

Polyol-vermittelte Präparation nanoskaliger Oxidpartikel**

Claus Feldmann* und
Hans-Otto Jungk

Nanoskalige Oxidpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 30 bis 300 nm gewinnen zunehmend technische Bedeutung für klassische Anwendungsgebiete wie Katalysatoren, passive elektronische Bauelemente oder keramische Werkstoffe.^[1] Sie tragen jedoch auch essentiell zur Realisierung völlig neuartiger Konzepte wie transparenten Solarzellen^[2] oder photonischen Kristallen^[3] bei. Darüber hinaus spielen sie eine wichtige Rolle bei der gezielten Oberflächenmodifizierung (z.B. Passivierung, Härtung, Färbung) unterschiedlichster Substrate in Form von Coatings.^[4] In Bezug auf alle genannten Anwendungsgebiete sind neben der Partikelgröße ein geringer Agglomerationsgrad und eine möglichst monodisperse Größenverteilung wünschenswert, um eine homogene Anordnung von Partikeln in dünnen Filmen oder als Coating zu ermöglichen. Wir berichten mit der Polyol-Methode über einen viel versprechenden präparativen Zugang zu derartigen Oxidpartikeln.

Die Polyol-Methode wurde ursprünglich zur Herstellung von elementaren Metallen sowie von Legierungen beschrieben.^[5] Dort werden die reduzierenden Eigenschaften eines hochsiedenden Alkohols (z.B. Glycerin, Glycol) gegenüber einer geeigneten Metallvorstufe genutzt. Im Hinblick auf Oxidmaterialien liegen mit ZnO, Fe₂O₃, CoAl₂O₄ und Bi₂O₃ hingegen bislang nur geringe Kenntnisse vor.^[6] Unsere Untersuchungen zeigen, dass sich die Polyol-Methode, die im Falle von Oxiden auch als bei erhöhter Temperatur durchgeführter Sol-Gel-Prozess aufgefasst werden kann, zur Präparation einer Vielzahl an binären und ternären Oxiden eignet.

Durch Erhitzen geeigneter Metallsalze und einer definierten Menge Wasser in Diethylen glycol (DEG) erhält man in einfacher Weise Suspensionen unterschiedlichster Materialien (Abbildung 1, Tabelle 1). Diese Oxidpartikel-Suspensionen sind kolloidal stabil und können einen Feststoffgehalt bis zu 20 Gew.-% aufweisen. Eine detaillierte Charakterisierung der hergestellten Oxidpartikel ist hier beispielhaft für Cu₂O, TiO₂ und Nb₂O₅ aufgeführt. Monodisperse und nanoskalige TiO₂-Partikel sind auch mit anderen Methoden präparativ gut zugänglich,^[7] Cu₂O und Nb₂O₅ wurden hingegen bislang nur in Form nichtstrukturierter bzw. amorpher Filme oder als Partikel mit sehr inhomogener Größenverteilung beschrieben. In beiden Fällen wurde zudem die Präparation bei



Abbildung 1. Verschiedene Oxidpartikel-Suspensionen in DEG.

Tabelle 1. Mit der Polyol-Methode hergestellte nanoskalige Oxidpartikel.

Cu ₂ O	CoO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅	MoO ₃	MgAl ₂ O ₄
	ZnO	Bi ₂ O ₃	SnO ₂	Nb ₂ O ₅	WO ₃	BaAl ₂ O ₄
	CdO	Y ₂ O ₃	TiO ₂	Ta ₂ O ₅		CoAl ₂ O ₄
		La ₂ O ₃	ZrO ₂			ZnCo ₂ O ₄
		Cr ₂ O ₃				
		Fe ₂ O ₃				

vergleichsweise hohen Temperaturen (500–1000 °C) durchgeführt.^[8, 9]

Die mit der Polyol-Methode hergestellten Oxidpartikel können nach dem Abtrennen aus der Suspension durch Zentrifugieren näher untersucht werden. Die resultierenden Pulver weisen bereits unmittelbar nach der Synthese mit 180 °C als höchster Temperatur (z.B. Cu₂O, TiO₂) oder nach kurzzeitigem Erhitzen auf überraschend niedrige Temperaturen (z.B. Nb₂O₅, 15 min bei 300 °C) eine hohe Kristallinität auf (Abbildung 2). Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen das Vorliegen sphärischer, nanoskaliger und weitgehend monodisperser Oxidpartikel (Abbildung 3). Durch Anpassung der experimentellen Bedingungen, insbesondere der Konzentration an Metallvorstufe und Wasser, kann ein mittlerer Partikeldurchmesser zwischen etwa 30 und 200 nm realisiert werden.^[6] Der sphärische Habitus der Oxidpartikel ist maßgeblich auf die Bedeckung der Wachstumsflächen mit dem Chelatbildner Diethylen glycol zurückzuführen. Ein inhomogenes Keimwachstum wird hierdurch unterdrückt. Differentialthermoanalytische (DTA)/thermogravimetrische (TG)-Untersuchungen ergaben, dass der auf den Partikeloberflächen anhaftende DEG-Film durch Erhitzen auf 250 °C vollständig entfernt werden kann. Die Pulvermaterialien weisen danach Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberflächen um 100 m² g⁻¹ auf.

Laserbeugungsuntersuchungen an Oxidpartikel-Suspensionen bestätigen die durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) an Pulvern bestimmten mittleren Partikeldurchmesser (Abbildung 4). In Suspension liegen demnach tatsächlich einzelne, nichtagglomerierte Oxidpartikel vor. Dies ist umso bemerkenswerter, als neben DEG keine zusätzlichen Stabilisatoren erforderlich sind. Wird die DEG-Suspension hingegen mit Wasser gemischt, so bricht der kolloidale Zustand zusammen und es kommt zu einer raschen Agglomeration der Oxidpartikel (Abbildung 4). In Gegenwart eines geeigneten Substrates kann die Destabilisierung des Kolloids jedoch

[*] Dr. C. Feldmann, H.-O. Jungk

Philips GmbH

Forschungslaboratorien

52066 Aachen (Deutschland)

Fax: (+49) 241-6003-465

E-mail: claus.feldmann@philips.com

[**] Wir danken Jacqueline Merikhi und Gerd Much für die Durchführung der SEM- bzw. der AFM-Untersuchungen.

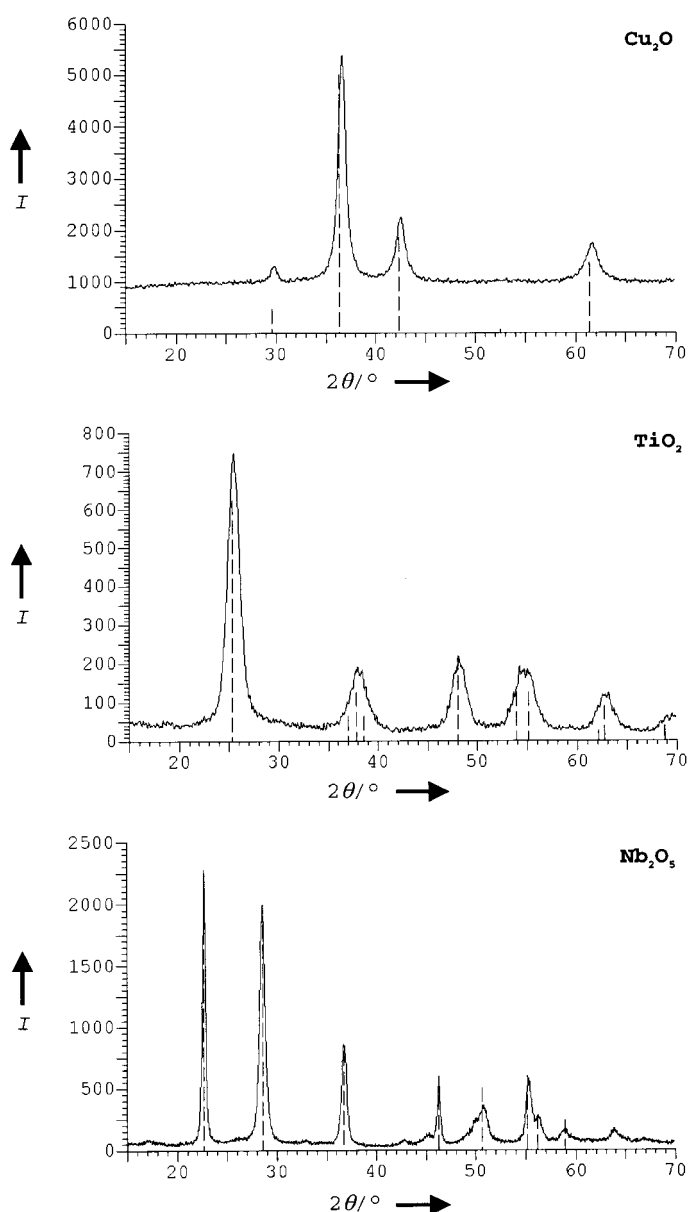


Abbildung 2. Pulverdiffraktogramme von Cu_2O (ICDD-Ref. 05-0667/Cuprit), TiO_2 (ICDD-Ref. 21-1272/Anatas) und Nb_2O_5 (ICDD-Ref. 28-0317).

genutzt werden, um Oxidpartikel gezielt auf der Substratoberfläche zur Haftung zu bringen. Mit gängigen Methoden wie Tauchen oder Spin-Coating können dünne und homogene Oxidpartikelschichten auf planaren Substraten, z.B. einer Glasplatte, aufgebracht werden (Abbildung 5). Darüber hinaus können aber auch Substrate mit gekrümmten Oberflächen homogen bedeckt werden. So kann das Substrat, z.B. Al_2O_3 -Pulver, selbst aus Partikeln bestehen (Abbildung 5). Unter Beachtung der relevanten Einflussgrößen (z.B. Polarität und Ladung der Oberfläche)^[10] ist eine nahezu unmittelbare und zuverlässige Haftung zwischen Substrat und Oxidpartikeln gegeben. Die im gezeigten Beispiel erzielte Bedeckung der Al_2O_3 -Oberfläche mit einzelnen, nanoskaligen Nb_2O_5 -Partikeln ist als weiterer Beleg für das Vorliegen nichtagglomerierter Oxidpartikel in der DEG-Suspension zu werten.

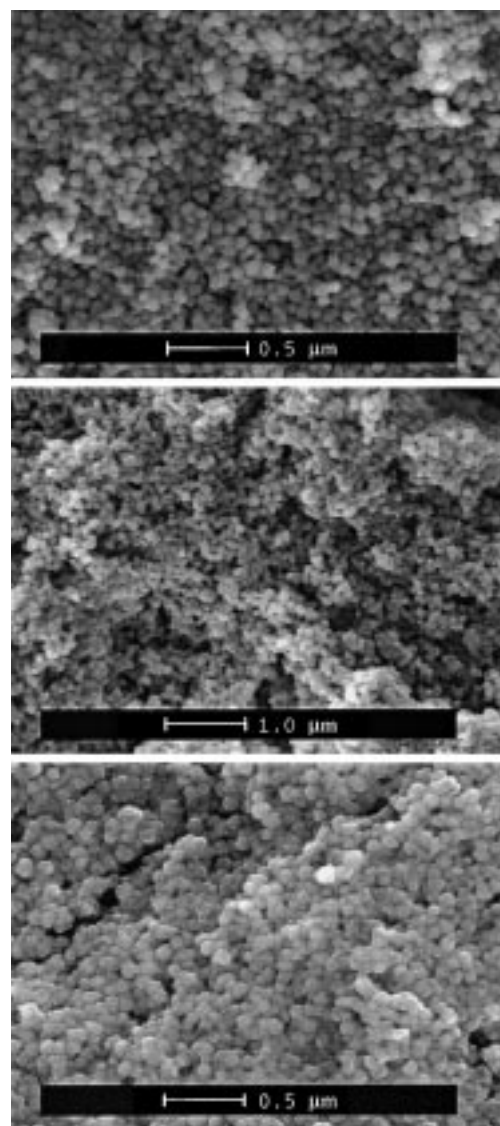


Abbildung 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Cu_2O - (oben), TiO_2 - (Mitte) und Nb_2O_5 -Partikeln (unten).

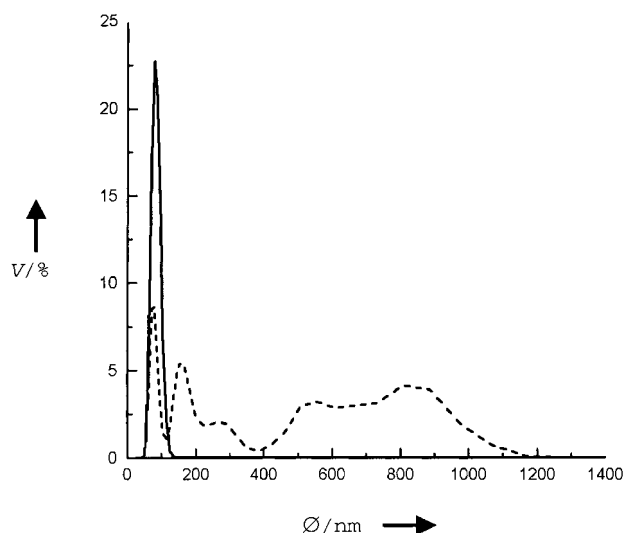


Abbildung 4. Partikeldurchmesser (\varnothing) von Nb_2O_5 -Partikeln in DEG (—) und 30 min nach dem Mischen mit Wasser (---).

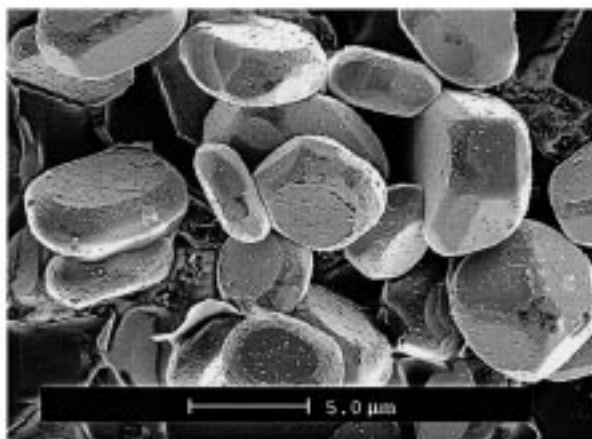
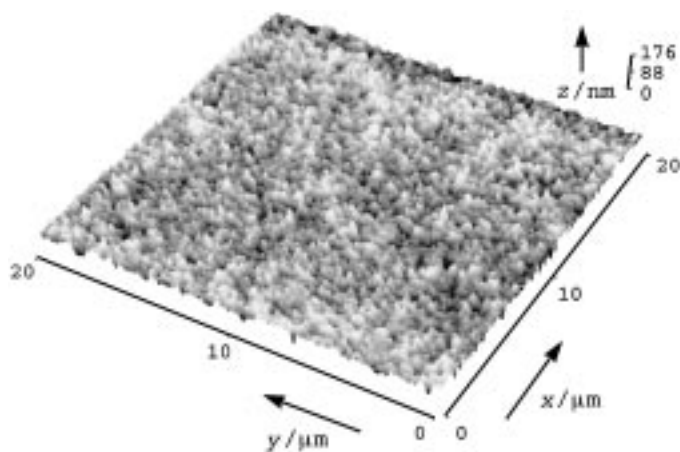


Abbildung 5. Bedeckung einer Glasplatte (oben) sowie eines Al_2O_3 -Pulvers (unten) mit Nb_2O_5 -Partikeln.

Vor allem die breite Anwendbarkeit sowie die Herstellbarkeit nanoskaliger und kristalliner Oxide bei mäßigen Temperaturen erweisen sich als Stärke der Polyol-Methode. Aufgrund des vergleichsweise hohen Feststoffgehaltes bei gleichzeitiger Abwesenheit zusätzlicher Stabilisatoren erscheinen die Oxidpartikel-Suspensionen in Diethylenglycol zur Bedeckung und Modifizierung von Oberflächen auch technisch interessant. Erste Untersuchungen haben inzwischen außerdem ergeben, dass neben Oxiden auch Sulfide (z. B. ZnS) und Phosphate (z. B. LaPO_4) mit der Polyol-Methode in Form nanoskaliger Partikel hergestellt werden können.^[11]

Experimentelles

Zur Präparation von Cu_2O -, TiO_2 - und Nb_2O_5 -Oxidpartikeln wurden zunächst 50 mL DEG (99.9%; Merck) in einem 250-mL-Rundkolben vorgelegt. Unter heftigem Rühren wurde eine Lösung von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ (2.3 mm; 99%; Alfa), $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (2.3 mm; 99.999%; Aldrich) oder $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (2.3 mm; 99.95%; Heraeus) zugegeben und die klare Lösung auf 140 °C erhitzt. Nachfolgend wurden 2 mL demineralisiertes Wasser hinzugegeben und 2 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff durch Zentrifugieren der Suspension abgetrennt. Er wurde zweimal in Ethanol resuspendiert und erneut abzentrifugiert, um restliches DEG zu entfernen. Zur Bedeckung von planaren Substraten (z. B. Glasplatten) wurden die Oxidpartikel-Suspensionen in DEG im Verhältnis 1:1 bis 1:10 mit Wasser gemischt. Diese Gemische wurden durch Tauchen oder Spin-Coating auf das Substrat aufgebracht. Pulversubstrate (z. B. Al_2O_3 -

Partikel) wurden in Wasser suspendiert und die DEG-Suspension wurde direkt langsam zugetropft.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Philips-Goniometer PW1050 mit Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen (Graphitmonochromator, Proportionalzähler, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Philips/FEI-Rasterelektronenmikroskop XL30 durchgeführt (Proben mit Kohlenstoff bedampft, Beschleunigungsspannungen 5–10 kV). Zur Bestimmung der Partikelgröße in Suspension diente ein Coulter-LS230-Gerät (Laserleistung 5 mW bei 750 nm, Halogenlampe mit 150 lm bei 2900 K, Detektor mit 126 Photodioden). Für die Kraftmikroskopie (AFM)-Untersuchungen wurde ein Topometrix-Explorer verwendet (Si_3N_4 -Spitze, vertikaler Abstand < 2 μm , lateraler Abstand < 150 μm).

Eingegangen am 10. August 2000 [Z15617]

- [1] a) H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **1989**, 33, 223; b) D. Hennings, M. Klee, R. Waser, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 334; c) J. H. Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; d) L. V. Interrante, M. J. Hampton-Smith, *Chemistry of Advanced Materials*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; e) K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura, H. Kokado, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2558, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2509.
- [2] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737; b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [3] a) G. Subramanian, V. N. Manoharan, J. D. Thorne, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1261; b) O. D. Veltev, E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 531; c) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- [4] a) H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier, Amsterdam, **1984**; b) R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications, Oxford, **1992**; c) J. B. Wachtman, R. A. Haber, *Ceramic Films and Coatings*, Noyes Publications, Park Ridge, **1993**.
- [5] a) F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *Mater. Res. Bull.* **1989**, 29; b) L. K. Kurihara, G. M. Chow, P. E. Schoen, *Nanostruct. Mater.* **1995**, 5, 607; c) P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fievet-Vincent, F. Fievet, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1032; d) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989.
- [6] a) D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fievet, *J. Mater. Res.* **1994**, 10, 77; b) J. Merikhi, H.-O. Jungk, C. Feldmann, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1311; c) H.-O. Jungk, C. Feldmann, *J. Mater. Res.* **2000**, 15, 2244; d) J. Merikhi, C. Feldmann, *J. Mater. Sci.*, im Druck.
- [7] a) E. Matijevic, *Langmuir* **1986**, 2, 12; b) J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 259; c) E. Matijevic, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 412; d) M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C. J. Serna, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 212; e) H. Herrig, R. Hempelmann, *Mater. Lett.* **1996**, 27, 287; f) G. L. Li, G. H. Wang, *Nanostruct. Mater.* **1999**, 11, 663; g) Y. Juan, M. Sen, M. F. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1417.
- [8] a) T. Takahashi, J. Suzuki, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, 7, 1251; b) D. Majumdar, T. A. Shefelbine, T. T. Kodas, H. D. Glicksman, *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 2861.
- [9] a) M. Guenin, R. Frey, E. Garbowski, P. Vergnon, *J. Mater. Sci.* **1988**, 23, 1009; b) N. P. Bansal, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 4481; c) N. Özer, D. G. Chen, C. M. Lampert, *Thin Solid Films* **1996**, 277, 162.
- [10] a) N. Kallay, *Mater. Res. Bull.* **1990**, 41; b) D. Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) J. Merikhi, C. Feldmann, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 223, 229.
- [11] H.-O. Jungk, C. Feldmann, *J. Mater. Chem.*, eingereicht.