

DOI: 10.1002/ange.200500663

MgO-Nanowürfel: über die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Teilchengröße**

Slavica Stankic, Markus Müller, Oliver Diwald,
Martin Sterrer, Erich Knözinger* und
Johannes Bernardi

Einblicke in die chemische Reaktivität von definierten Oberflächenstrukturen können auch bei polykristallinen Materialien nur auf atomarer Größenskala gewonnen werden.^[1,2] Dabei weichen die Eigenschaften von Ionen auf der Kristallitoberfläche sehr stark voneinander ab, da normalerweise eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächenebenen mit einer nur schwer kontrollierbaren Konzentration an Kanten, Stufen und Punktdefekten vorliegt. Entsprechend kompliziert ist die Beschreibung der energetischen Eigenschaften der Oberfläche. Deshalb zählt die Charakterisierung von Punktdefekten bezüglich ihrer lokalen Struktur und ihrer Funktion in komplex ablaufenden chemischen Oberflächenprozessen zu den großen Herausforderungen in der Katalyse-Forschung.^[1–4] Magnesiumoxid (MgO) ist für solche Studien ein besonders gut geeignetes Modellsystem, weil es in der verhältnismäßig einfachen Kochsalzstruktur kristallisiert und die Festkörperteilchen durch eine hohe Konzentration an thermodynamisch stabilen (100)-Ebenen begrenzt sind. Darüber hinaus handelt es sich bei MgO um eine nichtleitende ionische Verbindung. Niedrig koordinierte Ionen, denen eine erhöhte chemische Reaktivität zugesprochen wird, weisen spezifische optische Absorptionen im UV-Bereich auf, die auf die Bildung von Oberflächen-Exzitonen zurückgeführt werden.^[2,5] Aus diesem Grund ist die Untersuchung der optischen Eigenschaften von hochdisperssem MgO ein vielversprechender Ansatz, um einen direkten Zusammenhang zwischen bestimmten Oberflächentopologi-

en, wie Ecken, Kanten und Stufen, und den dazugehörigen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften herzustellen.^[5–8] Für eine aussagekräftige Charakterisierung von Oberflächenzentren sind nanokristalline Festkörper von Vorteil, da bei diesen Materialien die Zahlen von Oberflächenzentren und von entsprechenden Zentren im Kristallit-Innenen größenordnungsmäßig vergleichbar sind, was der Empfindlichkeit der Oberflächencharakterisierung zugute kommt.^[9–11]

Hier berichten wir über MgO-Partikel, die durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD; chemical vapor deposition) hergestellt wurden und deren Kantenlängen im Bereich weniger Nanometer liegen. Abhängig von den Parametern während der CVD können ihre mittleren Partikelgrößen zwischen 3 nm und 10 nm eingestellt werden. Nach thermischer Behandlung unter Hochvakuumbedingungen ($p < 5 \times 10^{-6}$ mbar) bei 1170 K nehmen die Partikel kubische Gestalt an.^[12] Die Einstellung der Würfelgröße ist wichtig, da sie die Konzentrationsverhältnisse von Eck- zu Kanten-Ionen und somit die optischen und chemischen Eigenschaften des Materials bestimmt. Größenabhängige Trends in der relativen Intensität von Absorptions- und Photolumineszenzbanden konnten im Bereich von ultravioletter Strahlung beobachtet werden. Überraschendes Ergebnis war dabei die Entdeckung einer Emissionsbande an den kleinsten Würfeln ($d < 9$ nm), die vermutlich einer Desaktivierung von angeregten Zuständen an Ecken von MgO-Nanowürfel zuzuordnen ist.

Die MgO-Nanopartikel wurden in einem Fließreaktor-system durch die Gasphasenreaktion von Metaldampf mit einem geeigneten Oxidans hergestellt. Bei Drücken unter 20 mbar werden Mg-Atome durch Verdampfung von Magnesiummetall erzeugt und in einem konstanten Argonfluss an eine Stelle transportiert, an der das Oxidans Zutritt. Dort verbrennt der Mg-Dampf alternativ mit trockener Luft (Probe A), O₂ (Probe B) oder N₂O (Probe C). Die Abscheidung der entstandenen Oxidpartikel erfolgt am Ende der Flugstrecke bei Raumtemperatur in einem Edelmetallnetz.^[13] Daran schließt sich die thermische Aktivierung des jeweiligen Materials bei bis zu 1170 K unter Hochvakuumbedingungen an. Abbildung 1 zeigt typische Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen der Nanowürfel der Proben A, B und C nach einer derartigen Behandlung.

Die Art und Konzentration des Oxidationsmittels hat grundlegenden Einfluss auf den Keimbildungsprozess der entstehenden Teilchen und damit auf Größe und Gestalt der Partikel. Dies ist anhand der Teilchengrößenverteilungen in Abbildung 2 veranschaulicht.^[14] Die Partikel der Probe A weisen im Vergleich zu B und C eine etwas stärker gestörte kubische Gestalt auf und haben einen mittleren Partikeldurchmesser von 10 nm, wohingegen die Proben B und C im Mittel aus 5 nm bzw. 3 nm großen Würfeln bestehen.

Die optischen Eigenschaften der Nanowürfel wurden durch diffuse UV-Reflexionsspektroskopie untersucht. Um die Absorptionsmessung störende Photolumineszenzeffekte auszuschließen, wurden die Spektren unter 10 mbar Sauerstoff aufgenommen (Abbildung 3).^[15] Zwei Trends sind mit abnehmender Partikelgröße von Probe A (10 nm) zu Probe C (3 nm) klar erkennbar:

- 1) Das Maximum der höherenergetischen Absorption verschiebt sich von 220 nm (5.6 eV) nach 230 nm (5.4 eV).

[*] Dipl.-Chem. S. Stankic, Dipl.-Ing. (FH) M. Müller, Dr. O. Diwald, Dr. M. Sterrer,* Prof. E. Knözinger
Institut für Materialchemie
Technische Universität Wien
Veterinärplatz 1/GA, 1210 Wien (Österreich)
Fax: (+43) 1-2507-73890
E-mail: knoe@imc.tuwien.ac.at

Dr. J. Bernardi
Service-Einrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie
Technische Universität Wien
Wiedner Hauptstraße 8–10/137, 1040 Wien (Österreich)

[†] Derzeitige Adresse: Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken T. Berger, K. Beck, P. V. Sushko und A. L. Shluger für viele bereichernde Gespräche und Ratschläge. Die Arbeiten wurden durch finanzielle Unterstützung des österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekte P14731-CHE und P14730-CHE) und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien (H-175/2001) ermöglicht.

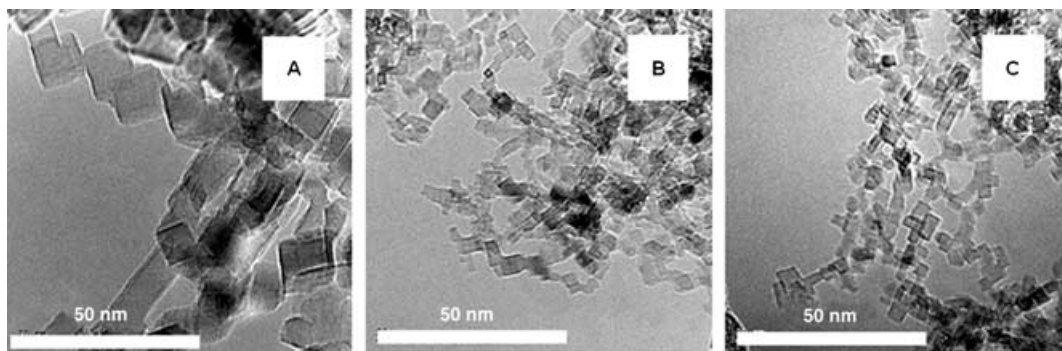


Abbildung 1. Typische TEM-Aufnahmen von MgO-Nanowürfeln, die durch chemische Gasphasenabscheidung hergestellt und anschließend unter Hochvakuumbedingungen bei $p < 5 \times 10^{-6}$ mbar bei 1170 K thermisch aktiviert wurden. Zur Herstellung der Proben A, B und C wurden unterschiedliche Oxidationsmittel eingesetzt, wie im Text näher ausgeführt ist.

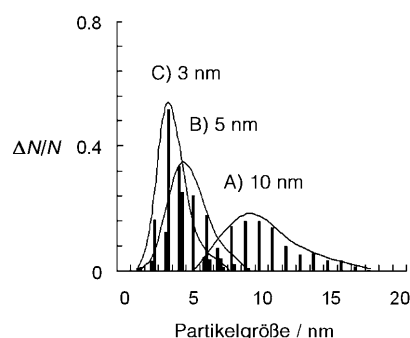


Abbildung 2. Relative Größenverteilung der MgO-Nanowürfel; etwa 200 Partikel wurden jeweils zur Auszählung herangezogen.

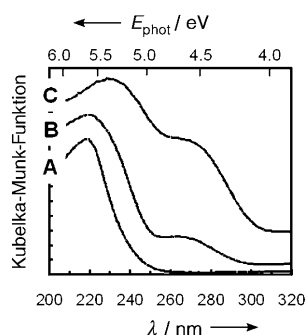


Abbildung 3. Diffuse UV-Reflexionsspektren der Proben A, B und C. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven in Ordinatenrichtung versetzt dargestellt.

- 2) Die Bande bei 270 nm (4.6 eV), die bei Probe A (10 nm) gar nicht auftritt, gewinnt an relativer Intensität.

Die zweite Beobachtung schließt nahtlos an bereits veröffentlichte Zuordnungen der Absorptionsbanden an: Mit einer Energie von 5.4 eV ($\lambda = 230$ nm) können vierfach koordinierte Anionen in den Kanten der Nanowürfel angeregt werden, wohingegen die Absorption bei 4.6 eV ($\lambda = 270$ nm) auf die Anregung von dreifach koordinierten Anionen in Eckpositionen zurückzuführen ist.^[2,5,8] Größere Würfel haben ein geringeres Verhältnis von Eck- zu Kanten-Ionen. Dies wird anhand von Tabelle 1 veranschau-

Tabelle 1: Berechnete Zahl an vierfach und dreifach koordinierten Oberflächenionen als Funktion der Partikelgröße. Die Angaben beziehen sich auf 100 mg MgO-Pulver und ideale Kuben.

mittlere Kantenlänge [nm]	Zahl der Partikel	Zahl der O^{2-} -Ionen auf Eckplätzen	Zahl der O^{2-} -Ionen auf Kantenplätzen	Verhältnis Eck- O^{2-} / Kanten- O^{2-}
3	3.6×10^{17}	1.4×10^{18}	3.5×10^{19}	0.04
5	8.4×10^{16}	3.4×10^{17}	1.5×10^{19}	0.02
10	1.0×10^{16}	4×10^{16}	3.7×10^{18}	0.01

licht, in der die berechneten Zahlen an unterschiedlich koordinierten O^{2-} -Ionen auf Oberflächenplätzen als Funktion der Kantenlänge idealer Würfel aufgelistet sind. Zur Berechnung wurde ein Wert von 2.1 Å für den zwischenionischen Abstand $Mg^{2+}-O^{2-}$ angenommen. Für eine konstante Probenmenge von 100 mg variiert somit die Zahl an O^{2-} -Ionen auf Eckplätzen zwischen 4×10^{16} für 10 nm und 144×10^{16} für 3 nm Kantenlänge. Damit erhöht sich das Verhältnis von Eck- zu Kanten-Ionen von 0.01 zu 0.04. Dieser Trend ist qualitativ durch den relativen Anstieg der Absorption bei 270 nm (Absorption an Ecken) gegenüber der Absorption bei 240 nm (Absorption an Kanten) in den diffusen Reflexionsspektren in Abbildung 3 wiedergegeben.

Lumineszenzspektren der drei Proben von MgO-Nanowürfeln wurden bei 300 K gemessen (Abbildung 4). Die Anregungen bei 240 nm (5.2 eV) und 270 nm (4.6 eV) führen zu relativ breiten Emissionsbanden ($\Delta E_{1/2} = 0.8$ eV), deren Maxima bei 370 (3.4 eV) bzw. 380 nm (3.3 eV) liegen. Das Lumineszenzsignal bei 370 nm (Anregung bei 240 nm) ist literaturbekannt,^[16–20] während das signifikant um 10 nm nach 380 nm verschobene Signal (Anregung bei 270 nm) im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beobachtet wurde.^[21] Es zeigt eine besonders hohe Intensität bei den Proben mit geringerer Kantenlänge (B und C mit 5 bzw. 3 nm gegenüber A mit 10 nm).^[22] Die Anregung von Eck-Anionen erzeugt an genau diesen Zentren Exzitonen, die dann unter Emission von Photonen der Wellenlänge 380 nm (3.3 eV) desaktiviert werden. Dieser bevorzugt an kleinen MgO-Würfeln beobachtete Lumineszenzeffekt (Abbildung 4) kann nur auf der Basis einer erhöhten Konzentration von Eck-Anionen verstanden werden (Tabelle 1). Die deutlich

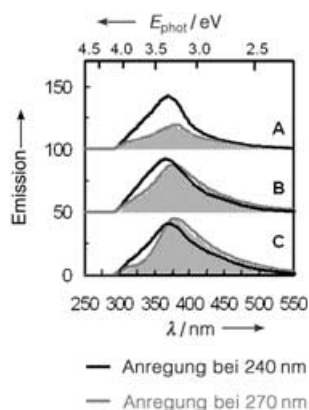


Abbildung 4. Photolumineszenzspektren der Proben A (10 nm), B (5 nm) und C (3 nm). Zum besseren Vergleich wurden die Emissionssignale, die der Anregung bei 240 nm entsprechen (schwarze Kurven), jeweils auf den gleichen nominalen Intensitätswert gesetzt und als Intensitätsstandard für die Banden nach Anregung bei 270 nm (graue Kurven) verwendet.

höhere Stokes-Verschiebung im Fall der Emissionsbande bei 370 nm (5.4 nach 3.4 eV gegenüber 4.6 nach 3.3 eV) ist dann über einen Energietransfer von einem vierfach koordinierten Kanten-Anion, an dem der Anregungsprozess abläuft, zu einem dreifach koordinierten Eck-Anion als Emissionszentrum^[6,8,16] zu verstehen. Somit ist die Lumineszenzbande bei 380 nm (3.3 eV) einem bislang nicht bekannten Elektronenübergang auf MgO-Oberflächen zuzuordnen. Dies ist in Einklang mit ESR-Untersuchungen, die bei der wellenlängenselektiven Bestrahlung von MgO-Nanowürfeln die Existenz von zwei Typen lokalisierter Defektelektronenzentren, d.h. O⁻-Radikalen, auf der MgO-Oberfläche unter Beweis stellten.^[23] Die Tatsache, dass die lokalen Kristallfeldaufspaltungen der beiden radikalischen Oberflächenspezies sehr ähnlich sind, passt gut in das Bild der beiden Lumineszenzcentren, die zwar bei fast gleichen Energien emittieren, aber bei deutlich unterschiedlichen Energien angeregt werden. Ganz offensichtlich eröffnet die Verknüpfung von optischen Eigenschaften mit der Erzeugung radikalischer Oberflächenzustände auf MgO-Nanopartikeln völlig neue Perspektiven für die physikalische und chemische Aktivierung wohldefinierter lokaler Oberflächenstrukturen. Weitere Forschungen sind allerdings erforderlich, um die Natur der beteiligten Exzitonen, insbesondere ihre Mobilität, besser zu verstehen. Dabei spielt natürlich der Einfluss des Verhältnisses von Eck- zu Kanten-Anionen auf die Reaktivität eine Schlüsselrolle.

Zusammenfassend ermöglicht die chemische Gasphasenabscheidung mit anschließender thermischer Aktivierung bei 1173 K und 10^{-6} mbar die größenkontrollierte Herstellung von MgO-Nanowürfeln. Damit eröffnet sich ein eleganter Zugang zur Steuerung des Verhältnisses von Eck- und Kanten-Ionen, das über UV-Absorptions- und UV-Lumineszenzspektroskopie überwacht werden kann und die optischen Eigenschaften dieser Partikel entscheidend prägt. Nicht zuletzt wegen der Möglichkeit, die Teilchengröße präparativ einzustellen, sind die MgO-Nanowürfel ein wertvolles Modellsystem für Oberflächenuntersuchungen an hochdispersen

Materialien. Darüber hinaus scheinen sie auch als ideale Bauelemente zur Herstellung größerer mesoskopisch strukturierter Netzwerke geeignet zu sein.

Experimentelles

Die drei MgO-Proben A, B und C wurden durch Verbrennung von Mg-Dampf mit unterschiedlichen Oxidationsgasen erhalten (A: trockene Luft (N₂/O₂ 4:1), B: O₂,^[13] C: N₂O). Die Flussgeschwindigkeiten für Argon und das Oxidationsmittel liegen bei 1220 bzw. 82 s cm⁻³ min⁻¹. Für Diffuse-UV-Reflexions- und Photolumineszenzmessungen wurde die Probe in eine HV-dichte Quarz zelle überführt und zunächst bei 873 K in Sauerstoff thermisch behandelt, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Danach folgte die stufenweise Erhöhung der Temperatur im dynamischen Vakuum (5 K min⁻¹). Am Ende wurde die Probe 3–10 h der Maximaltemperatur von 1173 K bei $p = 5 \times 10^{-6}$ mbar ausgesetzt, bis die letzten Anzeichen der Präsenz von Hydroxy- und Carbonatgruppen auf der Oberfläche verschwunden waren (IR).

Für die Photolumineszenzmessungen stand das Perkin-Elmer-LS50B-System mit gepulster Xe-Entladungslampe als Lichtquelle zur Verfügung. Im Strahlengang des Anregungslichtes befand sich ein UG5-Filter in Verbindung mit einem 295-nm-„long pass“-Filter für die Emissionsseite. Die Messungen der diffusen UV-Reflexion wurden an dem Perkin-Elmer-Lambda-15-Spektralphotometer mit integrierender Kugel durchgeführt. Bei den TEM-Messungen wurde ein TEM-„holey carbon“-Netz in dieselbe Metalloxid-Pulverprobe eingetaucht, die vorher auch bei den spektroskopischen Untersuchungen zur Anwendung kam. Das verwendete TEM-Gerät war das Modell TECNAI F 20, das mit einer Feldemissions-Elektronenquelle und einem „S-Twin“-Objektiv ausgestattet ist. Die Bilder wurden mit der Kamera Gatan 794 Multi Scan registriert. Die Anwesenheit von Stickstoffverunreinigungen kann bei allen Proben anhand von EELS-Messungen unter Verwendung des Gatan-Image-Filters GIF 2001 ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 22. Februar 2005

Online veröffentlicht am 6. Juli 2005

Stichwörter: Diffuse UV-Reflexion · Magnesiumoxid · Nanostrukturen · Photolumineszenzspektroskopie · Transmissionselektronenmikroskopie

- [1] a) V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**; b) G. Pacchioni, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1041–1047; c) C. Barth, C. R. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 196102; d) M. Chiesa, M. C. Paganini, E. Giamello, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1801–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1759–1761; e) Z. Yan, S. Chinta, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, Jr., D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1604–1605.
- [2] a) G. Spoto, E. N. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *76*, 71–146; b) E. Garrone, A. Zecchina, F. S. Stone, *Philos. Mag.* **1980**, *42*, 683–703.
- [3] H. Knözinger, *Science* **2000**, *287*, 1407–1408.
- [4] P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12907–12913.
- [5] P. V. Sushko, J. L. Gavartin, A. L. Shluger, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2269–2276.
- [6] M. Sterrer, T. Berger, O. Diwald, E. Knözinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 195–199.
- [7] D. Ricci, C. Di Valentin, G. Pacchioni, P. V. Sushko, A. L. Shluger, E. Giamello, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 738–747.

- [8] a) A. L. Shluger, P. V. Sushko, L. N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 2417–2430; b) P. V. Sushko, A. L. Shluger, *Surf. Sci.* **1999**, 421, L157–L165.
- [9] R. Kakkar, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18140–18148.
- [10] R. M. Richards, A. M. Volodin, A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4299–4305.
- [11] Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, D. E. McCready, J. S. Young, A. Dohnalkova, R. S. Smith, B. D. Kay, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3526–3529.
- [12] Diese Probenvorbereitung ergibt eine vollständig dehydroxylierte Probenoberfläche, wie durch IR-Spektroskopie gezeigt werden kann.
- [13] Detailangaben zu dieser Prozedur sind gegeben in: E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, *Surf. Sci.* **1993**, 290, 388–402.
- [14] Die zugrunde liegenden Unterschiede beim Keimbildungsprozess und beim Partikelwachstum während des CVD-Prozesses sind Gegenstand laufender Untersuchungen.
- [15] Molekularer Sauerstoff in der Gasphase löscht Lumineszenz und vermeidet dadurch Artefakte, die bei der Messungen der diffusen Reflexion auftreten können. Dieser Löscheffekt zeigt außerdem deutlich, dass die UV-Licht absorbierenden und emittierenden Zentren tatsächlich in der Oberfläche angesiedelt sind.
- [16] a) S. Coluccia, A. M. Deane, A. J. Tench, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 2913–2922; b) S. Coluccia in *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces* (Hrsg.: M. Che, G. C. Bond), Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 59–69.
- [17] M. Anpo, M. Che, *Adv. Catal.* **2000**, 44, 120–248.
- [18] M. Anpo, Y. Yamada, Y. Kubokawa, S. Coluccia, A. Zecchina, M. Che, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 751–764.
- [19] S. G. MacLean, W. W. Duley, *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, 45, 227–235.
- [20] M. L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. M. Krafft, M. Che, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2404–2413.
- [21] Bei nicht vollständig dehydroxylierten Proben wurden in diesen Studien auch Emissionen bei größeren Wellenlängen beobachtet ($\lambda > 450$ nm).
- [22] Die Intensitätstrends der Absorptionsbanden bei 240 nm und 270 nm in Abbildung 3 und die der zugehörigen Emissionsbanden in Abbildung 4 skalieren nicht direkt miteinander. Dieser Sachverhalt wird einem der folgenden Gründe, oder einer Kombination hiervon, zugeschrieben: a) Die Querschnitte der Absorption (gemessen in O_2) und Emission (gemessen bei $p < 10^{-6}$ mbar) sind unbekannt und könnten von der Partikelgröße abhängen. b) Detektierbares Licht geht durch Rayleigh-Streuung in das Innere der Probenzelle verloren; diese hängt stark von der Partikelgröße ($\sim d^3$) und der Frequenz ($\sim \nu^4$) ab, und man muss davon ausgehen, dass sich das relative Ausmaß der Streuverluste bei den Absorptions- und Emissionsmessungen wegen des unterschiedlichen optischen Aufbaus unterscheidet. c) Die Photolumineszenzspektroskopie ist die bei weitem empfindlichere Methode.
- [23] O. Diwald, M. Sterrer, E. Knözinger, P. Sushko, A. Shluger, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1707–1712.