konnte im Gegensatz zur Anatasmodifikation des  $\text{TiO}_2$  dabei jedoch eindeutig nachgewiesen werden. Die SNMS-Untersuchungen belegen, dass die Zusammensetzung der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositschichten in etwa der Zusammensetzung der zur Beschichtung verwendeten Suspensionen entspricht. Dabei wurde nachgewiesen, dass in den untersuchten Kompositen variierender Zusammensetzung sowohl Titandioxid als auch Zinndioxid an der Oberfläche vorliegen. Wie die Konzentrationstiefenprofile zeigten, werden die nanoskaligen Titandioxidpartikel weitgehend homogen in die Zinndioxidmatrix eingebaut.

Zur Überprüfung der photokatalytischen Wirksamkeit der Zinndioxid-Titandioxid-Nanokompositschichten wurden mit den drei ausgewählten Modellschadstoffen Mineralisierungsversuche unter denselben Reaktionsbedingungen wie an reinem Titandioxid durchgeführt. Beim Abbau der Farbstoffe Acid Orange 7 und Indigokarmin wurden in allen untersuchten Kompositzusammensetzungen die Abbauraten erreicht, die auch an reinem Titandioxid bei gleicher Katalysatorfläche ermittelt worden sind. Bei der photokatalytischen Mineralisierung des Modellschadstoffes Dichloressigsäure konnte an der Schicht in der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$  die Abbaurate gegenüber reinem  $\text{TiO}_2$  sogar verdoppelt werden. In den anderen Zusammensetzungen wurde die Abbaurate jedoch nicht erreicht.

Außerdem wurden mit dem Ziel einer zusätzlichen Steigerung der photokatalytischen Wirksamkeit Versuche zur elektrochemisch unterstützten Photokatalyse durchgeführt. Dazu wurde der  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Schicht unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung ein anodisches Potential aufgeprägt. Dadurch konnte anhand der Mineralisierung der ausgewählten Modellschadstoffe in allen Fällen eine weitere Erhöhung der Abbauraten festgestellt werden. Die Mineralisierungsrate des Azofarbstoffes Acid Orange 7 wurde nahezu verdoppelt ( $\Delta c(\text{AO7})/\Delta t = 28 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ ,  $\varphi = 0,4$  V), bei der elektrochemisch unterstützten Mineralisierung des Indigofarbstoffes Indigokarmin ist unter optimierten Bedingungen sogar eine Steigerung der Abbaurate um den Faktor fünf beobachtet worden ( $\Delta c(\text{IK})/\Delta t = 21 \frac{\mu\text{mol/L}}{\text{h}}$ ,  $\varphi = 0,8$  V). Bei der Mineralisierung der Dichloressigsäure wurde unter opti-

mierten Versuchsbedingungen eine Verdreifachung der Abbaurate bis auf  $\Delta c(\text{DCA})/\Delta t \approx 60 \frac{\mu\text{mol/L}}{h}$  ( $\varphi = 0,4 \text{ V}$ ) erreicht.

Aus den Ergebnissen der elektrochemisch unterstützten Mineralisierung kann man abschließend folgern, dass sich das Nanokomposit aus Zinndioxid und Titandioxid in der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$  unter den gewählten Reaktionsbedingungen als optimierte Zusammensetzung erweist. Bei der Mineralisierung dreier unterschiedlicher Modellschadstoffe wurden signifikante Steigerungen der Abbauraten beobachtet.

Die Ergebnisse der photokatalytischen und elektrochemisch unterstützten photokatalytischen Mineralisierung organischer Schadstoffe an Zinndioxid-Titandioxid-Nanokomposit-schichten konnten unter Einbeziehung bekannter Modelle zu Halbleiter/Halbleiter- sowie Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten erklärt und gedeutet werden. Durch den Kontakt der beiden n-halbleitenden Metalloxide, die sich in der Lage ihrer Bandkanten unterscheiden, findet eine Akkumulation der photogenerierten Elektronen im Zinndioxid statt; die Defektelektronen dagegen sammeln sich an der Titandioxid-Elektrolyt-Grenzfläche. Durch die verbesserte räumliche Ladungstrennung der Ladungsträger wird die Rekombination minimiert, so dass mehr Defektelektronen an der Grenzfläche für die photokatalytische Oxidation zur Verfügung gestellt werden. Durch die zusätzliche anodische Polarisation werden einerseits die Elektronen über den äußeren Stromkreis abgeführt, und andererseits wird auf Grund der zu erwartenden stärkeren Bandverbiegung der Transport der Defektelektronen zur Grenzfläche weiter begünstigt. Dadurch wird die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger, die die begrenzende Reaktion bei der photokatalytischen Schadstoffreinigung an reinem Titandioxid darstellt, weiter minimiert, und der Netto-Ladungstransfer zur Phasengrenze erhöht. Da folglich mehr Defektelektronen mit den adsorbierten Molekülen reagieren können, ist so die erhöhte photokatalytische Effektivität des Zinndioxid-Titandioxid-Nanokomposits zu erklären.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandstrukturmodelle . . . . .	6
2.2	Halbleitertypen . . . . .	6
2.3	Verteilungsfunktion der Energierterme der Elektronen im Redoxelektrolyten für den Fall $c_{ox}=c_{red}$ . . . . .	12
2.4	Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt, gezeigt am n-Halbleiter . . . . .	13
2.5	Halbleiter bei Belichtung . . . . .	13
2.6	Halbleiterelektrode bei angelegter Überspannung . . . . .	14
2.7	Isotyper nn-Heteroübergang . . . . .	16
2.8	Reaktionsschema der Photokatalyse an einem Anataspartikel . . . . .	18
2.9	Strukturformel von Acid Orange 7 . . . . .	22
2.10	Strukturformel von Indigokarmin . . . . .	23
2.11	DCA-Abbaumechanismus an Titandioxid . . . . .	23
2.12	Kristallstruktur Zinndioxid . . . . .	24
2.13	Kristallmodifikationen $TiO_2$ . . . . .	26
2.14	Strukturformeln von Metallcarboxylaten . . . . .	28
2.15	Bildung der Monomere . . . . .	30
2.16	Polykondensation unter Ethanolabspaltung . . . . .	30
2.17	Polykondensation unter Wasserabspaltung . . . . .	30
2.18	Vernetzung . . . . .	31
2.19	Überblick über den Dip-Coating-Prozess . . . . .	32
2.20	Stromlinienverlauf . . . . .	33
2.21	Aufbau des Röntgendiffraktometers . . . . .	38
3.1	Aufbau des photoelektrochemischen Messplatzes . . . . .	45
3.2	Spektrum der Xenon-Lampe . . . . .	45
3.3	Prinzipschaltung einer potentiostatischen Anordnung . . . . .	47
3.4	Kalibration Acid Orange 7 . . . . .	48
3.5	Kalibration Indigokarmin . . . . .	48
4.1	Graphische Ermittlung der Oberflächenenergie von Borosilikatglas und $SnO_2$ -Schichten . . . . .	55
4.2	Einfluss von AcAc und AEE als Stabilisator auf die Viskosität der metallorganischen Lösung . . . . .	59
4.3	Einfluss von Triethanolamin als Stabilisator auf die Viskosität der zinnorganischen Lösungen . . . . .	60
4.4	Auffichtaufnahme $SnO_2$ -Schicht auf Borosilikatglas . . . . .	61
4.5	Schichtdicke und Flächenwiderstand der $SnO_2$ -Schichten als Funktion der Ziehgeschwindigkeit . . . . .	62
4.6	Profilometrische Schichtdickenmessung an Zinndioxidschichten . . . . .	63
4.7	Profilometrische Schichtdickenmessung nach Trocknung bei $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ , $SnO_2:SbF_3$ . . . . .	64
4.8	Einfluss der Sintertemperatur auf Schichtdicke und Widerstand . . . . .	64
4.9	Substrateinfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Zinndioxidschichten . . . . .	66

4.10 Flächen- und spezifischer Widerstand undotierter Zinndioxidschichten . . . . .	67
4.11 Elektrische Eigenschaften Fluor-dotierter Zinndioxidschichten . . . . .	68
4.12 Elektrische Eigenschaften Antimon-dotierter Zinndioxidschichten . . . . .	69
4.13 Einfluss der Dotierung auf den Flächenwiderstand als Funktion von Dotand und SbF <sub>3</sub> -Konzentration . . . . .	70
4.14 Spezifischer Widerstand der SnO <sub>2</sub> :SbF <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	70
4.15 Transmissionsmessungen an SnO <sub>2</sub> -Schichten ( $n = 1$ und $n = 3$ ) . . . . .	72
4.16 Transmissionsmessungen an SnO <sub>2</sub> -Schichten, $n = 5$ . . . . .	73
4.17 Transmission der dotierten SnO <sub>2</sub> -Schichten bei $\lambda = 550$ nm . . . . .	73
4.18 Transmission der verschiedenen SnO <sub>2</sub> -Schichten im Wellenlängenbereich $\lambda = 400$ - 800 nm . . . . .	74
4.19 Widerstand und Transmission der SbF <sub>3</sub> -dotierten SnO <sub>2</sub> -Schichten vs. Schichtan- zahl bei $\lambda = 550$ nm . . . . .	75
4.20 Graphische Ermittlung der Bandlückenenergie der Zinndioxidschichten aus der Auftragung $\alpha^2$ gegen $E_{ph}$ . . . . .	77
4.21 XRD-Aufnahmen der SnO <sub>2</sub> -Schichten auf Borosilikatglas . . . . .	78
4.22 XPS-Übersichtsspektrum von SnO <sub>2</sub> und SnO <sub>2</sub> :Sb auf Borosilikatglas . . . . .	79
4.23 XPS-Spektren-Ausschnitt mit höherer Energieauflösung . . . . .	80
4.24 Konzentrations-Tiefenprofil SnO <sub>2</sub> , Einfachbeschichtung . . . . .	82
4.25 SNMS-Tiefenprofil, SnO <sub>2</sub> :Sb, Einfachbeschichtung . . . . .	82
4.26 SNMS-Tiefenprofil SnO <sub>2</sub> :Sb, Fünffachbeschichtung . . . . .	83
4.27 F-Gehalt in SnO <sub>2</sub> und SnO <sub>2</sub> :F, $n=5$ . . . . .	84
4.28 SNMS-Tiefenprofile SnO <sub>2</sub> , dotiert mit SbF <sub>3</sub> , $n = 1$ und $n = 3$ . . . . .	84
4.29 SNMS-Tiefenprofil SnO <sub>2</sub> , dotiert mit SbF <sub>3</sub> , $n = 5$ . . . . .	85
4.30 Elektrolytische Zersetzung von Acid Orange 7 . . . . .	87
4.31 Elektrolytische Zersetzung von Indigokarmin . . . . .	87
4.32 Partikelwachstum und Peptisation der Titandioxidkolloide . . . . .	90
4.33 Auflichtaufnahme und Schichtdickenmessung von TiO <sub>2</sub> -Schichten aus kolloidaler Lösung auf Borosilikatglas . . . . .	93
4.34 Absorptionsspektren der wässrigen TiO <sub>2</sub> -Kolloide . . . . .	94
4.35 Graphische Bestimmung der Bandlückenenergie $E_{bg}$ . . . . .	95
4.36 Transmissionsspektrum einer TiO <sub>2</sub> -Schicht auf Borosilikatglas . . . . .	96
4.37 Röntgendiffraktogramm einer TiO <sub>2</sub> -Schicht auf Borosilikatglas . . . . .	96
4.38 Röntgendiffraktogramme der TiO <sub>2</sub> -Pulver . . . . .	97
4.39 SNMS-Tiefenprofil einer TiO <sub>2</sub> -Schicht auf einer OTE . . . . .	99
4.40 Photolytischer Abbau von Acid Orange 7 . . . . .	102
4.41 Photokatalytische Mineralisierung von Acid Orange 7 an TiO <sub>2</sub> . . . . .	104
4.42 Einfluss der Kristallisationstemperatur auf den photokatalytischen Abbau von Acid Orange 7 . . . . .	104
4.43 Arrhenius-Plot Acid Orange 7 . . . . .	106
4.44 Photokatalytische Mineralisierung von Indigokarmin an TiO <sub>2</sub> . . . . .	107
4.45 Einfluss des pH-Wertes auf die Mineralisierungsraten von Indigokarmin an TiO <sub>2</sub> . . . . .	109
4.46 Arrhenius-Plot Indigokarmin . . . . .	110
4.47 Photokatalytische Mineralisierung von DCA an TiO <sub>2</sub> . . . . .	111
4.48 Temperaturabhängigkeit des photokatalytischen DCA-Abbaus an TiO <sub>2</sub> . . . . .	112
4.49 Photokatalytischer Abbau von Acid Orange 7 und Indigokarmin an einer TiO <sub>2</sub> - auf-SnO <sub>2</sub> -Schicht . . . . .	113

---

4.50	Photokatalytischer Abbau von Dichloressigsäure an einer $\text{TiO}_2$ -auf- $\text{SnO}_2$ -Schicht	113
4.51	Mineralisierung von Farbstoffen an $\text{SnO}_2$ : <i>P25</i>	117
4.52	Mineralisierung von DCA an $\text{SnO}_2$ : <i>P25</i>	118
4.53	Auflichtaufnahme und Schichtdickenmessung des Komposits in optimierter Zusammensetzung	120
4.54	Transmissionsspektren der $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite auf Borosilikatglas	121
4.55	Röntgendiffraktogramm des $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposits auf Borosilikatglas	122
4.56	SNMS-Tiefenprofil der Kompositschicht in der Zusammensetzung $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$	124
4.57	SNMS-Tiefenprofil der Kompositschicht in der Zusammensetzung $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$	124
4.58	SNMS-Tiefenprofil der Kompositschicht in der Zusammensetzung $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2 = 5 : 1$	125
4.59	Konzentration von Zinn und Titan in den Kompositen	126
4.60	Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Acid Orange 7 an $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositen	128
4.61	Absorptionsabnahme der Acid Orange 7-Lösung beim elektrochemisch unterstützten photokatalytischen Abbau	128
4.62	Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Indigokarmin an $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositen	129
4.63	Absorptionsabnahme der Indigokarminlösung bei der elektrochemisch unterstützten Photokatalyse	130
4.64	Elektrochemisch unterstützte Photokatalyse zur Mineralisierung von Dichloressigsäure an $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokompositen	131
4.65	Photostrom unter anodischer Polarisierung an $\text{SnO}_2$	133
4.66	Photostrom unter anodischer Polarisierung an $\text{TiO}_2$	134
4.67	Photostrom an $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Nanokomposit unter anodischer Polarisierung	135
4.68	Modell der Kompositschicht	137
4.69	Bandstrukturmodell des Halbleiterkompositsystems ohne zusätzliche anodische Polarisierung	138
4.70	Bandstrukturmodell des Halbleiterkompositsystems unter anodischer Polarisierung	140
4.71	Kontakt Zinndioxid/Titandioxid/Zinndioxid ohne anodische Polarisierung	141

---



# Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung des Borosilikatglases . . . . .	43
3.2	Ziehgeschwindigkeiten für Dip-Coating-Prozess . . . . .	44
3.3	Potentiale der Bezugselektroden . . . . .	46
3.4	Chemikalien zur Herstellung der SnO <sub>2</sub> -Sole . . . . .	50
3.5	Chemikalien zur Darstellung der TiO <sub>2</sub> -Kolloide . . . . .	50
3.6	Chemikalien Modellschadstoffe . . . . .	50
4.1	Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten . . . . .	55
4.2	Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten auf Borosilikatglas und SnO <sub>2</sub> :SbF <sub>3</sub> . . . . .	55
4.3	Viskosität der mit Triethanolamin stabilisierten dotierten zinnorganischen Lösungen . . . . .	59
4.4	Ionenradien . . . . .	66
4.5	Spezifischer Widerstand $\rho$ der SnO <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	71
4.6	mittlere Transmission der SnO <sub>2</sub> -Schichten, $n = 5$ . . . . .	73
4.7	Gütefaktoren $\phi_{TCO}$ . . . . .	75
4.8	Bandlückenenergie der Zinndioxide . . . . .	76
4.9	Vergleich der Bindungsenergien verschiedener Antimonoxide . . . . .	80
4.10	Partikelgröße der TiO <sub>2</sub> -Partikel . . . . .	91
4.11	Bandlückenenergie kolloidaler TiO <sub>2</sub> -Partikel . . . . .	95
4.12	Oberflächenspannung der Suspensionen . . . . .	119
4.13	Schichtdicke und Rauigkeit der Komposite . . . . .	120
4.14	Elektrische und optische Eigenschaften der Kompositschichten . . . . .	121





## Literaturverzeichnis

- [1] H. J. Gläser. *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*. Hofmann, 1999.
- [2] H. Bach, D. Krause, Hrsg. *Thin films on glass*. Springer, 1997.
- [3] R. G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, S. 52–57, 2000.
- [4] E. Wettig. Starke Nachfrage nach elektrischen Konsum- und Industriegütern lässt Weltmärkte der Elektronikmetalle explodieren. *Wochenbericht des DIW*, **38**, 2004.
- [5] M. A. Fox, M. T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, **93**, S. 341–357, 1993.
- [6] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms and selected results. *Chemical Reviews*, **95**, S. 735–758, 1995.
- [7] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, S. 1–21, 2000.
- [8] M. Chaazed, N. P. Thacker. UV irradiations of OCIPs using TiO<sub>2</sub>/ZnO in aquatic systems. *Indian Journal Environ Hlth*, **39**(3), S. 222–229, 1997.
- [9] K. T. Ranjiit, B. Viswanathan. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **107**, S. 215–220, 1998.
- [10] Y. Li, F. Wasgestian. Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO<sub>2</sub> by oxalic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **112**, S. 255–259, 1998.
- [11] B. Bems, F. C. Jentoft, R. Schlögl. Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**, S. 155–163, 1999.
- [12] G. P. Fotou, S. E. Pratsinis. Photocatalysis of phenol and salicylic acid by nanostructured titania powders. *Polymeric Materials Science and Engineering*, **73**, S. 287–288, 1995.
- [13] S.-S. Hong, C.-S. Ju, C.-G. Lim, B.-H. Ahn, K.-T. Lim, G.-D. Lee. A photocatalytic degradation of phenol over TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method. *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(2), S. 99–104, 2001.
- [14] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan. Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalyst. *Journal of Environmental Science and Health*, **34**(9), S. 1829–1838, 1999.
- [15] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Materials Science Letters*, **19**, S. 1015–1017, 2000.

- 
- [16] A. Maddalena, R. Dal Maschio, S. Dire, A. Raccanelli. Electrical conductivity of tin oxide films prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **121**, S. 365–369, 1990.
- [17] S.-S. Park, J. D. Mackenzie. Sol-gel derived tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, **258**, S. 268–273, 1995.
- [18] A. Smith, J.-M. Laurent, D. S. Smith, J.-P. Bonnet, R. R. Clemente. Relation between solution chemistry and morphology of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by a pyrosol process. *Thin Solid Films*, **266**, S. 20–30, 1995.
- [19] A. N. Banerjee, S. Kundoo, P. Saha, K. K. Chattopadhyay. Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **28**, S. 105–110, 2003.
- [20] S. C. Ray, M. K. Karanjai, D. DasGupta. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. *Surface and Coatings Technology*, **102**, S. 73–80, 1998.
- [21] H. Haitjema, J. J. Ph. Elich, C. J. Hoogendoorn. The optical, electrical and structural properties of fluorine-doped, pyrolytically sprayed tin dioxide coatings. *Solar Energy Materials*, **18**, S. 283–297, 1989.
- [22] A. Tsunashima, H. Yoshimizu, K. Kodaira, S. Shimada, T. Matsushita. Preparation and properties of antimony-doped SnO<sub>2</sub> films by thermal decomposition of tin 2-ethylhexanoate. *Journal of Materials Science*, **21**, S. 2731–2734, 1986.
- [23] M. I. B. Bernardi, C. M. Barrado, L. E. B. Soledade, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela. Influence of heat treatment on the optical properties of SnO<sub>2</sub>:Sb thin films deposited by dip coating using aqueous solution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **13**, S. 403–408, 2002.
- [24] Y. Takahashi, Y. Wada. Dip-coating of Sb-doped SnO<sub>2</sub> films by ethanolamine-alkoxide method. *Journal of the Electrochemical Society*, **137**(1), S. 267–272, 1990.
- [25] D. Burghard, C. Goebbert, R. Nass. Synthesis of nanocrystalline, redispersable antimony-doped SnO<sub>2</sub> particles for the preparation of conductive, transparent coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, S. 789–792, 1998.
- [26] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, S. 14–20, 1991.
- [27] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, S. Ito. Acceleration of oxidations and retardation of reductions in photocatalysis of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type catalyst. *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(6), S. 2279–2283, 2000.
- [28] K. Vinodgopal, P. V. Kamat. Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **38**, S. 401–410, 1995.
- [29] K. Vinodgopal, P. V. Kamat. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coupled semiconductor thin films. *Environmental Science & Technology*, **29**, S. 841–845, 1995.
-

- 
- [30] T. Kawahara, K. Doushita, H. Tada. A large area patterned TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer type photocatalyst prepared by gravure printing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **27**, S. 301–307, 2003.
- [31] Y. Cao. A bicomponent TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> particulate film for photocatalysis. *Chemistry of Materials*, **12**, S. 3445–3448, 2000.
- [32] K. Vinodgopal, P. V. Kamat. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye. *Chemistry of Materials*, **8**, S. 2180–2187, 1996.
- [33] K. Vinodgopal, P. V. Kamat. Combine electrochemistry with photocatalysis. *Chemtech*, S. 18–22, April 1996.
- [34] Bergmann-Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6. Walter de Gruyter, 1992.
- [35] S.M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- [36] Bergmann-Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 2. Walter de Gruyter, 1987.
- [37] J. Bartella, R. Herrmann, G. Kienel, K. Röhl, H. Wagner. *Vakuumbeschichtung*, Band 3, Kapitel Kapitel 3: Messungen an dünnen Schichten nach beendetem Beschichtungsprozess. VDI-Verlag, 1994.
- [38] R. L. Ramey, W. D. McLennan. Charge-carrier mobility in polycrystalline semiconducting films based on bulk single-crystal theory. *Journal of Applied Physics*, **38**(9), S. 3491–3494, 1967.
- [39] A. S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, T. R. Ohno. Mobility in SnO<sub>2</sub>:F thin polycrystalline films: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk.
- [40] K. S. Ramaiah, V. S. Raja, A. K. Bhatnagar, R. D. Tomlinson, A. E. Hill, S. J. Chang, Y. K. Su, F. S. Juang. Optical, structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray-pyrolysis technique. *Semiconductor Science and Technology*, **15**, S. 676–683, 2000.
- [41] J. Pütz. *Lösungseinflüsse auf die Eigenschaften transparenter leitfähiger Antimon-dotierter Zinndioxid-Schichten nach dem Sol-Gel Prozess*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 1996.
- [42] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2001.
- [43] A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz, M. A. Aegerter. Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings. In *Proceedings of the 5<sup>th</sup> international conference on coatings on glass*, S. 621–628, Saarbrücken, 2005.
- [44] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya. Transparent conductors - a status review. *Thin Solid Films*, **102**, S. 1–46, 1983.
- [45] E. Spenke. *Elektronische Halbleiter*, Band 2. Auflage. Springer, 1965.
- [46] S. R. Morrison. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. Plenum Press, 1980.
- [47] F. Lohmann. *Zeitschrift für Naturforschung*, **22**(a), S. 843, 1967.
-

- 
- [48] R. Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH, 2001.
- [49] C. H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 1998.
- [50] D. Meissner, R. Reinecke, R. Memming. Photoelektrische Solarenergienutzung. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **38**(12), S. 1490–1496, 1990.
- [51] W. Schmickler. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg-Verlag, 1996.
- [52] L. L. Chang. The conduction properties of Ge-GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> n-n Heterojunctions. *Solid-State Electronics*, **8**, S. 721–728, 1965.
- [53] B. L. Sharma, R. K. Purohit. *Semiconductor Heterojunctions*. Pergamon Press, 1974.
- [54] H. Beyer. *Lehrbuch der organischen Chemie*. S. Hirzel, 1998.
- [55] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore. *Organische Chemie*. VCH, 1995.
- [56] D. Bockelmann. *Solare Reinigung verschmutzter Abwässer mittels Photokatalyse*. Dissertation, Universität Hannover, 1993.
- [57] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, **5**, S. 157–167, 2000.
- [58] D. F. Ollis. Heterogeneous photocatalysis. *CATTech*, **2**(2), S. 149–157, 1998.
- [59] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, S. 37–38, 1972.
- [60] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer. *Photochemie*. Wiley-VCH, 1998.
- [61] K. Wilke. *Photokatalyse an Titandioxid*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 1997.
- [62] J. M. Thomas, W. J. Thomas. *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*. Academic Press, 1967.
- [63] F. Kiriakidou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*, **54**, S. 119–130, 1999.
- [64] D. Bahnemann. Solare Abwasserentgiftung. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **42**(4), S. 378–388, 1994.
- [65] F. J. Schmitte. *Eigenschaften von leitenden Zinndioxid-Schichten*. Dissertation, RWTH Aachen, 1982.
- [66] N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase, K. Siratori. *Electronic Conduction in Oxides*. Springer-Verlag, 1991.
- [67] H. H. Gollek. *Untersuchungen zur Fehlordnung von Zinndioxid mit Hilfe von Temperversuchen in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Atmosphäre*. Dissertation, Universität Dortmund, 1992.
- [68] B. Kode. *Untersuchungen zu Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit von antimondotiertem Zinndioxid als Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Dotierungskonzentration*. Dissertation, Universität Dortmund, 1995.
-

- [69] P. A. Cox, R. G. Edgell, C. Hardung, W. R. Patterson, P. J. Tavener. Surface properties of antimony doped tin(IV) oxide: a study by electron spectroscopy. *Surface Science*, **123**, S. 179–203, 1982.
- [70] M. A. Malati. Entfernung von Wasserverschmutzungen durch Photokatalyse. *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, **45**(3), S. 126–128, 1994.
- [71] U. Stimming. *Elektrochemische und elektronische Eigenschaften der Passivschichten auf Eisen- und Titanelektroden*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1979.
- [72] B. Danzfuss. *Elektrochemische und photoelektrochemische Untersuchungen an ionenimplantierten Passivschichten*. Dissertation, Universität Düsseldorf, 1985.
- [73] J. V. Mantese, A. L. Micheli, A. H. Hamdi, R. W. Vest. Metalorganic deposition (MOD): A nonvacuum, spin-on, liquid-based, thin film method. *MRS Bulletin*, 1989.
- [74] R. W. Schwartz. Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chemistry of Materials*, **9**, S. S. 2325–2340, 1997.
- [75] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- [76] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials - Chemistry and Applications*. Taylor & Francis Books Ltd., 2002.
- [77] D. Vorkapic, T. Matsoukas. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(11), S. 2815–2820, 1998.
- [78] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147 & 148**, S. S. 424–436, 1992.
- [79] H. Schmidt. Grundlagen der Herstellung und Anwendung von Sol-Gel-Materialien. Seminarunterlagen, INM Saarbrücken.
- [80] D. A. Skoog, J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. Springer, 1996.
- [81] F. Kohlrausch. *Praktische Physik*, Band 2. Teubner, 1968.
- [82] A. Rawle. *PCS in 30 Minuten*. Malvern Instruments Ltd.
- [83] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg, 1994.
- [84] J. Bartella, H. Hoffmann, K.-H. Müller, G. Reiss. *Vakuumbeschichtung*, Band 3, Kapitel 4: Moderne Verfahren der Oberflächen- und Dünnschichtanalyse. VDI-Verlag, 1994.
- [85] K. H. Müller, K. Seifert, M. Wilmers. Quantitative chemical surface, in-depth, and bulk analysis by secondary neutrals mass spectrometry (SNMS). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **3**(3), S. 1367–1370, 1985.
- [86] H. Oechsner, Hrsg. *Thin film and depth profile analysis*. Springer, 1984.
- [87] H. Scholze. *Glas*. Springer-Verlag, 1988.
- [88] Schott, Borofloat33. Produktinformation, Schott Glas, Mainz.
-

- 
- [89] J. Leeb. *Synthese von dotierten Titandioxidfilmen auf Glas und Untersuchungen auf deren photokatalytische Aktivität*. Diplomarbeit, Julius-Maximilian-Universität, Würzburg, 1995.
- [90] DIN ISO 15682-D 31. Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und photometrischer und potentiometrischer Detektion.
- [91] B. Lange, Z. J. Vejdelek. *Photometrische Analyse*. VCH-Verlagsgesellschaft, 1987.
- [92] M. J. Schwuger. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Georg Thieme Verlag, 1996.
- [93] H. Fobbe. Vorlesungsskript Nanomaterialien.
- [94] L.O.T-Oriel. *Lichtquellen*, 1996.
- [95] A. L. Micheli, S.-C. Chang, D. B. Hicks. Tin oxide gas sensing microsensors from metallo-organic deposited (MOD) thin films. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **8**(9-10), S. 1095–1105, 1987.
- [96] A. Klüppelberg. *Schichtdickenmessungen und Dotierungsversuche an chemisch hergestellten SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Glas*. Diplomarbeit, Märkische Fachhochschule, Iserlohn, 2001.
- [97] J. Schwiontek. *Herstellung und Charakterisierung von optisch transparenten, elektrisch leitfähigen SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Glas*. Diplomarbeit, Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn, 2002.
- [98] M. Schönekeäse, S. Müller. *Chemische Herstellung von transparenten, hochleitfähigen Indium-Zinn-Oxidschichten auf Floatglas*. Diplomarbeit, Märkische Fachhochschule, Iserlohn, 1996.
- [99] B. Orel, U. L. Štangar, U. Opara, M. Gaberšček, K. Kalcher. Preparation and characterization of Mo- and Sb:Mo-doped SnO<sub>2</sub> sol-gel derived films for counter-electrode applications in electrochromic devices. *Journal of Materials Chemistry*, **5**(4), S. 617–624, 1995.
- [100] D. R. Lide, H. P. R. Frederikse, Hrsg. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1996.
- [101] C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger. Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, **295**, S. 95–100, 1997.
- [102] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, **47**(9), S. 4086–4089, 1976.
- [103] J. I. Pankove. *Optical Processes in semiconductors*. Prentice-Hall, Inc., 1971.
- [104] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, S. K. Sen. Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO. *Solar Energy Materials & Solar cells*, **71**, S. 103–113, 2002.
- [105] B. R. Müller, S. Majoni, D. Meissner, R. Memming. Photocatalytic oxidation of ethanol on micrometer and nanometer-sized semiconductor particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, S. 253–265, 2002.
- [106] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin Elmer Corporation, 1979.
- [107] E. A. Barringer, H. K. Bowen. Formation, packaging and sintering of monodisperse TiO<sub>2</sub> powders. *Communications of the American Ceramic Society*, S. 199–201, 1982.
-

- 
- [108] E. A. Barringer, H. K. Bowen. High-purity, monodisperse TiO<sub>2</sub> powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. *Langmuir*, **1**, S. 414–428, 1985.
- [109] H. T. Jean, T. A. Ring. Nucleation and growth of monosized TiO<sub>2</sub> powders from alcohol solution. *Langmuir*, **2**, S. 251–255, 1986.
- [110] J.-L. Look, C. F. Zukoski. Shear induced aggregation during the precipitation of titanium alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **153**(2), S. 461–482, 1992.
- [111] J.-L. Look, C. F. Zukoski. Precipitation of uniform particles: general lessons derived from titanium dioxide. *Transactions of the British Ceramic Society*, **26**, S. 1–7, 1992.
- [112] A. Hagfeldt, M. Grätzel. Light-induced reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, **95**, S. 49 – 68, 1995.
- [113] A. J. Nozik. Size quantization effects in photocatalysis. *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, S. 39–48, 1993.
- [114] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann. Preparation and characterization of quantum size titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, S. 5196–5120, 1988.
- [115] M. J. Alam, D.C. Cameron. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **25**, S. 137–145, 2002.
- [116] Y. Takahashi, Y. Matsouka. Dip-coating of TiO<sub>2</sub> films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>-diethanolamine-H<sub>2</sub>O-i-PrOH system. *Journal of Materials Science*, **23**, S. 2259–2966, 1988.
- [117] L. Gao, Q. Zhang. The promoting effect of sulfate ions on the nucleation of TiO<sub>2</sub> (anatase) nanocrystals. *Materials Transactions*, **42**(8), S. 1676–1680, 2001.
- [118] M. Henzler, W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher, 1991.
- [119] A. Wucher. Surface and thin film analysis with electron and mass spectrometric techniques. *Materials Science Forum*, **287-288**, S. 61–84, 1998.
- [120] J. Wang. *Analytical Electrochemistry*. VCH, 1994.
- [121] V. Subramanian, P. V. Kamat, E.E. Wolf. Mass-transfer and kinetic studies during the photocatalytic degradation of an azo dye on optically transparent electrode thin film. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, S. 2313–2138, 2003.
- [122] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (ab74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, S. 47–56, 2001.
- [123] A. M. Peiro, J. Peral, C. Domingo, X. Domenech, J. Ayllon. Low-temperature deposition of TiO<sub>2</sub> thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions. *Chemistry of Materials*, **13**, S. 2567–2573, 2001.
- [124] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, J. M. Herrmann. Sol-gel preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films on polymer substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **25**, S. 223–234, 2002.
-

- [125] H. Alsbury, A. Robertson. The production and evaluation of photocatalytic titanium dioxide coatings on glass tubes. *Exemplarchem*, 2003.
- [126] S. Niemann, D. Puckler. *Herstellung und Charakterisierung von photokatalytisch aktiven eisen- und niobdotierten Anatasschichten mittels des Sol-Gel-Verfahrens*. Diplomarbeit, Märkische Fachhochschule, Iserlohn, 1998.
- [127] M. Lindner. *Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators*. Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [128] H. Stuhldreher. *Anatasschichten auf Glas - Photokatalytische Aktivität unter besonderer Berücksichtigung des Nitrat-Abbaus sowie die Charakterisierung der Mikrostruktur*. Diplomarbeit, Märkische Fachhochschule, 1999.
- [129] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago. Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **3**, S. 337–347, 1999.
- [130] M. Hilgendorff, L. Spanhel, C. Rothenhäusler, G. Müller. From ZnO colloids to nanocrystalline highly conductive films. *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(10), S. 3832–3637, 1998.
- [131] Y. Natsume, H. Sakata. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating. *Thin Solid Films*, **372**, S. 30–36, 2000.
- [132] B. Pal, M. Sharon. Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, **76**, S. 82–87, 2002.
- [133] S. Yesodharan, V. Ramakrishnan, J. C. Kuriacose. The effect of doping on the photocatalytic activity of zinc oxide. *Indian Journal of Technology*, **23**, S. 71–73, 1985.
- [134] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, N. Tohge, S. Ito. Patterning effect of a sol-gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **22**, S. 53–61, 2001.
- [135] H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge, S. Ito. A patterned TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer type photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**(19), S. 4585–4587, 2000.
- [136] V. Subramanian, E. Wolf, P. V. Kamat. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films? *The Journal of Physical Chemistry: B*, **105**, S. 11439–11446, 2001.
- [137] H. Kisch, W. Macyk. Halbleiter-Photokatalyse. *Nachrichten aus der Chemie*, **50**, S. 1078–1081, 2002.
- [138] V. Brezova, A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M. Ceppan. Phenol decomposition using M<sup>n+</sup>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **109**, S. 177–183, 1997.
- [139] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann. Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Aktivität von TiO<sub>2</sub>-Quantenteilchen. *Angewandte Chemie*, **106**(10), S. 1148–1149, 1994.
-



- 
- [140] L. B. Khalil, W. E. Mourad, M. W. Rophael. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, **17**, S. 267–273, 1998.
- [141] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann. Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO and desert sand. *Environmental Science & Technology*, **22**(7), S. 798–806, 1988.
- [142] M. N. Kamalasanan, N. Deepak Kumar, S. Chandra. Structural, optical and dielectrical properties of sol-gel derived SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, **74**(1), S. 679–686, 1993.
- [143] Y. Mori, Y. Okatsu, Y. Tsujimoto. Titanium dioxide nanoparticles produced in water-in-oil emulsion. *Journal of Nanoparticle Research*, **3**, S. 219–225, 2001.
- [144] H. R. Christen, G. Baars. *Chemie*. Sauerländer Diesterweg, 1997.
- [145] X. Qian, D. Qin, Q. Sond, Y. Bai, T. Li, X. Tang, E. Wang, S. Dong. Surface photovoltage spectra and photoelectrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes. *Thin Solid Films*, **385**, S. 152–161, 2001.
- [146] I. Bedja, P. V. Kamat. Capped semiconductor colloids. synthesis and photoelectrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub>-capped SnO<sub>2</sub> nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, S. 9182–9188, 1995.
-