

Berichte aus der Chemie

Ralf Bergsträßer

**Atomic Layer Deposition von
Siliciumdioxid auf nanoskaligem Titandioxid
mit Siliciumtetrachlorid als Precursor**

- ein kontinuierliches, katalysatorfreies und
industriell umsetzbares Verfahren -

Shaker Verlag
Aachen 2007

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2007

Copyright Shaker Verlag 2007

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-6293-8

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Titandioxid ist ein industriell breit eingesetztes Weißpigment, dessen Eigenschaften sich durch eine Beschichtung mit einer transparenten Oxidschicht, wie zum Beispiel Siliciumdioxid, günstig modifizieren lassen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es einen kontinuierlichen, katalysatorfreien und industriell umsetzbaren Beschichtungsprozess ausgehend von SiCl_4 als Precursor und nanoskaligem TiO_2 (Degussa Aeroxide[®] P25) als Träger aufzuzeigen und eine entsprechende Analytik zum Nachweis der Beschichtung aufzufinden.

Zur Bestimmung der Bindungstöchiometrie wurden Experimente im Festbett durchgeführt, wohingegen zur Optimierung der Beschichtung ein Wirbelschichtprozess in der Strahlschicht entwickelt wurde. Auf Grundlage der optimierten Reaktionsparameter und mit Hilfe eines modifizierten Kammerdosierers konnte ein kontinuierlicher Beschichtungsprozess in Form eines bewegten Festbettes etabliert werden. Die Produktionsleistung betrug bis zu 10 g h^{-1} , bei einer Reaktionstemperatur von $537\text{-}773 \text{ K}$.

Im Festbett konnte die Bindungstöchiometrie während der Beschichtung bestimmt werden. Hierzu wurde das stöchiometrisch entstehende Reaktionsgas HCl mit Hilfe eines Autotitrators zeitaufgelöst quantifiziert (Online-Analytik). Ein Precursor adsorbiert statistisch an 2 Oberflächenhydroxylgruppen. Die beiden in der Literatur bekannten Halbreaktionen der Adsorption und anschließenden Hydrolyse konnten durch die Online-Analytik verifiziert werden. Dies legt einen Mechanismus nahe, der eher einer Atomlagenabscheidung (ALD) als einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) ähnelt.

Die schwierige Fluidisierung des nanoskaligen Titandioxids konnte in der Strahlschicht realisiert werden. Es zeigte sich, dass hier eine deutlich höhere Beschichtung als im Festbett erhalten werden kann. Nachteilig dabei ist die hohe minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ($u_{\text{min}} = 500 \text{ ml min}^{-1}$) und der damit verbundene Probenaustrag, respektive das Filtern der Abgase. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung über die Elementanalyse stellte die Diskussionsgrundlage für weitere Charakterisierungsmethoden dar. Mit der chemischen Zusammensetzung konnten die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak ($\text{NH}_3\text{-TPD}$), Gitterschwingungen des Siliciums in der diffusen Reflexion (DRIFTS) und oberflächensensitive Messungen der Photoelektronenspektroskopie (XPS) korreliert werden, so dass drei semiquantitative Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung etabliert wurden. Vor allem die Quantifizierung des Si-Gehaltes an Hand der Gitterspektren von unverdünnten Proben ermöglicht prinzipiell eine kontinuierliche, quantifizierbare ex-situ Analytik. Im $\text{NH}_3\text{-TPD}$ und der Ammoniakadsorption in der diffusen Reflexion kann ein Wechsel in der Oberflächenacidität von vorwiegend Lewis-Zentren des unbeschichteten Titandioxids zu Bronsted-Zentren der beschichteten Proben aufgezeigt werden. Damit kann bewiesen werden, dass das im Beschichtungsschritt generierte Siliciumdioxid als Beschichtung auf dem Träger (Komposit) und nicht als separierte amorphe Phase (Mischung von Oxidpartikeln) vorliegt. Dies wurde durch hochauflösende Rasterelektronenbilder (HR-TEM) bestätigt. Die Schichtdicke kann durch die Prozessparameter einfach variiert werden und beträgt durchschnittlich mehrere Nanometer.

Mit Hilfe eines modifizierten Kammerdosierers konnte ein kontinuierliches, katalysatorfreies Beschichtungsverfahren im bewegten Festbett etabliert werden. Hierbei kann die Raum-Zeit-Ausbeute, im Vergleich zur der Beschichtung im Festbett oder in der Wirbelschicht, um den Faktor 20 auf bis zu $100 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gesteigert werden. Das bewegte Festbett ermöglicht, auf Grund der einfachen Reaktor-Geometrie, leicht eine Maßstabsvergrößerung.

Es konnte gezeigt werden, dass in einem kontinuierlichen, katalysatorfreien Prozess homogen beschichtetes Titandioxid mit Partikelgrößen des Ausgangsmaterials erzeugt werden kann. Durch eine Modifikation der hochreaktiven Si-Cl-Bindung des Oberflächenadsorbates kann eine Umsetzung mit vielen Nucleophilen zu hochspezialisierten, oberflächenmodifizierten Produkten erreicht werden.