

„Entwicklung und Testung modifizierter photokatalytisch aktiver TiO₂-Beschichtungen für Glasformkörper“

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin / Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Susann Radicke

geb. am 17.02.1986 in Magdeburg

Genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:

Prof. Dr. Helmut Weiß (Vorsitz)

Prof. Dr. Franziska Scheffler (Gutachter)

Prof. Dr. Dirk Enke (Gutachter)

Prof. Dr. Andreas Seidel-Morgenstern (Gutachter)

Eingereicht am: 20.04.2018

Promotionskolloquium am: 17.08.2018

schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, 20.04.2018

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Optimierung von pulverförmigen TiO₂-Katalysatoren, um diese in einem weiteren Schritt auf Glasobjekte aufzubringen. Als Grundlage dient ein Sol-Gel-Prozess mit Tetraisopropylorthotitanat als Precursor, als Referenzmaterial dient Titandioxid P25. Die Arbeit gliedert sich in drei Themengebiete. Im Vordergrund steht (i) die Untersuchung der Wechselwirkungen von Phasenbestand, Kristallitgrößen und photokatalytischer Aktivität von pulverförmigen TiO₂-Katalysatoren. Daraus abgeleitet erfolgt die Optimierung der Synthesebedingungen. Im Hinblick auf die Lage der Bandkantenenergien und die Einstellung der Strukturen der Katalysatoren (ii) wird der Einfluss von Modifizierungen mit unterschiedlichen Stickstoff- und Kaliumquellen untersucht. Die Ergebnisse sollen genutzt werden, um Glasträger mit den optimierten Katalysatoren zu beschichten (iii). Dazu werden TiO₂-haltige Suspensionen (P25) und TiO₂-Sole untersucht.

(i) Die Untersuchungen von unterschiedlichen Wasser/ TIPOT-Verhältnissen zeigen, dass es ab einem bestimmten Wert zu einer Destabilisierung von Anatas und damit zu einem Herabsinken der Übergangstemperatur zu Rutil kommt. Aufgrund der geringeren Übergangstemperaturen kommt es zur Bildung kleinerer Rutilkristallite. Die Variation der Säure (HNO₃) führt zu einer Stabilisierung der Modifikation Anatas, was wiederum auf die veränderten Wasser/TIPOT-Verhältnisse zurückzuführen ist. (ii) Die Modifizierung der Sol-Gel-Synthese mit Stickstoff verringert die Phasenübergangstemperatur. Bei der Zugabe von Harnstoff findet dieser Vorgang schneller statt. Im Fall von Guanidincarbonat reduziert sich die Phasenumwandlungsgeschwindigkeit. Keiner der beiden Modifizierungen führte zu einer verbesserten photokatalytischen Aktivität. Die Modifizierung mit Kalium (Kaliumnitrat und –carbonat) stabilisiert Anatas und hemmt das Kristallitwachstum. Die Anionen haben keinen Einfluss auf die Struktur der Katalysatoren. Die photokatalytische Aktivität steigt, was allerdings durch die Adsorptionsfähigkeit der Materialien verursacht sein könnte. (iii) Bei der Beschichtung von Glaskugeln (Kalknatronglas) mit einem TiO₂-Sol steigt die Phasenübergangstemperatur um ca. 200 °C, was die Einstellung des optimalen Phasenverhältnisses von 87/13 schwierig macht. Das Dip-Coating-Verfahren erweist sich nicht als optimal, um Kugeln zu beschichten. Die Vorteile liegen bei der Verwendung der Wirbelschicht. Es werden maximale Schichtdicken von 4 µm erzeugt. Durch die Verwendung eines Bindersystems (Methylcellulose) können diese auf 17 µm erhöht werden. Die Trägersysteme zeigen eine höhere photokatalytische Aktivität, aufgrund der Transparenz und größeren Oberfläche der Glaskugeln im Vergleich zur Pulverform. Die Beschichtungen mit

kommerziellen TiO₂-Suspensionen sind im Vergleich zur Sol-Gel-Synthese photokatalytisch aktiver und besitzen weitere Vorteile wie beispielsweise einen geringeren Präparationsaufwand.

Abstract

The dissertation is about the optimization of powdery TiO₂-catalysts for further application onto glass objects. The paper is subdivided into 3 topics. The experiments base on the sol-gel-process with Tetraisopropylorthotitanat as the precursor and titanium dioxide P25 as the reference material. The focus is set (i) on the analysis of the interaction between the phase composition, size of the crystallites and photocatalytic activity of powdery TiO₂-catalysts. Based on the results of the research the conditions for the synthesis are optimized. The influence of the modification with nitrogen and potassium sources is researched with regards to the location of the band edge energy and the structural configuration of the catalysts (ii). With the results glass carriers will be coated with optimized catalysts (iii). For this purpose, suspensions containing TiO₂ and TiO₂ from sol-gel-route are investigated.

(i) The analysis of water/TIPOT mixtures show that up from a specific threshold a destabilization of Anatas happens and the transition temperature to Rutil drops. Due to the lower transition temperature, smaller crystallites of Rutil are generated. The variation of the acid (HNO₃) stabilizes the modification of Anatas, which is related to the altered water/TIPOT ratios. The modification of the Sol-Gel-synthesis with nitrogen lowers the phase transition temperature. While Adding urea to the mixture the process accelerates, adding guanidine carbonate decelerates it. None of the modifications lead to an enhanced photocatalytic activity. The anions have no effect on the structure of the catalysts. The photocatalytic activity improves, which may be caused by adsorption capacity of the materials. (iii) For the coating of glass spheres (soda-lime glass) the phase transition temperature goes up by 200 °C which makes the configuration of the optimal phase ratio difficult. The dip-coating-technique has proven to be not ideal for coating glass spheres. A better result is reached via coating with the fluidized bed method. A maximum coating thickness of 4 µm can be achieved. By using a binder system (methylcellulose) it can be raised to 17 µm. The carrier systems display a higher photocatalytic activity due to the transparency and larger surface area of the glass sphere compared to the powder. In comparison, the coatings of commercial TiO₂-suspensions have a higher photocatalytic activity and lower preparatory outlay than the Sol-Gel-synthesis.

Danksagung

Mein Dank gilt:

- Frau Prof. Scheffler, die die Betreuung der Arbeit übernommen hat und mich auch nach der Promotionszeit fachlich unterstützte
- Herr Dr. Schwidder, der seit der Diplomarbeit betreute und fachlich mit Rat und Tat zur Seite stand
- Frau Ines Sauer, die unermüdlich XRD-Messungen durchführte und in meiner Promotionszeit zu einer guten Freundin geworden ist
- dem Arbeitskreis der Technischen Chemie für die Unterstützung und lieben Worte während der Erarbeitung meiner Dissertation.
- Herrn Junge und Kreuseler, der Fa. Euroglas, die es mir in meinem Berufsleben ermöglichten die Dissertation abzuschließen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während der gesamten Zeit unterstützt, aufgemunter, motiviert und mir den Rücken freigehalten hat, um diese Arbeit abzuschließen.

Inhaltsverzeichnis

schriftliche Erklärung	I
Zusammenfassung	II
Abstract	III
Danksagung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XX
Formelverzeichnis	XXII
Abkürzungsverzeichnis	XXV
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Grundlagen der Photokatalyse	4
2.1.1 Definition verschiedener Begriffe.....	4
2.1.2 Halbleitermodell und Photokatalyse.....	5
2.1.3 Halbleiter-Photokatalysatoren.....	8
2.1.4 Abbau von Methylenblau.....	10
2.2 Titandioxid als Photokatalysator	12
2.2.1 Titandioxid.....	12
2.2.2 P25 als Standard in der Photokatalyse.....	14
2.2.3 Einfluss von Phasenzusammensetzung und Partikelgröße auf die photokatalytische Aktivität.....	15
2.3 Synthese von TiO₂ mittels Sol-Gel-Prozess	16
2.3.1 Herstellung von TiO ₂ aus Alkoxytitanaten.....	17
2.3.2 Einflussfaktoren auf die Phasenzusammensetzung.....	19
2.4 Modifizierung von Titandioxid	21
2.4.1 Modifizierungen zur Verschiebung der Bandkante.....	22
2.4.2 Modifizierungen zur Beeinflussung der Phasenzusammensetzung.....	23
2.5 Beschichtungsmethoden	24
2.5.1 Dip-Coating-Prozess.....	26
2.5.2 Wirbelschicht.....	27
2.6 Charakterisierungsmethoden	30
2.6.1 XRD – Röntgenpulverdiffraktometrie.....	30
2.6.2 REM – Rasterelektronenmikroskopie.....	32

2.6.3	Photonenkorrelationsspektroskopie.....	34
2.6.4	UV/Vis-Spektroskopie.....	36
2.6.5	Raman-Spektroskopie.....	39
2.6.6	Rheologische Untersuchungen	40
2.7	Reaktionskinetik	43
2.7.1	Geschwindigkeitsgesetz.....	43
2.7.2	Integralmethode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.....	44
2.7.3	Bestimmung der Ordnung chemischer Reaktionen	45
3.	Experimenteller Teil	49
3.1	Probenbezeichnung.....	49
3.2	Herstellung der pulverförmigen Proben.....	49
3.2.1	Sol-Gel-Synthese von TiO ₂	49
3.2.2	Modifizierung der Sol-Gel-Synthese mit Stickstoff	51
3.2.3	Modifizierung der Sol-Gel-Synthese mit Kalium.....	52
3.2.4	Zugabe von Methylcellulose.....	52
3.2.5	Zugabe von Ethylenglykol als Lösungsmittel	53
3.2.6	Trocknung und Kalzinierung der Proben.....	53
3.3	Beschichtung von Glaskugeln.....	54
3.3.1	Beschichtungen mit Dip-Coating	54
3.3.2	Beschichtung von Glaskugeln mittels Wirbelschichtverfahrens	55
3.4	Durchführung der photokatalytischen Experimente	57
3.4.1	Bestimmung der Wellenlänge durch Kalibration	57
3.4.2	Präparation des Katalysators.....	57
3.4.3	Versuchsaufbau und -durchführung der Photokatalyse	58
3.4.4	Messungenauigkeiten bei der photokatalytischen Zersetzung von MB	59
3.5	Instrumentelle Methoden.....	60
3.5.1	XRD.....	60
3.5.2	UV/Vis-Messungen	62
3.5.3	Ramanspektroskopie.....	63
3.5.4	Weitere Methoden	64
4.	Charakterisierung des Einflusses der Synthesebedingungen	66
4.1	Variation der Haltezeit bei der Kalzinierung - Analyse der Phasenzusammensetzung.....	66
4.2	Einfluss der Alterung der Gele.....	67
4.2.1	Phasenbestand und Abschätzung der Kristallitgrößen.....	67
4.2.2	Bestimmung der Bandlückenenergien	68
4.3	Variation des Wassergehalts im Sol-Gel-Ansatz.....	69

4.3.1	Phasenbestand und Abschätzung der Kristallitgrößen.....	69
4.3.2	In situ-XRD-Messungen in der Thermokammer	72
4.3.3	Ermittlung der Bandlückenenergien	77
4.3.4	Photokatalytischer Abbau von Methylenblau.....	78
4.3.5	Oberflächenbeschaffenheit der pulverförmigen Katalysatoren	80
4.3.6	Rheologische Untersuchungen des Kristallisationsprozesses.....	82
4.3.7	Untersuchung des Partikelgrößenwachstums	84
4.3.8	Zusammenfassung zum Einfluss der Wasservariationen.....	84
4.4	Variation des Säuregehalts	87
4.4.1	Phasenbestand und Abschätzung der Kristallitgrößen.....	87
4.4.2	Bestimmung der Bandlückenenergien	89
4.4.3	Ermittlung der photokatalytischen Aktivität und Charakterisierung der Katalysatoren	90
4.4.4	Auswertung und Zusammenfassung.....	93
4.5	Zugabe von Ethylenglykol	95
4.5.1	Phasenzusammensetzung und Abschätzung der Kristallitgrößen.....	96
4.5.2	Bestimmung der Bandlückenenergien	97
4.5.3	Ermittlung der photokatalytischen Aktivität.....	98
4.5.4	Zusammenfassung und Auswertung.....	99
5.	Chemische Modifizierung von TiO ₂	102
5.1	Modifizierung mit Stickstoff.....	102
5.1.1	Modifizierung mit Harnstoff.....	102
5.1.2	Modifizierung mit Guanidincarbonat	107
5.1.3	Zusammenfassung und Vergleich mit verschiedenen Stickstoffquellen zur Modifizierung von TiO ₂	114
5.2	Modifizierung mit Kalium	117
5.2.1	Modifizierung mit Kaliumcarbonat	117
5.2.2	Modifizierung mit Kaliumnitrat	122
5.2.3	Vergleich und Zusammenfassung der Modifizierung mit Kalium-Ionen.....	125
6.	Beschichtung von Glassubstraten	129
6.1	Beschichtung mittels Dip-Coating-Verfahren.....	129
6.1.1	Beschichtung von Suspensionen aus P25 und Ethanol.....	129
6.1.2	Beschichtungen mit TiO ₂ aus einem Sol-Gel-Ansatz.....	135
6.1.3	Zusammenfassung und Auswertung der Ergebnisse	140
6.2	Beschichtung mittels Wirbelschicht.....	142
6.2.1	Beschichtung von Glaskugeln mit einer wässrigen P25-Suspension.....	142
6.2.2	Beschichtung mit einem Sol-Gel und Ethylenglykol als Lösungsmittel.....	146

6.2.3	Beschichtungen mit P25 und Methylcellulose als Bindersystem	150
6.2.4	Voruntersuchungen zur Modifizierung des TiO ₂ -Sol-Gels mit Methylcellulose (MC)	154
6.2.5	Zusammenfassung Vergleich der Ergebnisse	158
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	160
7.1	Charakterisierung des Einflusses der Synthesebedingungen	160
7.2	Chemische Modifizierung von Titandioxid	162
7.3	Beschichtung von Glasobjekten	164
8	Fazit und Ausblick	167
9	Literaturverzeichnis	169
10	Veröffentlichungen	180
11	Anhang	181
11.1	verwendete Chemikalien und Materialien	181
11.2	Probenbezeichnung	181
11.3	Pulverröntgendiffraktogramme	186
11.4	UV/Vis-Spektren	196
11.5	Aufnahmen Lichtmikroskopie	197
Tabellarischer Lebenslauf		Fehler! Textmarke nicht definiert.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Bändermodell eines Metalls, Halbleiters und Isolators.....	6
Abbildung 2-2: Reaktionen während der Katalyse am Halbleiter [12].....	6
Abbildung 2-3: Ladungstrennung im Sandwichkolloid aus TiO_2 und CdS	9
Abbildung 2-4: Dealkylierung von Methylenblau.....	10
Abbildung 2-5: Elementarzelle von Rutil [44].....	13
Abbildung 2-6: Elementarzelle von Anatas [44].....	13
Abbildung 2-7: Mechanismus der Ladungstrennung zwischen Anatas und Rutil	14
Abbildung 2-8: Hydrolyse von TIPOT unter Propanolabspaltung.....	18
Abbildung 2-9: Polykondensation von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{OH}$ unter Propanolabspaltung	18
Abbildung 2-10: Polykondensation von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{OH}$ unter Wasserabspaltung.....	18
Abbildung 2-11: Darstellung der Vernetzung der Moleküle.....	18
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der partiellen Hydrolyse	20
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der vollständigen Hydrolyse.....	20
Abbildung 2-14: Darstellung der Kondensation nach partieller Hydrolyse	20
Abbildung 2-15: Darstellung der Kondensation nach partieller Hydrolyse	20
Abbildung 2-16: Kondensation in Folge der vollständigen Hydrolyse.....	20
Abbildung 2-17: Darstellung einer Bypass-Schüttung mit limitierter Eindringtiefe von UV-Strahlung	25
Abbildung 2-18: Dip-Coating-Prozess	26
Abbildung 2-19: Übersicht der Zustände einer Wirbelschicht [128]	28
Abbildung 2-20: Wirbelschichtzustände [129]	28
Abbildung 2-21: Vorgang beim Coating [130]	29
Abbildung 2-22: Prinzipieller Aufbau der Wirbelschicht beim Coating [130]	29
Abbildung 2-23: Prinzipieller Aufbau eines Röntgendiffraktometers [131].....	30
Abbildung 2-24: Bragg-Reflexion am Kristall.....	31
Abbildung 2-25: Darstellung der Streuung von Elektronen [134]	33
Abbildung 2-26: Schematischer Aufbau eines REM gekoppelt mit EDX [135].....	34
Abbildung 2-27: Funktionsprinzip der dynamischen Lichtstreuung DLS	35
Abbildung 2-28: Aufbau eines Absorptionsspektrometers	37
Abbildung 2-29: Schema einer Photometerkugel [138].....	39
Abbildung 2-30: Darstellung der Energieniveaus der Raman-Streuung.....	40
Abbildung 2-31: Geschwindigkeitsprofil eines Newton'schen Fluids (Zweiplattenmodell)	42
Abbildung 2-32: Fließkurven von verschiedenen Fluiden	42

Abbildung 2.7-1: Grafische Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.....	45
Abbildung 2.7-2: Bestimmung der Reaktionsordnung mittels Integralmethode.....	46
Abbildung 2.7-3: Ermittlung der Reaktionsordnung mittels Differentialmethode.....	48
Abbildung 3-1: Ablaufschema der Sol-Gel-Synthese	50
Abbildung 3-2: Darstellung der Wirbelschichtapparatur	55
Abbildung 3-3: Ermittlung des Extinktionskoeffizienten durch lineare Regression.....	57
Abbildung 3-4: Partikelgrößenverteilung der zur Beschichtung verwendeten Glaskugeln	58
Abbildung 3-5: Glasröhrchen mit pulverförmigen Katalysator	58
Abbildung 3-6: Fließbild des Batch-Reaktors, Versuchsaufbau	59
Abbildung 3-7: Messprogramm für die in situ Ofenmessungen; Darstellung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit.....	60
Abbildung 3-8: Ermittlung der Kristallitgrößen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung für P25	61
Abbildung 3-9: Diffraktogramm der Probe N4-10Vol-H ₂ O; Probe mit geringem Anatasgehalt.....	62
Abbildung 3-10: Ermittlung der Bandlückenenergie über die Kubelka - Munk Funktion und Bilden des Schnittpunktes mit der x-Achse	63
Abbildung 3-11: Tiefenscan mittels Ramanspektroskopie; – 4 µm.....	64
Abbildung 3-12: Ermittlung der Schichtdicke (µm) anhand der Differenz der Intensitätssignale	64
Abbildung 3-13: Doppelspalt-Messsystem [147].....	65
Abbildung 4-1: Pulverdiffraktogramme und Phasenverhältnisse Anatas/Rutil der Proben nach verschiedenen Haltezeiten	66
Abbildung 4-2: Kristallitgrößen von Anatas (dK _A) und Rutil (dK _R) in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 400 °C	66
Abbildung 4-3: Intensitätsfunktion von Rutil und Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur	68
Abbildung 4-4: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit von Alterungszeit und Kalzinierungstemperatur	68
Abbildung 4-5: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von Alterungszeit und Kalzinierungstemperatur	68
Abbildung 4-6: Bandlückenenergien in Abhängigkeit von Alterungszeit des Sol-Gel-Ansatzes und Kalzinierungstemperatur	69
Abbildung 4-7: Phasenzusammensetzungen von TiO ₂ -Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt (Vol.-%) und der Kalzinierungstemperatur	70
Abbildung 4-8: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit von Wassergehalt und Kalzinierungstemperatur	71
Abbildung 4-9: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von Wassergehalt und Kalzinierungstemperatur	71
Abbildung 4-10: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen in der Thermokammer	72

Abbildung 4-11: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung der Proben und der Kalzinierungs-temperatur; Ergebnisse aus der Termokammer	73
Abbildung 4-12: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung der Proben und der Kalzinierungstemperatur; Ergebnisse aus der Thermokammer	73
Abbildung 4-13: Phasenverhältnis von Rutil/Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur	74
Abbildung 4-14: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur; Messungen in der Thermokammer	75
Abbildung 4-15: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur; Messungen in der Thermokammer	75
Abbildung 4-16: Bandlückenenergien der TiO ₂ -Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur	77
Abbildung 4-17: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau von Proben mit unterschiedlichen H ₂ O-Gehalten (Vergleich Tabelle 4-2).....	78
Abbildung 4-18: Initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der TiO ₂ -Katalysatoren und deren Umsatz von MB nach 5 h in Abhängigkeit vom Wassergehalt.....	79
Abbildung 4-19: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO ₂ -0_520°C; 2 µm und 100 nm.....	80
Abbildung 4-20: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO ₂ -1_540°C; 2 µm und 100 nm.....	80
Abbildung 4-21: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO ₂ -2_506°C; 2 µm und 100 nm.....	81
Abbildung 4-22: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO ₂ -5_478°C; 2 µm und 100 nm.....	81
Abbildung 4-23: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO ₂ -7,5_450°C; 5 µm und 100 nm.....	81
Abbildung 4-24: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO ₂ -10_450°C; 2 µm und 100 nm.....	81
Abbildung 4-25: Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate der Proben mit 0 Vol.% H ₂ O nach verschiedenen Alterungszeiten	82
Abbildung 4-26: Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate von Proben mit 10 Vol.% H ₂ O nach verschiedenen Alterungszeiten	82
Abbildung 4-27: Rheologische Untersuchungen der wasserfreien Probe nach 9, 14 und 16 Tagen in Abhängigkeit der Scherrate	83
Abbildung 4-28: Partikelwachstum berechnet aus Intensitätsverteilung bei 0 und 10 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel	84
Abbildung 4-29: Partikelwachstum berechnet aus Volumenverteilung bei 0 und 10 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel	84
Abbildung 4-30: Intensitätsfunktion der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit vom HNO ₃ /TIPOT-Verhältnis (1/2, 1/1, 2/1) und der Kalzinierungstemperatur	87

Abbildung 4-31: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit vom HNO ₃ /TIPOT-Verhältnis (1/2, 1/1, 2/1) und der Kalzinierungstemperatur.....	88
Abbildung 4-32: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit vom HNO ₃ /TIPOT-Verhältnis (1/2, 1/1, 2/1) und der Kalzinierungstemperatur.....	88
Abbildung 4-33: Bandlückenenergie bei HNO ₃ /TIPOT-Verhältnissen von 1/2 (TiO ₂ -S1/2), 1/1 (TiO ₂ -S1/1) und 2/1 (TiO ₂ -S2/1) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	90
Abbildung 4-34: REM-Aufnahme der Oberflächenbeschaffenheit der Probe TiO ₂ -S1/2_460 °C bei einem Maßstab von 5 µm (links) bzw. 100 nm (rechts).....	91
Abbildung 4-35: REM-Aufnahme der Oberflächenbeschaffenheit der Probe TiO ₂ -S1/1-510 °C bei einem Maßstab von 5 µm (links) bzw. 100 nm (rechts).....	91
Abbildung 4-36: Bandlücken der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Säuregehalt und der entsprechenden Kalzinierungstemperatur	92
Abbildung 4-37: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau in Abhängigkeit vom Säuregehalt und der entsprechenden Kalzinierungstemperatur	92
Abbildung 4-38: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz von Methylenblau in Abhängigkeit vom Säuregehalt während der Synthese.....	93
Abbildung 4-39: Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von Kalzinierungstemperatur und Lösungsmittel	96
Abbildung 4-40: Kristallitgröße von Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur und dem Lösungsmittel	97
Abbildung 4-41: Kristallitgröße von Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur und dem Lösungsmittel	97
Abbildung 4-42: Vergleich der Bandlückenenergien zwischen den Proben, die mit Ethanol und Ethylenglykol hergestellt wurden.....	98
Abbildung 4-43: Photokatalytischer Abbau von MB in Abhängigkeit vom während der Synthese verwendeten Lösungsmittel.....	98
Abbildung 5-1: UV/Vis-Spektren der mit Harnstoff modifizierten Proben in Abhängigkeit des Zugabezeitpunktes während der Synthese und der Kalzinierungstemperatur.....	103
Abbildung 5-2: Intensitätsfunktionen Rutilverhältnisse der mit Harnstoff modifizierten Proben H-0-S3-0,65 und H-0-S3-1,3 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur	104
Abbildung 5-3: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit von Harnstoffmenge bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen	105
Abbildung 5-4: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von der Harnstoffmenge bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen	105
Abbildung 5-5: Bandlückenenergien der mit Harnstoff modifizierten Proben in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur	106
Abbildung 5-6: REM-Aufnahmen des mit Harnstoffmodifizierten und bei 485 °C kalzinierten Katalysators H-0-S3-1,3_485°C; Maßstab: 100 nm, 500 nm, 2 µm	106
Abbildung 5-7: Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau der mit Harnstoff modifizierten Probe H-0-S3_485°C und einer nicht modifizierten Probe.....	107

Abbildung 5-8: Normierte UV/Vis-Spektren der mit Guanidincarbonat modifizierten TiO ₂ -Proben zu verschiedenen Zugabezeitpunkten und in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur	109
Abbildung 5-9: Intensitätsfunktion der Phasenzusammensetzung der mit Guanidincarbonat modifizierten Proben in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.....	110
Abbildung 5-10: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit von zugegebener Menge Guanidincarbonat und Kalzinierungstemperatur.....	111
Abbildung 5-11: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit zugegebener Menge Guanidincarbonat und Kalzinierungstemperatur	111
Abbildung 5-12: Normierte UV/Vis-Daten der mit 0,5 g Guanidincarbonat modifizierten Probe G-0-S3-0,5 in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	112
Abbildung 5-13: Normierte UV/Vis-Spektren der mit 1g Guanidincarbonat modifizierten der Probe G-0-S3-1 in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	112
Abbildung 5-14: Bandlückenenergien der mit 0,5 (G-0-S3-10,5) und 1 g (G-0-S3-1) Guanidincarbonat modifizierten TiO ₂ -Proben in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	112
Abbildung 5-15: REM-Aufnahmen des mit Guanidincarbonat modifizierten und bei 560 °C kalzinierten Katalysators G-0-S3-1; Maßstab: 100 nm, 500 nm, 2 µm.....	113
Abbildung 5-16: Vergleich des Abbaus von Methylenblau zwischen dem mit Guanidincarbonat modifizierten Katalysator G-0-S3_560°C und einer nicht modifizierten Proben ohne zusätzliche Wasserzugabe.....	114
Abbildung 5-17: Vergleich des katalytischen Abbaus von Methylenblau anhand von P25 und Modifizierungen mit Guanidincarbonat, Harnstoff und absoluten Ethanol	116
Abbildung 5-18: Vergleich der Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung bei Proben mit unterschiedlichen Ti/K-Verhältnissen (1/10 und 1/100) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperaturen und einer Probe ohne Kaliumzusatz.....	118
Abbildung 5-19: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit des Ti/K-Verhältnisses (1/10 und 1/100) und einer nicht modifizierten Probe (N4-10Vol-H ₂ O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	119
Abbildung 5-20: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit des Ti/K-Verhältnisses (1/10 und 1/100) und einer nicht modifizierten Probe (N4-10Vol-H ₂ O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	119
Abbildung 5-21: Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben KC-10-1/100 und KC-15-2/100 in Abhängigkeit vom Kalium- und Wassergehalt nach der Kalzinierung bei 800 °C.....	120
Abbildung 5-22: Bandlückenenergien der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben KC-10-1/10, KC-10-1/100 und der Referenz in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.....	121
Abbildung 5-23: Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben (KC-1/10_480°C und KC-1/100_495°C) und der Referenz ohne Kaliumcarbonatzugabe	122
Abbildung 5-24: Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung einer mit Kaliumnitrat modifizierten Probe KN-10-1/100 und einer nicht modifizierten Probe in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur	123
Abbildung 5-25: Vergleich des Kristallitwachstums von Anatas zwischen der Probe KN-10-1/10 und der Referenz ohne Kalium (N4-10Vol-H ₂ O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	124

Abbildung 5-26: Vergleich des Kristallitwachstums von Rutil zwischen der Probe KN-10-1/10 und der Referenz ohne Kalium (N4-10Vol-H ₂ O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.....	124
Abbildung 5-27: Vergleich der Bandlückenenergien einer mit KNO ₃ modifizierten (KN-10-1/10) und einer nicht modifizierten Probe in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.....	124
Abbildung 5-28: Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von der mit Kaliumnitrat modifizierten Probe KN-10-1/10_450°C und einer Probe ohne Kalium anhand des Abbaus von Methylenblau.....	125
Abbildung 5-29: Intensitätsfunktion der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur bei der Zugabe verschiedener Kaliumverbindungen und 10 Vol.-% H ₂ O..	126
Abbildung 5-30: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit von der K-Quelle und –gehalt sowie der Kalzinierungstemperatur.....	127
Abbildung 5-31: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von K-Quelle und –gehalt sowie der Kalzinierungstemperatur	127
Abbildung 6-1: Mikroskopische Aufnahme einer unbehandelten Glaskugel.....	130
Abbildung 6-2: Mikroskopische Aufnahme einer angeätzten Glaskugel.....	130
Abbildung 6-3: Mikroskopische Aufnahme einer Glaskugel, die mit S3 bei 2,5 mm/s beschichtet wurde.....	130
Abbildung 6-4: Mikroskopische Aufnahme einer Glaskugel, die mit S3 bei 5 mm/s beschichtet wurde.....	130
Abbildung 6-5: Mikroskopische Aufnahme einer Glaskugel, die mit S3 bei 10 mm/s beschichtet wurde.....	130
Abbildung 6-6: Schichtdicken von in unterschiedlichen Konzentrationen (3 (S3), 10 (S4) und 15 g/l (S5)) mit P25 beschichteten Glaskugel in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	131
Abbildung 6-7: Schichtdicken von in unterschiedlichen Konzentrationen mit P25 (3 (S3), 10 (S4) und 15 g/l (S5)) beschichteten und angeätzten Glaskugeln in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	131
Abbildung 6-8: Ramanspektroskopie der TiO ₂ -Schicht (gelb) der Probe DC-S4_5, Maßstab 5 µm..	131
Abbildung 6-9: Abbau von Methylenblau der angeätzten(--) und unbehandelten (—) Proben DC-S3 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit.....	132
Abbildung 6-10: initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz der Proben DC-S3 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	132
Abbildung 6-11: Abbau von Methylenblau der ange-ätzten (--) und unbehandelten (—) Proben DC-S4 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	133
Abbildung 6-12: initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz der Proben DC-S4 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	133
Abbildung 6-13: Abbau von Methylenblau der angeätzten (--) und unbehandelten (—) Proben DC-S5 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	134
Abbildung 6-14: initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz der Proben DC-S5 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit	134
Abbildung 6-15: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von TiO ₂ -Beschichtungen (Sol-Gel) auf Glaskugeln in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	135

Abbildung 6-16: Vergleich der Kristallitgrößen von Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur zwischen beschichteten Glaskugeln (—Δ—) und einer pulverförmigen Probe (--●--)	136
Abbildung 6-17: Intensitätsfunktion von Rutil und Anatas in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen (1-, 3- und 5-fach) und der Ziehgeschwindigkeit	136
Abbildung 6-18: Vergleich der Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen (1-, 3- und 5-fach) und der Ziehgeschwindigkeit	137
Abbildung 6-19: Vergleich der Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen (1-, 3- und 5-fach) und der Ziehgeschwindigkeit	137
Abbildung 6-20: Vergleich der Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit von Rutilgehalt und unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeiten	138
Abbildung 6-21: Vergleich der Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit von Rutilgehalt und unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeiten	138
Abbildung 6-22: Schichtdicke beschichteter Glaskugeln (Dip-Coating) in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeiten und Anzahl der aufgetragenen Schichten	139
Abbildung 6-23: Schichtdicke beschichteter Glaskugeln (Dip-Coating) in Abhängigkeit von der Anzahl der aufgetragenen Schichten und der Ziehgeschwindigkeit	139
Abbildung 6-24: Abbau von Methylenblau der Proben DC-SG-0,83 in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Schichten über 5 Stunden	139
Abbildung 6-25: Abbau von Methylenblau der Proben DC-SG-1,67 in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Schichten über 5 Stunden	139
Abbildung 6-26: Abbau von Methylenblau der Proben DC-SG-2,5 in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Schichten über 5 Stunden	140
Abbildung 6-27: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke	140
Abbildung 6-28: Umsatz von MB nach 5 h in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke	140
Abbildung 6-29: REM-Aufnahmen der TiO ₂ -Schichten der mit der Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 nach 5, 50 und 140 min; Maßstab 200 μm	143
Abbildung 6-30: REM-Aufnahmen mit vergrößerter Oberfläche der TiO ₂ -Schichten, der mit der Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 nach 5, 50 und 140 min; Maßstab 10 μm	143
Abbildung 6-31: Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit	143
Abbildung 6-32: Abbau von MB an mittels Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer	144
Abbildung 6-33: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz nach 3 h beim Abbau von MB in Abhängigkeit der Schichtdicke	145
Abbildung 6-34: Abbau von MB an mittels Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 nach unterschiedlichen Vorwaschversuchen	145
Abbildung 6-35: REM-Aufnahmen der Oberflächen von mit Wirbelschicht beschichteten Glaskugeln der Proben WBS-SG nach einer Beschichtungsdauer von 10, 60 und 140 min; Maßstab 200 μm	147

Abbildung 6-36: Vergrößerung der Oberflächen mittels REM von mit Wirbelschicht beschichteten Glaskugel der Proben WBS-SG nach einer Beschichtungsdauer von 10, 60 und 140 min; Maßstab 20 μm	147
Abbildung 6-37: Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit	148
Abbildung 6-38: Abbau von MB an mittels Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer	148
Abbildung 6-39: Initiale Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG in Abhängigkeit der Schichtdicke	148
Abbildung 6-40: Abbau von MB der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG und deren Wiederholungsversuchen WBS-SG_V2 in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer	150
Abbildung 6-41: Vergleich der Initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der mit Wirbelschicht beschichteten Proben (V1) und deren Wiederholungsversuche (V2) in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer	150
Abbildung 6-42: Vergleich der Umsätze von MB nach 3 h der mit Wirbelschicht beschichteten Proben (V1) und deren Wiederholungsversuche (V2) in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer	150
Abbildung 6-43: REM-Aufnahmen der TiO_2 -Oberflächen der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC nach 5, 60 und 140 min, die mit Methylcellulose modifiziert wurden; 200 μm	151
Abbildung 6-44: REM-Aufnahmen mit vergrößerter Darstellung der Oberflächen von mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC nach 5, 60 und 140 min, die mit Methylcellulose modifiziert wurden; 20 μm	151
Abbildung 6-45: Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten und mit Methylcellulose modifizierten Proben WBS-MC in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit	152
Abbildung 6-46: Abbau von MB der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC nach 3 h ..	153
Abbildung 6-47: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz von MB nach 3h der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC in Abhängigkeit der Schichtdicke	154
Abbildung 6-48: Anteil von Rutil in Abhängigkeit der Methylcellulose-Konzentration und der Temperatur	154
Abbildung 6-49: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit der Methylcellulose-Konzentration und Kalzinierungstemperatur	155
Abbildung 6-50: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit der Methylcellulose-Konzentration und Kalzinierungstemperatur	155
Abbildung 6-51: Viskosität der TiO_2 -Sole in Abhängigkeit der Methylcellulose-Konzentration und der Scherrate bei einer Sol-Gel-Synthese mit 10 Vol.-% H_2O im Lösungsmittel.....	156
Abbildung 6-52: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel der Probe MC1; — 200 μm	157
Abbildung 6-53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel der Probe MC2; — 200 μm	157
Abbildung 6-54: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel der Probe MC3; — 200 μm	157
Abbildung 6-55: REM-Aufnahme der vergrößerten Oberfläche einer Kugel der Probe MC1; — 5 μm	157
Abbildung 6-56: REM-Aufnahme der vergrößerten Oberfläche einer Kugel der Probe MC2; — 5 μm	157

Abbildung 6-57: REM-Aufnahme der vergrößerten Oberfläche einer Kugel der Probe MC3; — 5 µm	157
Abbildung 6-58: Vergleich der Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 und der mit Methylcellulose modifizierten Proben WBS-MC in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer	159
Abbildung 11-1: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -0-H120 (ohne Alterung) nach Kalzinierung im Bereich von 300 bis 650 °C	186
Abbildung 11-2: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -0-H120-1W (1 Woche Alterung) nach Kalzinierung im Bereich von 300 bis 600 °C	186
Abbildung 11-3: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -0-H120-5W (5 Wochen Alterung) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C	186
Abbildung 11-4: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -0 (ohne H ₂ O-Zusatz) nach Kalzinierung im Bereich von 300 bis 700°C	186
Abbildung 11-5: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -1 (1 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C	186
Abbildung 11-6: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -2 (2 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C	186
Abbildung 11-7: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -5 (5 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C	187
Abbildung 11-8: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -7,5 (7,5 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C	187
Abbildung 11-9: Diffraktogramme der Probe TiO ₂ -10 (10 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C	187
Abbildung 11-10: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -0-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 bis 600 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel ...	188
Abbildung 11-11: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -0-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel	188
Abbildung 11-12: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -0-100 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 und 600 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel ..	188
Abbildung 11-13: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -0-100 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 625 und 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel	188
Abbildung 11-14: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -0-200 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 und 600 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel ..	188
Abbildung 11-15: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -0-200 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 625 und 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30°C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel	188
Abbildung 11-16: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -2-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 bis 600 °C; Probe enthält 2 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel	189

Abbildung 11-17: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -2-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30°C; Probe enthält 2 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel	189
Abbildung 11-18: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -5-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 30 bis 600 °C; Probe enthält 5 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel.....	189
Abbildung 11-19: Diffraktogramme der in situ- Messungen der Probe TiO ₂ -5-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30°C; Probe enthält 5 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel	189
Abbildung 11-20: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -7,5-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 und 600 °C; Probe enthält 7,5 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel.....	190
Abbildung 11-21: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO ₂ -7,5-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30 °C; Probe enthält 7,5 Vol.-% H ₂ O im Lösungsmittel	190
Abbildung 11-22: Diffraktogramme der Proben TiO ₂ -S1/2 zwischen 400 und 600°C.....	191
Abbildung 11-23: Diffraktogramme der Proben TiO ₂ -S1/1 zwischen 400 und 600°C.....	191
Abbildung 11-24: Diffraktogramme der Proben TiO ₂ -S2/1 zwischen 400 und 600 °C.....	191
Abbildung 11-25: Diffraktogramme der Proben XRD Ethylenglykol zwischen 400 und 600 °C	191
Abbildung 11-26: N4- 10Vol-H ₂ O, Vergleich Ethylenglykol.....	191
Abbildung 11-27: Diffraktogramme der Proben H-S3-0,65 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C	192
Abbildung 11-28: Diffraktogramme der Proben H-S3-1,3 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C	192
Abbildung 11-29: Diffraktogramme der Proben G-0-S3-0,5 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C	192
Abbildung 11-30: Diffraktogramme der Proben G-0-S3-1 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C	192
Abbildung 11-31: Diffraktogramme der Proben KC-10-1/10 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 800 °C.....	193
Abbildung 11-32: Diffraktogramme der Proben KC-10-1/100 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 800 °C.....	193
Abbildung 11-33: Diffraktogramme der Proben KN-10-1/100 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600°C.....	194
Abbildung 11-34: Diffraktogramme der Proben DC-SG-0,83 in Abhängigkeit von Anzahl der Beschichtungen (1, 3, 5) und bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C	195
Abbildung 11-35: Diffraktogramme der Proben DC-SG-1,67 in Abhängigkeit von Anzahl der Beschichtungen (1, 3, 5) und bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C	195
Abbildung 11-36: Diffraktogramme der Proben DC-SG-2,5 in Abhängigkeit von Anzahl der Beschichtungen (1, 3, 5) und bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C	195
Abbildung 11-37: UV/Vis-Spektren der Proben H-S3-0,65 zwischen 400 und 600 °C	196
Abbildung 11-38: UV/Vis-Spektren der Proben H-S3-1,3 zwischen 400 und 600 °C	196

Abbildung 11-39: UV/Vis-Spektren der Proben mit Ethylenglykol als Lösungsmittel zwischen 450 und 600 °C.....	196
Abbildung 11-40: UV/Vis-Spektren der Proben mit Ethanol als Lösungsmittel zwischen 450 und 600 °C.....	196
Abbildung 11-41: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S4-2,5	197
Abbildung 11-42: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S4-5	197
Abbildung 11-43: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S4-10	197
Abbildung 11-44: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S5-2,5	197
Abbildung 11-45: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S5-5	197
Abbildung 11-46: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S5-10	197

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Zwischenprodukte des photokatalytischen Abbaus von Methylblau [41].....	12
Tabelle 2-2: Übersicht zu den Einflussmöglichkeiten auf die photokatalytischen Eigenschaften von TiO ₂	15
Tabelle 3-1: Stöchiometrische Verhältnisse der Syntheseparameter bei der Sol-Gel-Synthese	50
Tabelle 3-2: Stöchiometrische Verhältnisse von H ₂ O/C ₂ H ₅ OH im Lösungsmittel der Sol-Gel-Ansätze	51
Tabelle 3-3: Zugabe von Methylcellulose (MC) in Ma.-% zu einer Sol-Gel-Synthese	52
Tabelle 4-1: Kristallitwachstum von Anatas und Rutil sowie die Phasenzusammensetzung der Proben während des Abkühlens in der Thermokammer	76
Tabelle 4-2: Katalysatoren mit unterschiedlichen Wassergehalten, deren Kalzinierungstemperatur und A/R-Verhältnis	78
Tabelle 4-3: Übersicht der wichtigsten Parameter der pulverförmigen Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt	85
Tabelle 4-4: Katalysatoren mit unterschiedlichen HNO ₃ /TIPOT-Verhältnissen, deren Kalzinierungstemperatur und A/R-Verhältnis.....	90
Tabelle 4-5: Eigenschaften der Katalysatoren in Abhängigkeit der HNO ₃ /TIPOT-Verhältnisse	93
Tabelle 4-6: Zusammenfassung der kinetischen Daten und Phasenverhältnisse der Katalysatoren bei der Variation des Lösungsmittels.....	99
Tabelle 5-1: Probenbezeichnung sowie dazugehörige Kalzinierungstemperatur, A/R-Verhältnis, Kristallitgrößen und Bandlückenenergie bei unterschiedlichen Zugabezeitpunkten von Harnstoff ...	102
Tabelle 5-2: Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit des Zugabezeitpunkts von Guanidincarbonat	108
Tabelle 5-3: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der Modifizierung mit Stickstoff	115
Tabelle 5-4: Eigenschaften der mit Kalium modifizierten TiO ₂ -Katalysatoren sowie deren Referenz (TiO ₂ -10)	121
Tabelle 5-5: Zusammenfassung der Eigenschaften und der katalytischen Daten von TiO ₂ -Proben, welche mit unterschiedlichen Kaliumquellen modifiziert wurden.....	128
Tabelle 6-1: Übersicht kinetischer Parameter des photokatalytischen Methylblau-Abbaus durch die Verwendung von mit Methylcellulose	158
Tabelle 11-1: Übersicht der verwendeten Chemikalien	181
Tabelle 11-2: Übersicht der pulverförmigen nicht modifizierten Proben zur Untersuchung des Einflusses von Alterung und Haltezeiten	181
Tabelle 11-3: Übersicht der pulverförmigen TiO ₂ -Proben zur Untersuchung der Vorbehandlung, des Wasser- und Säureinflusses während der Synthese.....	182
Tabelle 11-4: Übersicht der mit Stickstoff modifizierten TiO ₂ -Proben in Abhängigkeit von der Stickstoffmenge und dem Zugabezeitpunkt	183
Tabelle 11-5: Übersicht der mit Kalium modifizierten TiO ₂ -Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalium-Menge	183

Tabelle 11-6: Übersicht der mittels Dip - Coating beschichteten Glaskugeln - Variation von TiO ₂ Konzentration, Ziehgeschwindigkeit und Anzahl der Beschichtungen.....	184
Tabelle 11-7: Übersicht der mit WBS (Wirbelschicht) beschichteten Glaskugeln - Variation der TiO ₂ -Quelle und der Beschichtungszeit	185

Formelverzeichnis

A	Absorptionsvermögen
A_0	Fläche
a	lineare Absorptionskoeffizient
a_T	Temperaturverschiebungsfaktor
c_L	Lichtgeschwindigkeit
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
d	Abstand der Netzebenen
d_{KA}	Kristallitgröße Anatas
d_{KR}	Kristallitgröße Rutil
E_A	Aktivierungsenergie
E_{BG}	Bandlückenenergie
F	Kraft
$F(R)$	diffuses Reflexionsvermögen
g	Gravitationskonstante
$g(t)$	Autokorrelationsfunktion
h_P	Planck'sche Wirkungsquantum
h	Schichtdicke
I	Intensität
K	Scherrer-Formfaktor
K_A	Absorptionskoeffizient
K_B	Boltzmannkonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	Stoßfaktor

L	Schichtdicke
N_F	Fließexponent
n	Reaktionsordnung
Δp	Druckverlust
q	Streuvektor
R	Reflexion
r	Partikelradius
R_h	Hydrodynamischer Radius
R_W	Wasser-Alkoxid-Verhältnis
S	Streulichtanteil
T	Transmission
u_A	Austragsgeschwindigkeit
u_w	Wirbelpunktgeschwindigkeit
ρ	Dichte
$\dot{\gamma}$	Geschwindigkeitgradient/ Scherrate
α	Beugungswinkel
ε	Extinktionskoeffizient
η	dynamische Viskosität
$\dot{\gamma}$	Scherrate
λ	Wellenlänge
λ_T	Zeitkonstant
σ_{LV}	Oberflächenspannung
θ	Einfallswinkel
$\Delta 2\theta$	Halbwertsbreite
τ_{xy}	Schubspannung
ν	kinetmatische Viskosität

v_0

Ziehgeschwindigkeit

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
AOP	Advanced Oxidation Process
CVD	Chemical vapor deposition
D	Donor
DC	Dip-Coating
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
IFET	Interfacialer Elektronentransfer
G	Guanidincarbonat
H	Harnstoff
KC	Kaliumcarbonat
KN	Kaliumnitrat
KT	Kalzinierungstemperatur
LB	Leitungsband
M	Metall
MC	Methylcellulose
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PI	Polydispersitätsindex
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SG	Sol-Gel
TBOT	Titanbutoxid
TIPOT	Tetraisopropylorthotitanat
VB	Valenzband
WBS	Wirbelschicht

1. Einleitung

Die Aufbereitung von Abwässern gestaltet sich durch die Zunahme von Kontaminationen in Ab-, Grund- und Trinkwässern immer schwieriger. Neben dem Eintrag von organischen Verbindungen und Stickstoffverbindungen werden immer häufiger Medikamentenreste, Schwermetalle, industriell gefertigte Zucker oder auch Pestizide gefunden. Die „klassischen“ Kläranlagen sind nur bedingt dazu in der Lage, die anfallenden Substanzen zu eliminieren, so dass diese mittlerweile im Grundwasser nachgewiesen werden können [1] und letztendlich ins Trinkwasser gelangen.

Bei der Abwasseraufbereitung werden im Klärwerk drei verschiedene Prozesse [2] durchlaufen. Zunächst erfolgt die mechanische Vorreinigung mit Rechen, danach erfolgt die Reinigung im Sandfang und Vorklärbecken. Als zweite Stufe erfolgt die biologische Reinigung, zu der Belebungsbecken und Nachklärbecken zählen oder in der auch das Festbettverfahren zum Einsatz kommt. In dieser Stufe werden durch das Einbringen von Luft aerobe Kleinstlebewesen und die im Wasser enthaltenen biologischen Verunreinigungen abgebaut sowie anorganische Verunreinigungen oxidiert. Zur dritten Reinigungsstufe zählt die chemische Reinigung. Um dem Problem steigender Verunreinigungen Abhilfe zu leisten, besteht zunehmend die Tendenz, Kläranlagen mit einer zusätzlichen vierten Stufe zu erweitern [1]. Dies ist insbesondere dort der Fall, wo Abwässer der chemischen Industrie oder der Pharmaindustrie aufbereitet werden. Als vierte Reinigungsstufe werden häufig AOP's – Advanced Oxidation Processes genutzt, um biologisch nicht oder nur schwer abbaubare Schadstoffe zu beseitigen. Dazu zählen unter anderem Verfahren wie die Ozonierung und UV-Bestrahlung oder die Chlorierung [3]. Diese Verfahren führen allerdings zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten und sind zum Teil aufgrund des hohen Energieaufwandes sehr kostspielig. Im Bereich der Industrieabwässer wird häufig Ozon als Oxidationsmittel eingesetzt, BASF Schwarzweide GmbH nutzt diese Methode seit 1994 [4]. In Nordrhein-Westfalen wurde 2005 für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz der Einsatz von Ozon in der Nachbehandlung von Abwasser der kommunalen Kläranlagen geprüft [5].

Zu den AOP's zählt ebenfalls die photokatalytische Oxidation. Sie stellt eine Alternative zur Entfernung von Wasser-, Luft- und Oberflächenverunreinigungen dar [6,7]. Bei dieser Methode werden in Wasser durch Halbleiter hochreaktive Sauerstoffverbindungen (OH-Radikale) erzeugt. Die Erzeugung erfolgt durch die Zufuhr von Luftsauerstoff und den Eintrag von Strahlung. An der Oberfläche des Katalysators kommt es zur Bildung von Elektronen-/Lochpaaren, wodurch in wässriger Lösung unter Reduktion von Luftsauerstoff $\cdot O_2^-$ -Radikale entstehen.

Durch die Oxidation von Wasser kommt es zur Bildung von $\cdot OH$ -Radikalen, die die adsorbierten Moleküle oxidieren. Die organischen Verunreinigungen werden oxidiert bzw. vollständig mineralisiert [8]. Des Weiteren erfolgt eine Desaktivierung von Bakterien, Pilzen und Viren [6,9,10]. Titandioxid ist ein solcher Halbleiter, der für die photokatalytische Oxidation genutzt wird. Es ist UV-beständig, nicht toxisch und preiswert. Die selbstreinigende Wirkung von Oberflächen wird bereits zur Verminderung der Luftverschmutzung genutzt [3,11,12].

Aufgrund der hohen Bandlückenenergie von 3,2 eV lässt sich Titandioxid zum größten Teil nur mit Licht aus dem Bereich des UV-Spektrums aktivieren. Reines Titandioxid ist in der Lage 3-4 % der Strahlung des Sonnenlichtes für die Erzeugung von Elektronen-/Lochpaaren zu nutzen. Die Nutzung von Sonnenlicht würde die Verwendung des Katalysators deutlich kostenfreudlicher gestalten. Die Verschiebung der Bandlücke in den sichtbaren Bereich des Lichts ist deshalb Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten.

Eine weitere Problematik, die den Einsatz des pulverförmigen Katalysators nur im Labormaßstab möglich macht, besteht in der begrenzten Eindringtiefe der Strahlung. Liegt der Katalysator in einer Festbettschüttung vor, ist das Katalysatormaterial nicht vollständig nutzbar. Beschichtungen von Glasobjekten mit TiO_2 stellen eine vielversprechende Alternative dar. Ein weiterer Aspekt, den die Trägerung von Titandioxid bedeutend macht, liegt in der einfacheren Trennung von Katalysator und Reaktionsmedium.

Ziel dieser Arbeit ist die Optimierung von pulverförmigen TiO_2 -Katalysatoren, um diese auf Glasobjekte aufzubringen. Dazu erfolgt die Gliederung in drei Themengebiete:

- i. Untersuchung der Präparationsbedingungen pulverförmiger TiO_2
- ii. Modifizierung von TiO_2
- iii. Beschichtung von Glassubstraten mit TiO_2

Als Grundlage dieser Arbeiten dient ein Sol-Gel-Prozess mit Tetraisopropylorthotitanat (TIPO) als Precursor. Das kommerziell erhältliche Titandioxid P25 dient als Referenzmaterial. Im Vordergrund steht (i) die Untersuchung der Wechselwirkungen von Phasenbestand, Kristallitgrößen und photokatalytischer Aktivität von pulverförmigen TiO_2 -Katalysatoren. Daraus abgeleitet erfolgt die Optimierung der Synthesebedingungen. Im Hinblick auf die Lage der Bandkantenenergien und die Einstellung der Strukturen der Katalysatoren (ii) wird der Einfluss

von Modifizierungen mit unterschiedlichen Stickstoff- und Kaliumquellen untersucht. Die Ergebnisse sollen genutzt werden, um Glasträger mit den optimierten Katalysatoren zu beschichten (iii). Dazu werden TiO₂-haltige Suspensionen (P25) und TiO₂-Sole untersucht. Die Beschichtungen der Glaskörper erfolgen mittels Tauchbeschichtung und durch den Einsatz von Wirbelschichtreaktoren.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Photokatalyse

2.1.1 Definition verschiedener Begriffe

Der Begriff Photokatalyse ist sehr umstritten, da er mehrere Bedeutungen hat und dadurch nicht auf eindeutige Weise genutzt werden kann. Plotnikow bezeichnet jede durch Licht ausgelöste Reaktion als Photokatalyse. Nach Balzani handelt es sich um Photokatalyse, wenn eine kinetisch gehemmte exergonische Reaktion zwischen zwei Stoffen durch Lichtanregung abläuft [13].

Der klassische Begriff der Katalyse wurde von Wilhelm Ostwald aufgestellt und ist heute noch gültig [13].

„Endlich gibt es zahlreiche Stoffe, deren Zusatz bereits bei sehr geringen Mengen die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ändert. In der Mehrzahl der Fälle beteiligen sich diese Stoffe insofern nicht am chemischen Vorgang, als man sie während desselben und auch nach demselben in praktisch unveränderter Menge wiederfindet. Das schließt allerdings nicht aus, dass sie sich an der Reaktion beteiligen, sondern erfordert nur die Annahme, dass die Beteiligung vorübergehend ist, d.h. dass sich diese Stoffe (...) aus den Reaktionsprodukten wieder in unverändertem Zustand freimachen.“

Nach der Definition von Ostwald können Photonen eigentlich nicht als Katalysatoren betrachtet werden, da sie während der Reaktion verbraucht werden [13]. Im Gegensatz dazu existieren Reaktionen, die ohne den Eintrag von Licht nicht ablaufen würden. Ein bekanntes Beispiel ist die Photosynthese der Pflanzen. Die Literatur unterscheidet deshalb in katalytische Photoreaktionen und photosensibilisierte Katalyse, die wiederum in photoinduzierte und photoassistierte katalytische Reaktionen unterschieden werden können [14]. In jedem Fall muss ein Molekül, welches mit einem Photokatalysator reagieren soll, mit Licht bestrahlt werden damit eine Reaktion mit dem Katalysator stattfindet.

Die photosensibilisierte Katalyse bezeichnet Vorgänge, bei denen der Katalysator direkt in einen elektronisch angeregten Zustand überführt wird. Zu den photoinduzierten katalytischen Reaktionen gehört zum Beispiel der photographische Prozess. In diesem Fall wird ein Katalysator, metallisches Silber, bei der Belichtung aktiviert. Es kommt dann zur Reduktion von Silberbromid und gleichzeitiger Oxidation des Entwicklers.

Die photoassistierte katalytische Reaktion benötigt einen permanenten Eintrag von Licht einer definierten Wellenlänge, um den angeregten Zustand des Katalysators zu erzeugen. Bekanntes Beispiel ist die Katalyse mit dem Halbleiter Titandioxid, der ständig Licht benötigt um Elektronen und Elektronenlöcher zu generieren.

2.1.2 Halbleitermodell und Photokatalyse

Zur Beschreibung von energetischen Zuständen in einem Einkristall dient das Energiebändermodell, mit dessen Hilfe sich Elektronenübergänge vom Valenzband zum Leitungsband erläutern lassen. Laut Quantentheorie existieren in einem einzelnen Atom die Elektronen nur in Energiezuständen, welche in einem relativ großen Abstand zueinander liegen. Nach der Molekülorbitaltheorie besitzt ein Atom n Orbitale. Treten zwei Atome miteinander in Wechselwirkung, entstehen $2n$ Orbitale, wobei diese energetisch aufgespalten werden. N Atome besitzen folglich $n \cdot N$ Orbitale, wobei die eigentliche Aufspaltung der Orbitale zur Ausbildung von Valenzband und Leitungsband führt. Diese sind im Fall von Leitern und Halbleitern durch eine Lücke, die „verbotene Zone“ oder die Bandlücke, voneinander getrennt. Die Besetzung der einzelnen Bänder wird durch das Fermische Gesetz bestimmt. In einem Kristallgitter ist das Valenzband mit bindenden Elektronen besetzt, das Leitungsband ist ausschlaggebend für die elektrische Leitfähigkeit. Dabei liegt das Leitungsband energetisch betrachtet über dem Valenzband und kann Elektronen aufnehmen.

Das Bändermodell ermöglicht die Beschreibung der Energiezustände von Metallen, Halbleitern und Isolatoren. In der Abbildung 2-1 ist links das Bändermodell von Metallen dargestellt. Die Energiebereiche von Valenz- und Leitungsband überlappen, es existiert keine Bandlücke und die geringste Energiezufuhr hebt Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Elektronen sind folglich schon bei geringer Energiezufuhr frei beweglich. Isolatoren (Abbildung 2-1, rechts) zeichnen sich dadurch aus, dass jeglicher Eintrag von Energie nicht ausreicht, um Elektronen in das Leitungsband anzuheben. Das Leitungsband von Isolatoren ist immer unbesetzt. Neben Metallen und Isolatoren existieren die Halbleiter (Abbildung 2-1, mittig). Bei den Halbleitern existiert eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Allerdings ist die Energiemenge, die benötigt wird, um diese Barriere zu überwinden, durch Licht oder Wärme realisierbar. Dadurch sind die Elektronen der Halbleiter unter Zufuhr einer definierten Energiemenge ebenfalls frei beweglich.

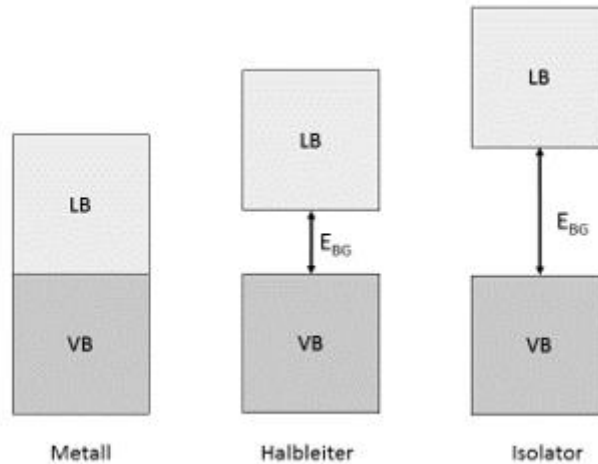


Abbildung 2-1: Bändermodell eines Metalls, Halbleiters und Isolators

Die Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts, die benötigt wird, um ein Elektron zur Überwindung der Bandlücke anzuregen, wird mittels Gl. (1) berechnet.

$$\lambda = \frac{c_L \cdot h_P}{E_{bg}} \quad \text{Gl. (1)}$$

Dabei wird die Lichtgeschwindigkeit mit c_L bezeichnet, das Planck'sche Wirkungsquantum mit h_P und E_{bg} entspricht der Bandlückenenergie. Die Lichtgeschwindigkeit ($c_L = 3 \cdot 10^8$ m/s) und das Planck'sche Wirkungsquantum ($h_P = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js) sind konstante Größen.

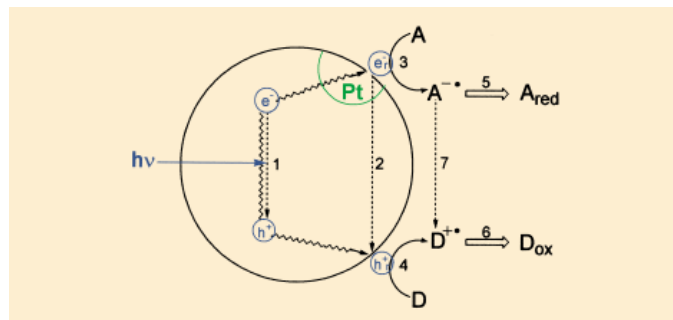


Abbildung 2-2: Reaktionen während der Katalyse am Halbleiter [12]

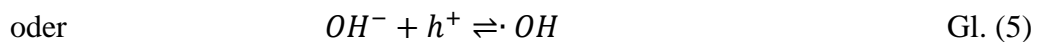
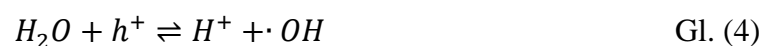
Das Reaktionsschema einer photokatalysierten Reaktion an einem Halbleiter ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Der erste Schritt der photokatalytischen Reaktion ist die Erzeugung des Elektronen-/Lochpaares durch Lichtenergie $h\nu$. Von diesen Zentren kann, unter Abgabe von Wärme eine Rekombination (Prozess 2) ausgehen oder es kommt zu IFET-Reaktionen (interfaciler Elektronentransfer) mit dem Akzeptor A und Donor D (Prozess 3 und 4). Der Akzeptor wird reduziert und der Donor oxidiert, es entstehen die Primärprodukte $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$. Die Primärprodukte reagieren entweder zu den stabilen Redoxprodukten A_{red} und D_{ox} (Prozess 5 und 6)

weiter oder es kommt zur unerwünschten Rückübertragung von Elektronen (Prozess 7). Ausschlaggebend für den Ablauf der Reaktion ist die kinetische Konkurrenz zwischen den Prozessen 3 bis 6 und 2 bzw. 7. Die Redoxpotentiale der Ladungsträger entsprechen in etwa den Lagen der Leitungs- und Valenzbandkanten. Die Reaktionen laufen nur ab, wenn die elektrochemischen Potentiale der beiden Teilreaktionen innerhalb der Bandlücke liegen und keine kinetische Hemmung vorliegt. Um eine große Reaktionsgeschwindigkeit zu verwirklichen, müssen IFET- und Folgereaktionen viel schneller sein als Rekombination und Elektronenrückübertragung. Ein unerwünschter Effekt ist die Reaktion der Ladungsträger mit dem Halbleitermaterial. Diese Redoxreaktionen führen zur Photokorrosion, die photokatalytisch wirksame Oberfläche wird dadurch zerstört und die praktische Anwendung verhindert [12].

Läuft die Reaktion im sauerstoffreichen wässrigen Medium ab, dient der molekulare Sauerstoff als Akzeptor. Durch die Elektronen im Leitungsband wird er zum $\cdot O_2^-$ -Radikal reduziert:



Die an der Oberfläche des photokatalytisch aktiven Materials adsorbierten Moleküle werden in diesem Fall nicht durch Elektronen, sondern auch durch entstehende Radikale oxidiert. In Gegenwart von Wasser entstehen beispielsweise Hydroxylradikale [14]:



Das gebildete Elektronen-Loch-Paar kann unter Abgabe von Energie rekombinieren. Liegen jedoch Fehlstellen vor oder steht der Einkristall in Kontakt mit einem Redoxelektrolyten, entsteht in einer dünnen Randschicht ein inhomogenes elektrisches Feld und es kommt zur „Verbiegung“ der Energiebänder. Dadurch nimmt die Energie des entstandenen Elektrons mit der Entfernung von der Oberfläche ab und wird erst im Inneren des Kristalls konstant. Im Gegensatz dazu hinterlässt das Elektron im Valenzband ein positives Loch h^+ , welches sich umge-

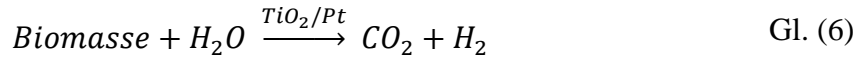
kehrt zu diesem Elektron verhält und mit wachsendem Abstand von der Oberfläche energiereicher wird. Die Folge davon ist die Wanderung der Ladungsträger in unterschiedliche Richtungen und die Unterdrückung der unerwünschten Rekombination [12].

Zur weiteren Stabilisation kann das erzeugte Elektron zu einer Gegenelektrode, beispielsweise aus Platin bestehend, geleitet werden. Das positive Loch wird dabei in der Halbleiteroberfläche eingefangen. Dieser Effekt beschreibt die Grundlage der lichtinduzierten Ladungstrennung. Das Resultat ist ein Primärprozess der Photokatalyse bei dem die Rekombination der Ladungsträger durch deren Trennung verhindert wird. Als Ergebnis entsteht eine Potentialdifferenz zwischen der oxidierenden n-Halbleiterelektrode und der reduzierenden Gegenelektrode. Diese Energie kann zur Erzeugung von Strom oder für chemische Umsetzungen genutzt werden.

2.1.3 Halbleiter-Photokatalysatoren

Als Photokatalysatoren werden häufig Halbleiter genutzt, die durch den Eintrag von Strahlung im Bereich von 0,5 bis 2,5 eV ($\lambda = 495$ bis 248 nm) [15] Elektronenlochpaare bilden, welche wiederum eine Reaktion auslösen. Zinkoxid und Titandioxid sind seit Anfang des 19. Jahrhunderts für ihre photokatalytische Aktivität bekannt. Zinkoxid wird für die Entfernung von organischen Verunreinigungen und als Sensibilisator für anorganische Photoreaktionen verwendet [16]. 1929 wurde entdeckt, dass die Zugabe von TiO_2 zu Wandfarben zu einem Verblässen der Farben führt, da unter Einfall von Licht der organische Binder abgebaut wird [17]. Durch die Zugabe eines inerten Oxides wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkondioxid kann dieser Effekt unterdrückt werden.

Die Photokatalysatoren lassen sich nach Mills und Le Hunte [18] in vier Gruppen einteilen: (I) Halbleiterpartikel, die organische Verunreinigungen entfernen, (II) Partikel und Filme, die als Sensibilisatoren für die Zerstörung von gasförmigen Verunreinigungen und Filmen aus organischen Verunreinigungen dienen, für die Zerstörung von Viren und Bakterien eingesetzte Halbleiterpartikel als Sensibilisatoren (III), sowie (IV) Halbleiterpartikel für die Anwendung als farbstoffsensibilisierte nanokristalline photoelektrochemische Zellen. In diesem Abschnitt wird auf Halbleiter eingegangen, die für die Entfernung von organischen und anorganischen Substanzen verwendet werden. Das erste gut dokumentierte Beispiel für den Abbau von organischen Substanzen durch Photomineralisation stammt von Sakata [19]. Mit Titandioxid als Katalysator findet unter dem Eintrag von Lichtenergie $h\nu$ eine Oxidation von Biomasse und eine gleichzeitige Reduktion von Wasser zu Wasserstoff statt (Gl. (6)).



An Photokatalysatoren werden folgende Anforderungen gestellt: das Material muss photokatalytisch aktiv sein und unter Nutzung von Strahlung aus dem Vis- und/oder nahem UV-Bereich Elektronen-/Lochpaare bilden. Das Material muss biologisch und chemisch inert, photostabil und kostengünstig sein [18].

Als Halbleitermaterialien werden neben Titandioxid [19-24] u. a. Cadmiumsulfid [25-30], Wolfram(VI)-oxid [31] und Strontiumtitanat [32] verwendet. Neben den seit längeren bekannten Halbleitern sind Kohlenstoffnitride wie Melon und Polytriazinimid (PTI) [33] Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.

Neben Katalysatoren, die nur aus einer Komponente bestehen, werden auch Mischkatalysatoren für photokatalytische Reaktionen verwendet. Diese sind auch unter dem Namen „Sandwich-Kolloide“ bekannt [34]. Es handelt sich dabei um Kolloide, die aus zwei Halbleitern bestehen, beispielsweise TiO_2 und Cadmiumsulfid CdS . Die Bandlücke von TiO_2 ist relativ groß (3 bis 3,2 eV), die von CdS ist kleiner (2,46 eV [34]). Das Leitungsband von Cadmiumsulfid liegt energetisch höher. CdS absorbiert das sichtbare Licht und das entstandene Elektron wandert ins LB von CdS . Da dieses energetisch höher liegt als das LB von TiO_2 , wandert das Elektron in das LB von TiO_2 , während das Loch im CdS erhalten bleibt. Der Mechanismus der Ladungstrennung ist in Abbildung 2-3 gezeigt. Diese Kombination ermöglicht die Absorption des sichtbaren Lichts, verlangsamt die Rekombination und führt zu einer Ladungstrennung im Halbleiter [34].

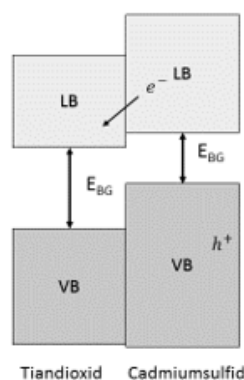


Abbildung 2-3: Ladungstrennung im Sandwichkolloid aus TiO_2 und CdS

2.1.4 Abbau von Methylenblau

Methylenblau dient häufig als zu oxidierende Modellsubstanz zur Untersuchung von photokatalytischen Aktivitäten [35,36]. Es wird häufig gewählt, da es sich um ein gut untersuchtes System handelt, welches optisch gut messbar ist. Aufgrund dieser Eigenschaften existiert eine DIN-Norm für die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität an Oberflächen [37]. Methylenblau gehört zu der Gruppe der Phenothiazin-Derivate, es wird beispielweise als Färbemittel von Fasern oder Papier verwendet. In der Medizin wird es als Gegenmittel bei Nitrit- und Anilinvergiftungen verwendet und es findet Anwendung zur Bekämpfung von Malaria [38]. Weiterhin wird es als Antirheumatikum und zu Diagnosezwecken eingesetzt. Aktuellere Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einsatz von Methylenblau als Behandlungsoption für die Alzheimer-Krankheit [39].

In der Literatur werden drei mögliche Abbaumechanismen von Methylenblau diskutiert. Houas et al. [40] gehen von einer Zerstörung des π -Systems durch den Angriff eines Hydroxyradikals an der $C-S^+=C$ -Gruppe aus. Die übrigen Theorien gehen von der Dealkylierung (Abbildung 2-4) aus. Nach [41,42] kann diese Demethylierung über zwei Reaktionsschritte gestartet werden. Zum einen greift ein Hydroxyradikal die Methylgruppe an und spaltet sie ab, es entsteht Formaldehyd. Andererseits könnte ein Methylenblau-Farbstoffmolekül, welches durch ein UV-Photon angeregt wurde, ein Elektron auf das Leitungsband von TiO_2 übertragen. Hier soll näher auf den Abbaumechanismus von Kisch et al. [12] eingegangen werden, der ebenfalls von einer Demethylierung ausgeht.

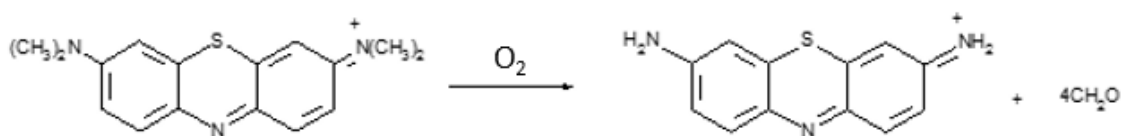
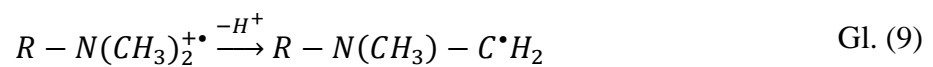
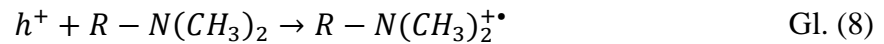


Abbildung 2-4: Dealkylierung von Methylenblau

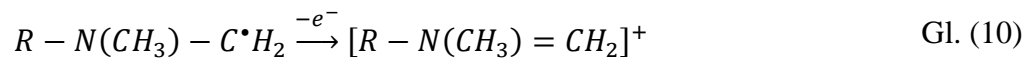
Bei der Dealkylierung werden die Alkylgruppen des Methylenblaus durch Wasserstoff-Atome ersetzt. Der erste Schritt der Reaktion ist die Erzeugung des Elektron-/Lochpaares durch die Bestrahlung von TiO_2 mit UV-Licht (Gl. (7)).



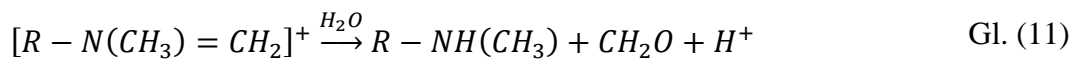
Anschließend kommt es zu zwei Teilreaktionen, der Oxidation und der Reduktion. Im Teilschritt der Reduktion wirkt der Luftsauerstoff als Elektronenakzeptor (Gl. (2)). In der oxidativen Reaktion kommt es wie bereits in Abschnitt 2.1.2 gezeigt in wässriger Lösung zur Bildung von OH-Radikalen (Gl. (4) und (5)) und zur Entstehung des Radikalkations von Metylenblau (Gl. (8)), welches im folgenden Schritt ein Proton abspaltet und somit zu einem α -Aminoradikal wird (Gl. (9)).



Das α -Aminoradikal überträgt Elektronen in das Leitungsband von TiO_2 (Gl. (10)).



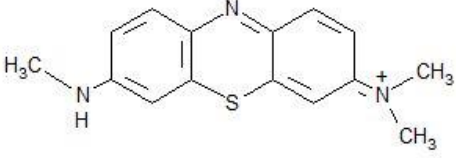
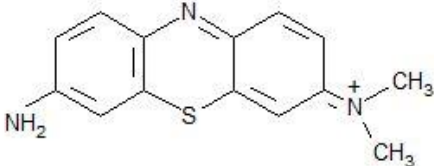
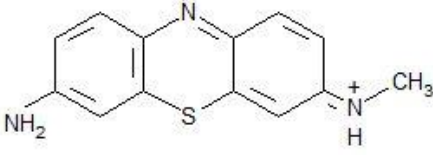
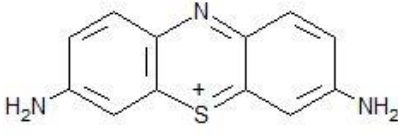
Es entsteht ein Imminiumsalz, das anschließend zu einem sekundären Amin hydrolysiert wird (Gl. (11)).



Dreimaliges Durchlaufen dieses Prozesses führt zum vollständig demethylierten Produkt.

Während der Demethylierung von Metylenblau entstehen die Zwischenprodukte Azur B, Azur A, Azur C und Thionin (Tabelle 2-1). Aufgrund der Bildung des Zwischenprodukts Thionin kommt es zu einer Deaktivierung des Katalysators. Untersuchungen von Tschirsch et al. [35] ergaben, dass sich Thionin an der Oberfläche des Katalysators anlagert und dadurch die reaktiven Zentren blockiert.

Tabelle 2-1: Zwischenprodukte des photokatalytischen Abbaus von Methyleneblau [41]

Bezeichnung	Struktur
Azur B	
Azur A	
Azur C	
Thionin	

2.2 Titandioxid als Photokatalysator

2.2.1 Titandioxid

Titandioxid kommt in der Natur in drei kristallinen Modifikationen vor. Die metastabilen Formen Brookit und Anatas wandeln sich beim Erhitzen in Rutil um, welches somit die stabilste TiO_2 -Modifikation darstellt. Die Verbindung ist thermisch stabil und bis zu einem Schmelzpunkt von 1855 °C beständig [43].

Die Modifikation Rutil kommt am häufigsten in der Natur vor und besitzt eine tetragonale Struktur. In der Elementarzelle von Rutil sind zwei Einheiten TiO_2 enthalten (Abbildung 2-5). Nach Rutil ist Anatas die zweithäufigste natürlich vorkommende Modifikation von TiO_2 . Wie Rutil kristallisiert Anatas ebenfalls tetragonal. Der Sauerstoffoktaeder bildet wieder die Hauptstruktureinheit, dieser ist allerdings ausschließlich über die Kanten mit seinen Nachbarn verknüpft. Die Elementarzelle von Anatas enthält im Gegensatz zu Rutil vier TiO_2 -Einheiten (Abbildung 2-6).

Die seltenste natürlich vorkommende Modifikation von Titandioxid ist Brookit. Es besitzt ein orthorhombisches Kristallsystem. Der Inhalt der Elementarzelle beträgt acht TiO_2 -Einheiten.

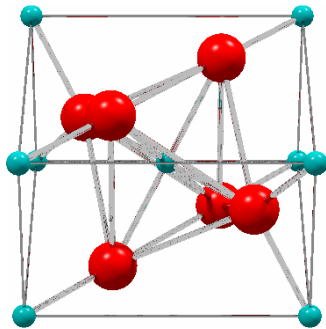


Abbildung 2-5: Elementarzelle von Rutil [44]

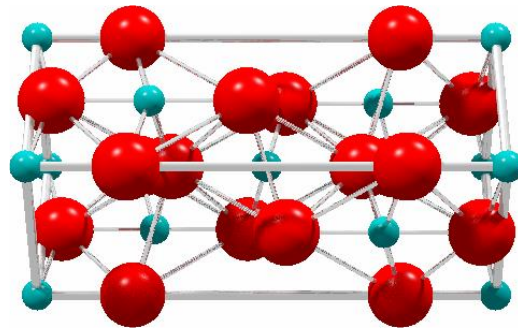


Abbildung 2-6: Elementarzelle von Anatas [44]

Die Herstellung von TiO_2 erfolgt großtechnisch über das Chlorid- und Sulfatverfahren. Bei dem Chloridverfahren wird Rutil oder TiO_2 -Schlacke bei Temperaturen von 800-1200 °C mit Koks und Chlor zu Titan-tetrachlorid umgesetzt und anschließend mit Luft oxidiert. Aufgrund der hierbei verwendeten Temperaturen entsteht vorwiegend Rutil. Bei dem Sulfatverfahren kann durch die Variation der Prozessparameter wie Durchsatz und Temperatur der Rutilgehalt sowie die Teilchengröße und deren Verteilung beeinflusst werden. Als Edukt wird das Titaneisenerz Ilmenit verwendet. Ohne Zusätze entsteht bis zu einer Temperatur von 1000 °C Anatas, Rutil wird erst bei höheren Temperaturen gebildet. Die beiden häufig angewandten Herstellungsverfahren im Labormaßstab basieren auf der Hydrolyse eines Ti(IV) -Salzes [45,46] oder auf der Gasphasenoxidation von TiCl_4 bei hohen Temperaturen [47,48].

Titandioxid besitzt ein großes Färbe- und Deckvermögen. Durch die chemische Beständigkeit gilt es als bedeutendes Weißpigment. Des Weiteren wird es im alltäglichen Gebrauch in Zahnpasta, Sonnenschutzmittel etc. angewendet. In den letzten Jahren wurde der Einsatz in der Photovoltaik [49,50] für planare Wellenleitertechnologie (Waveguides), Photokatalysatoren und Ionenspeicher vorangetrieben [51,52].

Titandioxid ist chemisch beständig und zeichnet sich durch Photostabilität und geringe Produktionskosten aus. Diese Eigenschaften machen es zu einem häufig verwendeten Halbleiter auf dem Gebiet der katalytischen Wasserspaltung, der Umweltkatalyse (Wasser- und Luftreinigung), sowie beim Elektronentransport in Solarzellen [53-56]. Von daher ist Titandioxid als Photokatalysator Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Alle drei Modifikationen sind photokatalytisch aktiv. Die Modifikation Brookit ist aufgrund ihrer Seltenheit relativ wenig erforscht [57].

2.2.2 P25 als Standard in der Photokatalyse

In vielen Arbeiten wird TiO_2 P25 von Evonik als katalytischer Standard verwendet [18,58]. Das Material wird bei Temperaturen von über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zufuhr von Wasserstoff und Sauerstoff aus TiCl_4 hydrolysiert. Um verbleibendes HCl zu entfernen, wird das entstandene TiO_2 mit Wasserdampf behandelt. So wird zu $99,5\%$ reines TiO_2 mit einem Anatas/Rutil-Verhältnis von $80/20$ [59] erzeugt. Die nichtporösen Partikel besitzen eine Oberfläche von $50 \pm 15\text{ m}^2/\text{g}$. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt 21 nm , 90% der Partikel haben einen Durchmesser im Bereich von 9 bis 38 nm . Die Partikel liegen als Agglomerate vor.

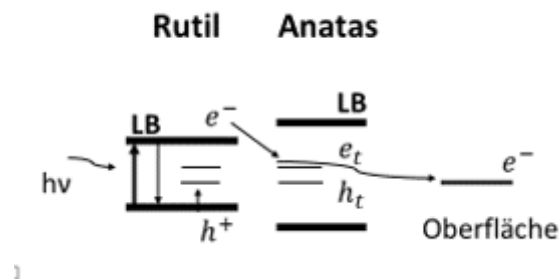


Abbildung 2-7: Mechanismus der Ladungstrennung zwischen Anatas und Rutil

Die hohe photokatalytische Aktivität, durch die das Material seinen Status als Standard verdient, ist auf die Mischung aus Anatas und Rutil zurückzuführen. Wie in Abschnitt 2.1.3 anhand von Titandioxid und Cadmiumsulfid beschrieben wurde, handelt es sich um einen Mischkatalysator. Die geringere Bandlückenenergie von Rutil (3 eV) trägt dazu bei, die Elektronen-/Lochpaare in einem energetisch günstigeren Bereich zu erzeugen. Das entstandene Elektron wird in das Leitungsband der Modifikation Anatas gehoben. Hurum [60] schlägt für die Ladungstrennung in der mixed-Phase den in Abbildung 2-7 gezeigten Mechanismus vor.

Im Gegensatz zu Rutil besitzt Anatas aufgrund der größeren Oberfläche eine höhere Absorptionsfähigkeit und eine deutlich geringere Rekombinationsrate. Hurum [60] beschreibt drei Gründe, weshalb mixed-Phasen photokatalytisch aktiver sind als einzelne. (1) Durch die geringere Bandlückenenergie von Rutil verschiebt sich die Photoaktivität in die Richtung des sichtbaren Bereichs, (2) die Übertragung des Elektrons auf das Leitungsband von Anatas verringert die Rekombinationsrate der Elektronen-/Lochpaare und (3) die geringe Kristallitgröße von Rutil (im Vergleich zur reinen Phase) führt zur Erzeugung von Hot Spots an der Grenzflächen von Anatas/Rutil.

2.2.3 Einfluss von Phasenzusammensetzung und Partikelgröße auf die photokatalytische Aktivität

Eigenschaften wie Phasenzusammensetzung und Partikelgröße wirken sich auf die photokatalytische Aktivität der Katalysatoren aus. Eine Übersicht zu den Einflussmöglichkeiten stellt die Tabelle 2-2 dar.

Tabelle 2-2: Übersicht zu den Einflussmöglichkeiten auf die photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂

Zustandsformen von TiO ₂	Einfluss auf photokatalytische Eigenschaften von TiO ₂	Literatur
Amorphes TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - geringe Aktivität - enthält Störstellen, die als Rekombinationszentren dienen 	[61]
Vergleich der photokatalytische Aktivität von Rutil und Anatas	<ul style="list-style-type: none"> - Anatas ist photokatalytisch aktiver als Rutil - Leitungsband von Anatas liegt um 0,2 eV höher als von Rutil - Rekombinationsrate von Rutil ist größer; Grund ist das geringere Niveau des Reduktionspotentials, es reicht nicht aus, um die generierten e⁻ bei der Reduktion des Akzeptors (O₂) zu verbrauchen 	[62] [63]
Rutil ist weniger aktiv	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorptionskapazität von O₂ ist geringer als von Anatas → erhöhte Rekombinationsrate 	[64]
Mischkatalysatoren, eine Mischung aus Anatas und Rutil	<ul style="list-style-type: none"> - Mischung aus Rutil und Anatas steigern die photokatalytische Aktivität - Ideales Verhältnis zwischen Anatas und Rutil beträgt 7/3 	[65] [66]
Einfluss der Partikelgröße auf die photokatalytische Aktivität	<ul style="list-style-type: none"> - Partikelgröße von Anatas wird stärker vom Rutil/Anatas-Verhältnis beeinflusst als die von Rutil 	[7]

	- TiO ₂ -Partikel mit geringeren Partikelgrößen und damit mit größeren spezifischen Oberflächen sind die besseren Photokatalysatoren	[67, 68]
Auswirkung von zu geringen Partikelgrößen	- zu geringe Partikelgrößen können das Eindringen der UV-Strahlung verschlechtern → Verringerung der Aktivität	[69]
Einfluss auf photokatalytische Aktivität	- Kristallinität beeinflusst die photokatalytische Aktivität	[70]

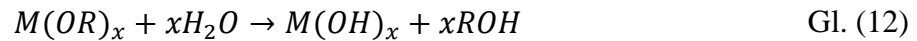
2.3 Synthese von TiO₂ mittels Sol-Gel-Prozess

Als Sole bezeichnet man kolloidale Lösungen, bei denen Partikel oder Makromoleküle in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Durch die geringen Anziehungskräfte der Partikel untereinander kommt es zur Stabilisierung. Diese verhindert die Agglomeration der kleinen Teilchen zu größeren unter Verlust der Oberfläche. Die Partikelgröße der Sole liegt im unteren nm-Bereich [71].

Gele sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine sehr geringe mechanische Stabilität aufweisen. Sie sind mindestens zweiphasig. Eine feste Phase liegt in Form eines weitmaschigen Netzwerkes vor, dessen Zwischenräume mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind. Je nach Art der Porenfüllung wird zwischen Hydrogelen, Alkogeelen und Aerogelen unterschieden. Die Poren der Hydrogele sind mit einer wässrigen, die der Alkogele mit einer alkoholischen und die der Aerogele mit einer gasförmigen Phase gefüllt [71].

Das Sol-Gel-Verfahren bezieht sich im Wesentlichen auf anorganische Reaktionsprinzipien. Es sind verschiedene Anwendungsgebiete bekannt, zum Beispiel wird das Verfahren bei der Herstellung von Kieselgelen für verschiedenste Zwecke genutzt [72,73]. Dazu wird die stabilisierende Oberflächenladung durch beispielweise eine Veränderung des pH-Wertes neutralisiert. Ein weiteres Anwendungsgebiet befasst sich mit der Erzeugung transparenter Schichten. Beim Herausziehen des zu beschichtenden Objekts aus der Lösung, beginnt die Verdampfung des Lösemittels, was zum Annähern der Partikel führt. Wird dabei der kritische Radius unterschritten (Sternpotenzial), ändert sich die Abstoßung in der Sol-Lösung in Anziehung und es kommt zur Gelbildung [74,75].

Ausgehend von einem Metallalkoxid $M(OR)_x$ besteht der Sol-Gel-Prozess aus drei Teilschritten, die im Folgenden schematisch getrennt dargestellt sind, aber gleichzeitig ablaufen können. Der erste Schritt wird als Hydrolyse bezeichnet. In diesem Schritt reagiert ein Metallalkoxid mit einer stöchiometrischen Menge Wasser zu einem Hydroxid und dem entsprechenden Alkohol.



Im folgenden Schritt, der Polykondensation, wird das entstandene Hydroxid kondensiert und zu einem Oxid und Wasser umgesetzt, wodurch größere Partikel entstehen.



Im dritten Schritt wird durch Verkettung von Polymeren ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut. Dieser Schritt wird als Gelbildung bezeichnet (Abbildung 2-11).

In den Gleichungen (12) und (13) steht M für das verwendete Metall, R bezeichnet den Alkylrest und mit x ist die stöchiometrische Menge gekennzeichnet. Als Lösungsmittel wird oft ein Alkohol verwendet, weil die Alkoxide sich gut darin lösen.

2.3.1 Herstellung von TiO_2 aus Alkoxytitanaten

Als Titan-Precursor einer Sol-Gel Synthese werden häufig Titanalkoxide $Ti(OR)_n$ wie beispielsweise Tetra-*t*-buthylorthotitanat [66] oder Tetra-*i*-propyl-orthotitanat (TIPOT) [76] verwendet. Als Katalysatoren dienen Säuren, wie HCl , H_2SO_4 [73] und HNO_3 [66,76]. Häufig verwendete Lösungsmittel sind Ethanol und Isopropanol [66].

Ein konkretes Beispiel ist die Umsetzung von TIPOT in einer salpetersauren, wässrigen Lösung. Der erste Teilschritt ist die Hydrolyse von Tetraisopropylorthotitanat. Dabei kommt es zur Bildung von Monomeren und Isopropanol. Wobei Monomere nur entstehen, wenn Wasser im stöchiometrischen Verhältnis von 1/4 zum Ti-Precursor hinzugegeben wird, da dabei nur eine Isopropylgruppe hydrolysiert wird. Im zweiten Teilschritt erfolgt Solbildung. Diese findet unter Wasser- und Propanolabspaltung statt. In der dritten Teilreaktion findet eine chemische Redispersierung statt. Dabei wird das Titan(IV)-oxid-Sol zu einem nanoskaligen Titan(IV)-

oxid-Gel. Aus den im zweiten Schritt gebildeten Solen entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches das Gel bildet. Die ablaufenden Reaktionen sind in den Abbildung 2-8 bis Abbildung 2-11 dargestellt.

1. Bildung von Monomeren

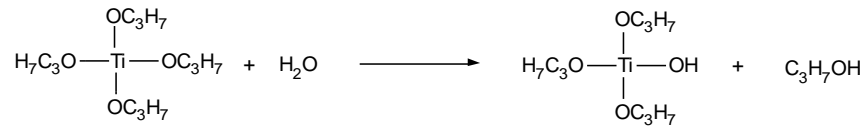


Abbildung 2-8: Hydrolyse von TIPOT unter Propanolabspaltung

2. Solbildung

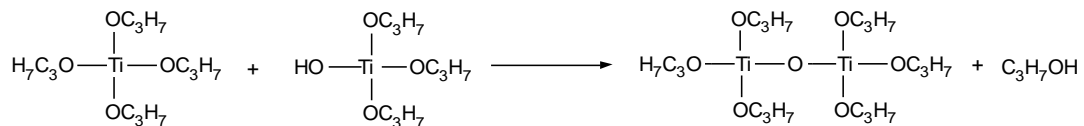


Abbildung 2-9: Polykondensation von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{OH}$ unter Propanolabspaltung

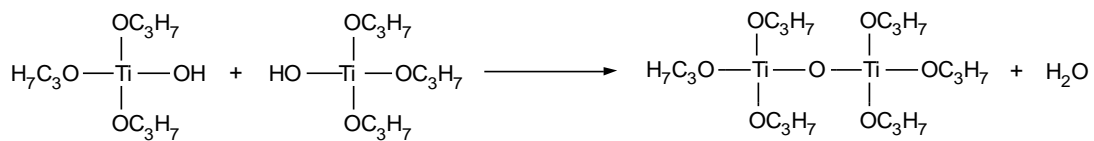


Abbildung 2-10: Polykondensation von $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{OH}$ unter Wasserabspaltung

3. Gelbildung

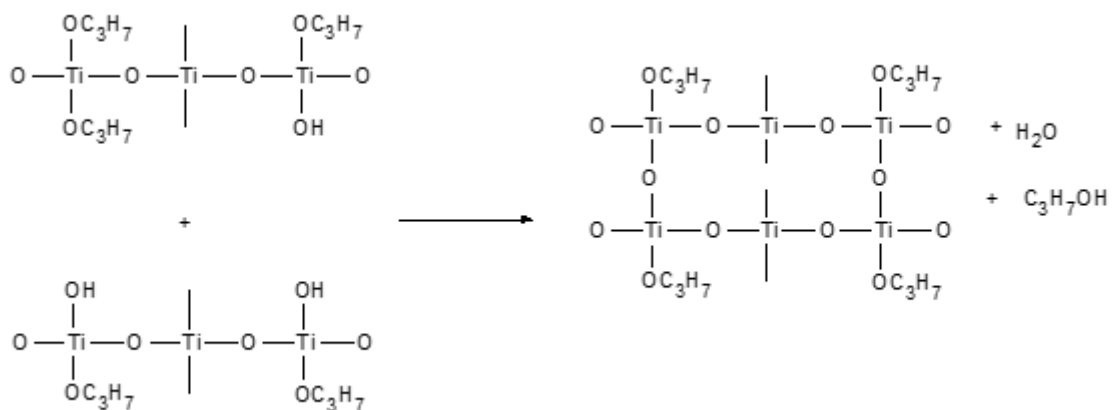


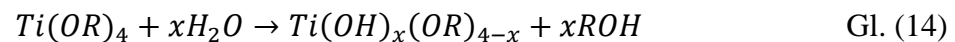
Abbildung 2-11: Darstellung der Vernetzung der Moleküle

Die Nutzung eines Sol-Gel-Prozesses ermöglicht die Erzeugung von Partikelgrößen im Bereich von 10 nm bis 30 nm. Zu Beginn des Fällungsprozesses entstehen in der Suspension polydisperse Agglomerate mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 150 bis 180 nm. Die Wechselwirkungen zwischen der Hydroxylgruppe des Titan(IV)-hydroxids und der Protonen der Salpetersäure HNO_3 führen zu einer elektrisch positiv geladenen Oberfläche.

2.3.2 Einflussfaktoren auf die Phasenzusammensetzung

Die Sol-Gel-Synthese ist eine sehr effektive Methode, um die Partikelgröße zu kontrollieren [72]. So können beispielweise durch die Variation des Lösungsmittels, der Säure und des Wassergehalts die Phasenzusammensetzung und die Partikelgrößen beeinflusst werden.

Die Hydrolyse wird über die Menge an H_2O gesteuert, welches wiederum die Phasenzusammensetzung, die Partikelgröße und somit auch die photokatalytische Aktivität beeinflusst. Im klassischen Sol-Gel-Prozess ist eine partielle Hydrolyse notwendig, damit es im weiteren Verlauf zur Vernetzung kommen kann (Gl. (14)). Wird die kritische Konzentration von $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 4$ überschritten fällt TiO_2 aus [77].



Der Einfluss des Wassergehalts wird untersucht, da er den Reaktionsverlauf maßgeblich beeinflusst. Die Wassermenge steuert die Kristallit- und Partikelgrößen, die Phasenzusammensetzung und Kristallinität. Diese Eigenschaften beeinflussen wiederum die photokatalytische Aktivität von TiO_2 .

Wenn TIPOT mit Wasser reagiert, finden Hydrolyse und Polykondensation parallel statt [78]. Die beiden Reaktionen sind sehr empfindlich gegenüber Wasserkonzentration, pH-Wert, Art und Menge des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur [79]. Die Literatur zeigt verschiedenste Ergebnisse. Ding et al. [80] und Kermadi et al. [81] berichten von einer Verschiebung des Phasenüberganges zu höheren Temperatur mit steigendem Wassergehalt. Sasamoto et al. [76] konnten keinen Effekt auf die Übergangstemperatur nachweisen. Die Gruppe von Kato [82] zeigte, dass eine erhöhte Zugabe von Wasser die Bildung von Rutil begünstigt.

Der Reaktionsmechanismus hängt hauptsächlich vom Wasser/Alkoxid-Verhältnis ab, es kann im ersten Schritt zur partiellen (Abbildung 2-12) oder vollständigen Hydrolyse kommen (Abbildung 2-13).

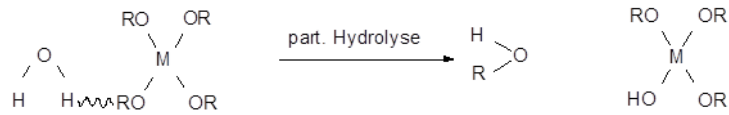


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der partiellen Hydrolyse

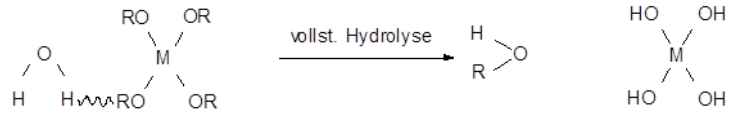


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der vollständigen Hydrolyse

Yu et al. [83] untersuchten verschiedene Wasser-Alkoxid-Verhältnisse ($R_w = 2, 4, 6, 9, 12, 16$). Die entstehenden Produkte bei der Kondensation hängen vom Hydrolysegrad des Alkoxides ab. Im Falle der unvollständigen Hydrolyse kommt es in Abhängigkeit vom Wassergehalt zu einer Quervernetzung in Form einer kettenartigen Struktur (Abbildung 2-14) oder zur Clusterbildung in Form einer 3D - Struktur (Abbildung 2-15).



Abbildung 2-14: Darstellung der Kondensation nach partieller Hydrolyse



Abbildung 2-15: Darstellung der Kondensation nach partieller Hydrolyse

Liegt eine vollständige Hydrolyse vor, reagiert $M(OH)_4$ untereinander zu Clustern mit einer partikelähnlichen Struktur (Abbildung 2-16).



Abbildung 2-16: Kondensation in Folge der vollständigen Hydrolyse

Die Kristallinität einer Probe wird ebenfalls vom Wassergehalt beeinflusst. Mit steigendem Anteil nimmt die Kristallinität ab [81]. Gleiches gilt für die Bandlückenenergie [81]. Bei konstanter Kalzinierungstemperatur kommt es mit steigendem H_2O -Gehalt zum Anstieg der Bandlückenenergie. Nach Dunuwila et al. [84] führt die Reduzierung der Hydrolyserate zu einer verbesserten Transparenz, Porosität und thermischen Stabilität. Steigender Wassergehalt führt

zur Verringerung der spezifischen Oberfläche [85,86] und folglich zur Verringerung der Porosität.

Die Verwendung verschiedener Ti-Precursoren beeinflusst die Phasenzusammensetzung der entstehenden Titandioide, dies beeinflusst wiederum deren photokatalytische Aktivität. Behnajady et al. [86] verglichen zwei Titanalkoxid-Precursoren, Tetraisopropylorthotitanat (TIPOT) und Titanbutoxid (TBOT). Der Einsatz von TIPOT führte zu einem Anatas/Rutil-Verhältnis von 95/5. Im Gegensatz dazu ergab die Zugabe von TBOT die reine Modifikation Anatas. Die photokatalytische Aktivität der Probe mit TIPOT war deutlich höher, da die Probe aus einer Mischung der beiden TiO_2 -Phasen bestand.

Die Gruppe von Behnajady [87] untersuchte den Einfluss des Lösungsmittels auf die Sol-Gel-Synthese. Die Lösungsmittel Methanol, Ethanol und Isopropanol wurden in einem molaren Verhältnis von 1:1 zum Precursor gegeben. Es stellte sich heraus, dass die Kristallitgrößen und der Anteil der Modifikation Rutil mit steigender Kettenlänge des Lösungsmittels zunehmen. Methanol besitzt eine größere Polarität und Reaktivität. Dies beschleunigt die beiden Reaktionen der Hydrolyse und Kondensation [88]. Die höchste photokatalytische Aktivität wurde bei der Zugabe von Methanol gemessen, was wiederum auf den geringeren Anteil an Rutil und die kleineren Kristallite zurückzuführen ist.

Die Art und Menge der Säurezugabe besitzt ebenfalls einen starken Einfluss auf die Phasenzusammensetzung und die Kristallitgrößen. Sasamoto [76] untersuchte und verglich die Einflüsse von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Im Vergleich zur Synthese mit destilliertem Wasser findet der Übergang vom amorphen Material zu Anatas bei 200 °C statt. Im Vergleich zu den neutralen Bedingungen verzögerte sich der Phasenübergang durch die Säurezugabe um 100 °C. Die Anionen Cl^- und NO_3^- verzögern den Phasenübergang. Der Phasenübergang von Anatas zu Rutil findet im Vergleich zu neutralen Bedingungen beschleunigt statt, wobei HCl den Übergang stärker beschleunigt. Die Zugabe von H_2SO_4 verzögert die Phasenumwandlungen. Mit steigender Säurekonzentration und steigendem $\text{H}_2\text{O}/\text{TIPOT}$ -Verhältnis kann die Phasenübergangstemperatur gesenkt werden.

2.4 Modifizierung von Titandioxid

Die Bandlückenenergie von reinem Titandioxid ist so hoch (3,23 eV; 384 nm für die Kristallstruktur Anatas), dass nur etwa 5 % des Sonnenspektrums für die Erzeugung der e^-/h^+ -Paare genutzt werden können [89]. Um einen höheren Energieeintrag nutzen zu können, muss Titan-

dioxid modifiziert werden. Durch Dotierungen kann die Bandlücke in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben und somit ein größerer Teil des Sonnenlichts genutzt werden [89]. Als Modifikatoren kommen verschiedene Verbindungen der Kategorien Farbstoffe, Metalle, Nichtmetalle und Seltene Erden infrage.

Durch Modifizierungen können auch der Phasenbestand und die Partikelgrößen von Titandioxiden beeinflusst werden. Durch den Eintrag verschiedener Verbindungen wird die Phasenzusammensetzung stark beeinflusst, sodass die Phasenübergangstemperatur erhöht bzw. erniedrigt wird. Dadurch werden ebenfalls die Partikel- bzw. Kristallitgröße beeinflusst.

2.4.1 Modifizierungen zur Verschiebung der Bandkante

Modifizierungen dienen in erster Linie dazu, die Bandkante des Katalysators in den sichtbaren Wellenlängenbereich zu verschieben.

Nach Asahi et al. [90] muss die Herstellung von photokatalytisch aktivem TiO_2 derart erfolgen, dass durch die Modifizierung Zustände in der Bandlücke erzeugt werden, die sichtbares Licht absorbieren. Die Bandkanten müssen ausreichend mit denen der Bänder von TiO_2 überlappen, um photogenerierte Ladungen zum reaktiven Zentrum, der Katalysatoroberfläche, zu übertragen.

Verschiebungen in den sichtbaren Bereich können durch Modifizierungen bzw. Dotierungen auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Eine Möglichkeit bietet die Sensibilisierung mit Farbstoffen. Die Grundlage dafür erarbeiteten O'Regan und Grätzel 1991, indem sie Farbstoffmoleküle in Solarzellen einbrachten [47]. Aufbauend auf diese Idee wurden Beschichtungen mit den Farbstoffen Rubpy, Eosin und Safranin erfolgreich durchgeführt [91,92].

Eine weitere effiziente Möglichkeit der Modifizierung bietet die Dotierung mit Metallen, was zu einer höheren Photoeffizienz in der Schottky-Grenze (Metall-Halbleitend-Übergang) führt. Infolge dessen ist es möglich, das gebildete Elektronen-Lochpaar zu stabilisieren [93-95].

Ein preiswertes und aussichtsreiches Verfahren stellt die Modifizierung mit Nichtmetallen dar. In einer Vielzahl von Arbeiten wurden Dotierungen mit Nichtmetallen wie Schwefel [96], Kohlenstoff [97] und Stickstoff [96,98,99] durchgeführt. Neben der „einfachen“ Modifizierung existieren Untersuchungen zu co-Modifizierungen wie beispielweise mit Stickstoff und Schwefel [100,101]. Die Modifizierung mit Nichtmetallen, insbesondere Stickstoff, erfolgt in der Regel auf drei verschiedenen Wegen [102]:

1. Sputtern und Implantationstechnik,

2. Kalzinieren von TiO_2 in Gegenwart von Stickstoffverbindungen,
3. Einbringung in Sol-Gel-Prozesse.

Nach Asahi [90] eignet sich die Modifizierung mit Stickstoff besonders, da die p-Orbitale in Kombination mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs dazu beitragen, dass sich die Bandkanten annähern. Bei Schwefel konnte ein ähnlicher Mechanismus nachgewiesen werden. Allerdings stellte sich die Einbringung des S-Atoms in den TiO_2 -Kristall als schwierig heraus. Der Ionenradius ist größer als der von Stickstoff, d.h. es wird mehr Energie beim Einbringen von Schwefel benötigt [90].

Die Modifizierung mit Stickstoff erzeugt örtliche elektronische Zustände nahe dem Valenzband. Diese sorgen im niedrigen Energiebereich (400 bis 600 nm) zur Ausbildung einer breiten und schwachen Absorptionsschulter [103].

Für die Modifizierungen mit Stickstoff werden häufig Verbindungen wie Ammoniak [103,104], Ammoniumchlorid [98], Triethylamin [99], Guanidin [105] oder Harnstoff [102,106,107] gewählt.

2.4.2 Modifizierungen zur Beeinflussung der Phasenzusammensetzung

Neben der Verschiebung der Bandkante ist es auch möglich, Modifizierungen zur gezielten Einstellung des Phasenverhältnisses zu nutzen. Die Zugabe von Kationen beeinflusst die Phasenzusammensetzung des modifizierten Materials. Die Alkalimetalle erzeugen einen lokalen Sauerstoffmangel im Kristallgitter [108]. Die Kationen werden an den Sauerstofffehlstellen des Kristallgitters angelagert. Abhängig vom Atomradius kommt es zur substitutionalen oder interstitialen Einlagerung der Kationen, ab $0,73 \text{ \AA}$ wird interstitial bevorzugt [109]. Die Phasenumwandlungen benötigen atomare Mobilität [108]. Beim Übergang vom amorphen Material zu Anatas ist eine geringe Dichte im Kristallgitter vorhanden und es liegt Nano- und Mikroporosität vor. Dies ermöglicht eine hohe atomare Beweglichkeit. Mit steigender Beweglichkeit findet ein gleichmäßiger Phasenübergang zu Anatas statt. Der Übergang von Anatas zu Rutil wird vom Dotiermittel beeinflusst. Mit steigender Temperatur „versteift“ sich die TiO_2 -Matrix, dadurch sinken Porosität und Beweglichkeit. Nach Vargas et al. [108] kann die Phasenübergangstemperatur um bis zu $330 \text{ }^\circ\text{C}$ verschoben werden. Mit zunehmenden Atomradien steigt die Umwandlungstemperatur.

Laut Rao [110] und Shannon [111] führt die Zugabe von Lithium-Ionen zu einer Destabilisierung von Anatas. Untersuchungen von Flörke [112] zeigten, dass die Zugabe von Li_2O , Na_2O

und K_2O zu einer Destabilisierung und die Zugabe von CaO , SrO und BaO zu einer Stabilisierung von Anatas führen. Iida und Ozaki [113] zeigten, dass die Zugabe von Na_2O , MoO_3 und WO_3 die Temperatur des Phasenüberganges erhöhen und damit Anatas stabilisieren. CuO , CoO , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 und Cr_2O führen zu einer beschleunigten Bildung von Rutil.

Ein konkretes Beispiel, um die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil zu beeinflussen, ist die Modifizierung mit Kalium. Die Literatur zeigt, dass die Zugabe von Kalium die Phasenübergangstemperatur von Anatas zu Rutil erhöht. Bersani et al. [114] untersuchten die Zugabe von K^+ -Ionen in Form von KCH_3COO zu einem Sol-Gel-Ansatz. Die Zugabe der Kalium-Ionen erfolgte in Mengen von 3, 6 und 10 at.-%. Als Referenz wurde eine Probe ohne Kalium untersucht. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 500 bis 1000 °C kalziniert. Sie fanden heraus, dass die Kalium-Ionen Anatas bei hohen Temperaturen stabilisieren. Die Bildung von Rutil-Keimen wird durch die Zugabe von Kalium unterdrückt [114]. Je höher der Kaliumgehalt gewählt wurde, desto höher wurde die Phasenumwandlungstemperatur von Anatas in Rutil. Suwanchawalit und Wongnawa [115] untersuchten die Zugabe von Kaliumoxalat zu einer Sol-Gel-Synthese mit $TiCl_4$. Die Zugabe erfolgte im Bereich von 0,5 bis 4 Ma.-%. Die Proben mit 0,5 Ma.-% Kaliumoxalat wurde eingehend untersucht, der Phasenübergang von Anatas zu Rutil verzögert sich, die Bildung von Rutil fand erst bei 1000 °C statt.

2.5 Beschichtungsmethoden

Photokatalytische Reaktionen finden häufig mit suspendierten Katalysatoren statt. Diese haben die Nachteile, dass die Eindringtiefe der Strahlung durch die Trübung limitiert wird. Zudem kommt es zu Streueffekten und der Katalysator lässt sich nur durch Filtration abtrennen. Deshalb ist ein kontinuierlicher Prozess im Festbett mit immobilisiertem TiO_2 wünschenswert. Dadurch entfällt die Problematik der Filtration. Allerdings bleibt das Problem der limitierten Eindringtiefe, wodurch es zu Bypassbildungen (Abbildung 2-17) in der Schüttung von TiO_2 kommt, bestehen. Eine Beschichtung von transparenten Trägern mit TiO_2 könnte die Bypass-Bildung reduzieren.

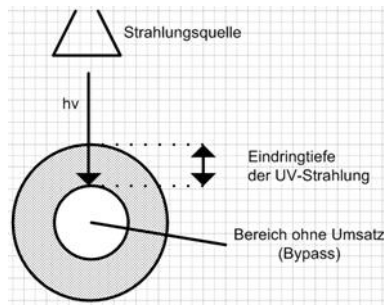


Abbildung 2-17: Darstellung einer Bypass-Schüttung mit limitierter Eindringtiefe von UV-Strahlung

Das Thema Beschichtung von Trägern bzw. die Immobilisierung von Titandioxid lässt sich in zwei Unterthemen aufteilen [116]: die Beschichtungsart und den Träger selbst. Die beiden Komponenten sollten folgende Kriterien erfüllen: (i) starke Haftung zwischen Katalysator und Träger, (ii) kein Verlust an Aktivität bei der Beschichtung, (iii) eine große Oberfläche und (iv) ein großes Adsorptionsvermögen gegenüber den abzubauenen Stoffen.

Zunächst ist die Frage nach der Beschichtungstechnik zu klären. Dafür stehen z.B. die Methoden Sol-Gel-Technik, thermische Behandlungsverfahren, chemische Gasphasenabscheidung (Chemical vapor deposition - CVD) und die elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition) zur Verfügung [116].

Häufig werden Gläser, Aktivkohlen, poröse Materialien und Polymere beschichtet. Ungewöhnliche Träger stellen beispielsweise Cellulose [117] und Quarzsand [118] dar.

Als Trägermaterialien eignen sich Glasformkörper, da sie bis in den UV-Bereich (Quarzglas) lichtdurchlässig sind. Als Trägermaterialien werden verschiedene Glasformkörper wie Objektträger [119], Wände von Reaktoren [120], Glasperlen [121,122], Glasröhren [123] oder auch Glasringe [124] beschrieben. Die Art der Glasträger hängt von der geplanten Anwendung ab. 2004 beschichteten Glover et al. [125] zylinderförmige Träger aus Pyrex-Glas um Carbaryl und 4-Chlorophenol zu mineralisieren. Die beschichteten Körper wurden in einen Parabolspiegel gefüllt. Balasubramanian et. al [126] nutzten Glasperlen und Edelstahl. Zur Beschichtung wurde eine Sol-Gel-Synthese genutzt und mittels Dip-Coating wurden die Träger beschichtet. Die photokatalytische Aktivität der mit einem Alkoxid beschichteten Träger wurde mit einer Schicht aus kommerziell erhältlichen TiO_2 -Pulvern (P25) verglichen. Die P25-Schichten stellten sich als photokatalytisch aktiver heraus.

2.5.1 Dip-Coating-Prozess

Die Beschichtung eines Substrats durch Aufbringen einer Flüssigkeit oder Suspension erfolgt häufig durch Verfahren wie Sprühpyrolyse, Rotations- und Tauchbeschichtung.

Für plane Oberflächen wie beispielsweise Objektträger bietet sich die Tauchbeschichtung an. Das zu beschichtende Substrat wird mit einer definierten Geschwindigkeit in die Lösung oder Suspension getaucht. Dort verweilt es eine gewisse Zeit und wird anschließend mit einer definierten Geschwindigkeit herausgezogen. Die Schichtdicke des Substrates kann über die Ziehgeschwindigkeit, die Viskosität oder mit Hilfe von Füllstoffen eingestellt werden. Der Ablauf des Dip-Coating-Verfahrens ist in Abbildung 2-18 dargestellt.

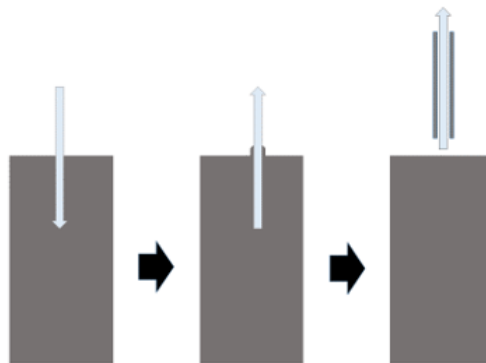


Abbildung 2-18: Dip-Coating-Prozess

Das Verfahren bietet sich an, wenn es um die Beschichtung großer Substrate geht, welche eine einfach zugängliche Geometrie besitzen, wie beispielsweise Hohlkörper, Fasern, Platten usw. Das Verfahren ermöglicht über die Steuerung der Ziehgeschwindigkeit die Erzeugung von Schichtdicken im Bereich von 20 nm bis 50 μm . Ein weiterer Vorteil des Prozesses liegt in der einfachen und günstigen Prozessführung. Nachteilig ist, dass sehr große Mengen an Lösungsmittel benötigt werden. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels kann es zur Bildung von Rissen und Rändern in der Schicht kommen. Bei geringen Ziehgeschwindigkeiten gestalten sich die Beschichtungen sehr zeitaufwändig.

Bei Newton'schen Fluiden und unter idealen Bedingungen kann die Schichtdicke h nach Landau-Levich berechnet werden. Die Schichtdicke ist abhängig von der Viskosität η , der Ziehgeschwindigkeit v_0 , der Gravitationskonstanten g und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_{LV} (Gl.(15)).

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v_0)^{\frac{2}{3}}}{(\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}} \cdot \sigma_{LV}^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Gl. (15)}$$

Weitere Einflussfaktoren auf die Schichtdicke sind Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Bei konstanter Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Viskosität und der Zusammenfassung der übrigen Parameter zu einer Konstanten ist die Schichtdicke nur noch von der Ziehgeschwindigkeit abhängig (Gl. (16)).

$$h \sim v^{\frac{2}{3}}. \quad \text{Gl. (16)}$$

2.5.2 Wirbelschicht

Die erste industrielle Anwendung einer Wirbelschicht wurde 1922 von der Firma I.G. Farben für die Vergasung von Braunkohle patentiert. Das Prinzip beruht auf einen aufwärtsgerichteten Gasstrom, der eine Feststoffschüttung in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt. Während des zweiten Weltkriegs erfolgte die Weiterentwicklung durch die Standard Oil Development Company zum Einsatz für den Crackprozeß von höher siedenden Erdöldestillaten. Seit dem Beginn der sechziger Jahre wird das Wirbelschichtverfahren im Bereich der pharmazeutischen Technik eingesetzt. Seit den siebziger Jahren wird die Technik in der Lebensmittelindustrie im Bereich der Wärme- und Stoffübertragung sowie für komplexe Mehrphasenprozesse eingesetzt [127].

Eine Wirbelschicht besteht immer aus zwei Phasen, einem Feststoff und einem Fluid (welches flüssig oder gasförmig ist). Das durchströmende Fluid versetzt die Partikel in einen Schwebeszustand, dadurch verhält sich die feste Phase wie eine Flüssigkeit.

In Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit u werden verschiedene Zustände einer Wirbelschicht beschrieben. Liegt eine geringe Gasgeschwindigkeit vor, bei der sich die Packungsstruktur kaum ändert, wird der Zustand als Festbett bezeichnet. In diesem Fall tritt ein Druckverlust Δp über der Schüttung auf. Ein Fließbett entsteht, wenn die Gasstromgeschwindigkeit so gesteigert wird, dass die Partikel ohne permanenten Kontakt zueinander im Gas verteilt sind. Die Wirbelpunktgeschwindigkeit u_w wird erreicht, wenn die Schwerkraft der Teilchen der Auftriebskraft des fluiden Mediums entspricht. Eine weitere Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit erhöht den Teilchenabstand. Dadurch kommt es zur Verringerung der Schütt-

dichte und zunächst zu einer minimalen Verringerung des Druckverlusts, der anschließend relativ konstant bleibt. Wird die Strömungsgeschwindigkeit erreicht, bei der die Auftriebskraft größer als die Schwerkraft der Partikel ist, wird die Austragsgeschwindigkeit u_A erreicht und die Partikel werden aus der Anlage getragen. In Abbildung 2-19 sind die Zusammenhänge zwischen Druckverlust und Strömungsgeschwindigkeit und die daraus resultierenden Zustände einer Wirbelschicht dargestellt.

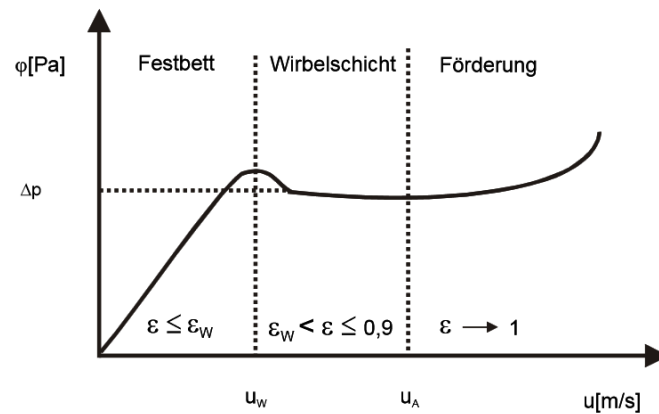


Abbildung 2-19: Übersicht der Zustände einer Wirbelschicht [128]

In Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit wird in sechs verschiedene Erscheinungsformen unterteilt (Abbildung 2-20). Es wird unterschieden zwischen a) homogener Wirbelschicht, b) klassierender Wirbelschicht, c) brodelnder Wirbelschicht, d) stoßender Wirbelschicht, e) durchbrochener Wirbelschicht und f) der Sprudelschicht.

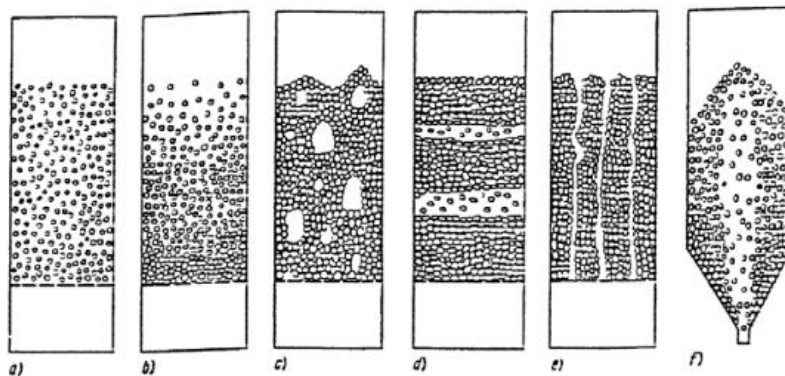


Abbildung 2-20: Wirbelschichtzustände [129]

Vorteile des Verfahrens liegen in der einfachen Feststoffhandhabung sowie in der intensiven Feststoffvermischung. Daraus resultieren wiederum eine gleichmäßige Temperaturverteilung, eine große Austauschfläche und ein hoher Wärmeübergangswert zwischen Feststoff und Gas [130].

Die wichtigsten Prozesse, bei denen Wirbelschichtanlagen genutzt werden, sind Agglomeration, Sprühgranulation und Coating. Beim Coating von Oberflächen werden Partikel mit Filmen eines Materials beschichtet. Das Auftragen der Coatingflüssigkeit erfolgt mit einer Zweistoffdüse. Während des Vorgangs kommt es durch die Zufuhr der Prozessluft zur Verdunstung der Flüssigkeit und zur Trocknung der Filmschicht. Abbildung 2-21 zeigt die Prozesse beim Beschichtungsvorgang.

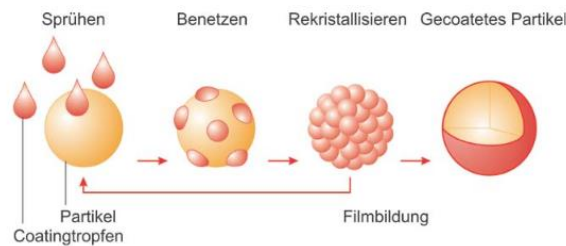


Abbildung 2-21: Vorgang beim Coating [130]

Beim Coating ist es wichtig, dass das Aufbringen des Materials gleichmäßig erfolgt, dies wird mittels kleiner Tropfen und geringer Viskosität realisiert. Ziel ist die Erzeugung von dichten Überzügen ohne mechanische Schäden und Risse.

Das für die Beschichtung angewandte Verfahren ist auch als Wurster-Prozess bekannt. Diese Wirbelschichtapparatur besteht aus einem Zylinder mit einem integrierten Steigrohr, durch unterschiedlich große Bohrlöcher in der Bodenplatte wird die zirkulierende Wirbelschicht erzeugt. Dadurch erfolgt eine horizontale Beschleunigung der Partikel. Die Beschichtungsflüssigkeit wird durch eine Düse von unten in das Steigrohr gesprüht, dadurch werden die Partikel benetzt. Durch weiteres Aufsteigen der Partikel kommt es zur Trocknung. Der prinzipielle Aufbau der Wirbelschichtzirkulation ist in Abbildung 2-22 dargestellt.

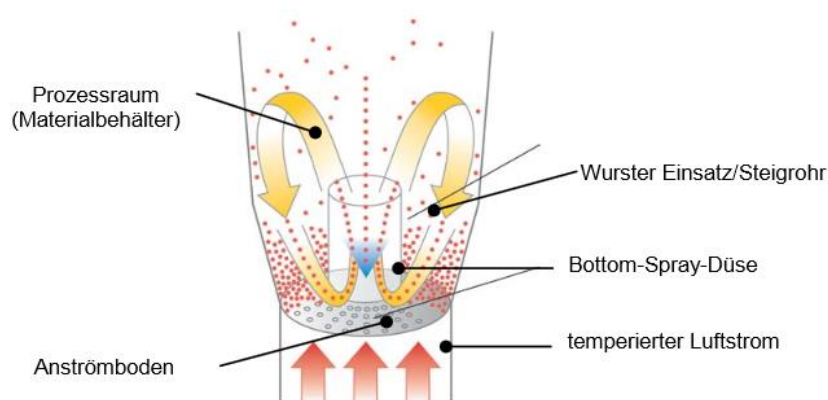


Abbildung 2-22: Prinzipieller Aufbau der Wirbelschicht beim Coating [130]

Der Coating-Vorgang beeinflusst gezielt Partikeleigenschaften wie u.a. die gezielte Freigabe von Wirkstoffen, die Erzeugung einer magensaftresistenten Schutzschicht, eine Geschmacks- oder Aromamaskierung, die Beeinflussung der optischen Attraktivität und Verbesserung der Haltbarkeit und Lagerstabilität von beispielsweise Medikamenten.

Die Wirbelschicht eignet sich hervorragend für die Beschichtung von sphärischen Körpern. Aufgrund des fluidisierten Zustandes stehen die Körper nicht im direkten Kontakt miteinander, was zu einer gleichmäßigen Beschichtung führt. Der beheizte Luftstrom sorgt zudem für eine schnelle Trocknung der aufgetragenen Schichten.

2.6 Charakterisierungsmethoden

2.6.1 XRD – Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugung beruht auf einem elastischen Streuprozess. Die Methode ermöglicht eine zerstörungsfreie Bestimmung der Struktur fester kristalliner Stoffe, mit Bindungswinkeln und Atomabständen. Trifft Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Probe, kommt es an einzelnen Atomen eines Kristallverbundes zu einer Interferenz der gebeugten Strahlen. Das daraus resultierende Interferenzmuster ermöglicht die Bestimmung der Atomlage und liefert Rückschlüsse auf die genaue Kristallitstruktur. Der prinzipielle Aufbau eines Röntgendiffraktometers ist in Abbildung 2-23 dargestellt.

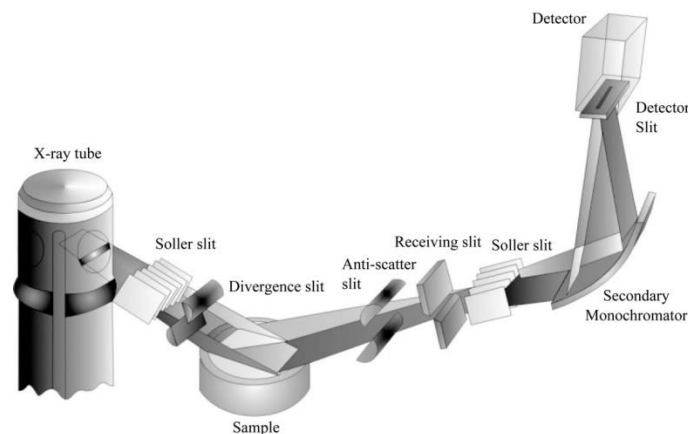


Abbildung 2-23: Prinzipieller Aufbau eines Röntgendiffraktometers [131]

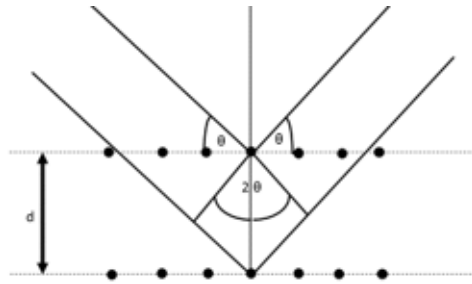


Abbildung 2-24: Bragg-Reflexion am Kristall

Der physikalische Aspekt, welcher mit der Röntgenbeugung genutzt wird, ist die Bragg-Reflexion am Kristall (Abbildung 2-24). Dieser besteht aus verschiedenen Netzebenen, an denen die Strahlung reflektiert wird. Fällt ein Strahl im Winkel θ ein, ergibt sich für zwei an benachbarten Netzebenen reflektierte Strahlen ein Gangunterschied von $2d \cdot \sin\theta$. Der Abstand der Netzebenen wird mit d beschrieben. Wenn der Gangunterschied zwischen den reflektierten Strahlen ein Vielfaches der eingestrahnten Wellenlänge λ beträgt, kommt es zur konstruktiven Interferenz. Damit ergibt sich die mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild. Der Zusammenhang zwischen dem Gangunterschied der reflektierten Strahlen und der eingestrahnten Wellenlänge wird mit der Bragg-Gleichung beschrieben (Gl. (17)).

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. (17)}$$

Ein Diffraktogramm liefert verschiedene Informationen. Die Reflexlagen sind charakteristisch für die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials sowie für die Struktur des Kristallgitters. Aus den Reflexintensitäten lassen sich Aussagen zum Mengenverhältnis der einzelnen Phasen in mehrphasigen Proben treffen.

Eine weitere wichtige Information, die aus einem Diffraktogramm entnommen werden kann, sind die Reflexbreiten. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung lässt sich aus den Halbwertsbreiten der Reflexe die Korngröße der Kristallite bestimmen [132,133].

$$d_K = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\alpha} \quad \text{Gl. (18)}$$

Die Genauigkeit der Messung der Kristallitgröße d_K ist abhängig von der Wellenlänge λ des Strahlers. Weitere Einflussgrößen sind der Beugungswinkel α , die Halbwertsbreite des Reflexes $\Delta(2\theta)$ und der Scherrer-Formfaktor K , der für viele Messungen mit 0,9 als konstant angenommen wird.

Die Reflexverbreiterung setzt sich aus der Reflexbreite, die sich aufgrund der Kristallitgröße ergibt und aus der Reflexbreite des Diffraktometers zusammen.

$$\Delta(2\theta) = \sqrt{\Delta(2\theta)_{Probe}^2 + \Delta(2\theta)_{Diffraktometer}^2} \quad \text{Gl. (19)}$$

Aus Gl. (19) geht hervor, dass die Kenntnis der Reflexbreite des Diffraktometers nötig ist, um exakte Werte zu erhalten. Diese Reflexbreite wird ermittelt, indem eine Probe mit bekanntem Kristallitdurchmesser untersucht wird. Für die Messungen werden Standards aus den Materialien Silicium, Lanthanhexaborid (LaB_6) und Cerdioxid (CeO_2) eingesetzt.

XRD-Messungen an Pulvern können in Reflexion mit Backloadingträgern oder bei geringen Probenmengen nach Aufbringung auf Si-Scheiben erfolgen.

2.6.2 REM – Rasterelektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie basiert auf der Abrasterung der Probenoberfläche mittels feingebündelten Elektronenstrahls. Mit Hilfe der REM können „massive“ Proben analysiert werden. Ein Rasterelektronenmikroskop erzeugt ein Bild des untersuchten Objekts mit Hilfe eines Elektronenstrahles, der über das abzubildende Objekt geführt wird. Die Oberfläche des Materials tritt mit dem Elektronenstrahl in Wechselwirkung.

Die Erzeugung des Elektronenstrahls kann mittels zweier Methoden erfolgen. Die einfachere der Methoden nutzt einen Draht aus Wolfram oder Lanthanhexaborid, welcher erhitzt wird. In teureren Geräten wird für die Erzeugung des Elektronenstrahls die Feldemission verwendet. Durch das Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke treten aus einer Feldemissionskatode Elektronen aus. Der Vorteil der Feldemission besteht in einer sehr hohen Auflösung bei geringen Beschleunigungsspannungen.

Die Abrasterung der Oberfläche mittels feingebündelten Elektronenstrahls erfolgt im Hochvakuum, um Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und Atomen sowie Molekülen aus der Luft zu vermeiden. Trifft der Elektronenstrahl auf die Oberfläche, kommt es zu elasti-

schen und inelastischen Wechselwirkungen, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts liefern. Während der Analyse wird der Primärstrahl zeilenweise über die Oberfläche geführt. Bei der Bestrahlung einer Probe werden verschiedene Signale erzeugt (Abbildung 2-25).

Die Sekundär- und Rückstreuelektronen werden für die Bildentstehung im REM verwendet. Dabei sind Sekundärelektronen für die Auflösung des entstehenden Bildes verantwortlich. Die Auflösung hängt vom Neigungswinkel der Probe und den Kanteneffekten ab, dadurch entstehen die Topographiekontraste in den Bildern. Der Materialkontrast ist von der Ausbeute der Rückstreuelektronen abhängig. Diese hängt wiederum von der mittleren Kernladungszahl ab. Bereiche, in denen diese Zahl erhöht ist, erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer Rückstreuung, wodurch der Materialkontrast entsteht. Dieser erhöht sich für kleinere und mittlere Kernladungszahlen.

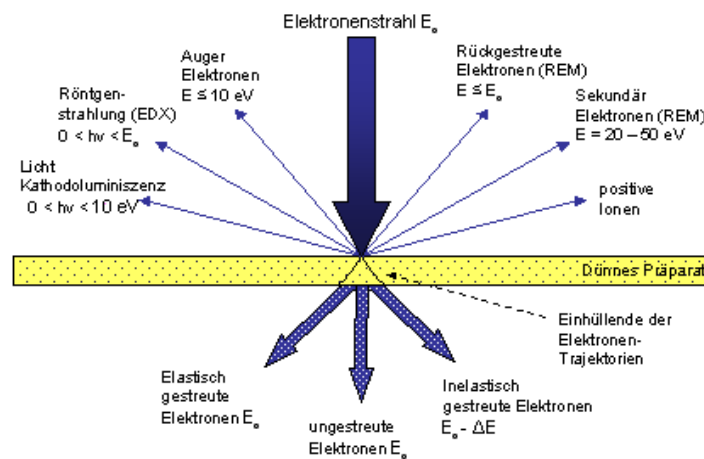


Abbildung 2-25: Darstellung der Streuung von Elektronen [134]

Rasterelektronenmikroskope sind oft mit Systemen der energiedispersen Röntgenspektroskopie (EDX) gekoppelt (Abbildung 2-26). Der Elektronenstrahl regt die Atome in der Probe an, es kommt zu einer Aussendung einer für das jeweilige Element spezifischen Energie. Anhand dieser Strahlung kann die lokale Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Es handelt sich dabei um eine quantitative Analyse. Die Röntgenanalyse liefert ein Energiespektrum, dessen charakteristischen Linien den einzelnen Elementen zugeordnet werden können.

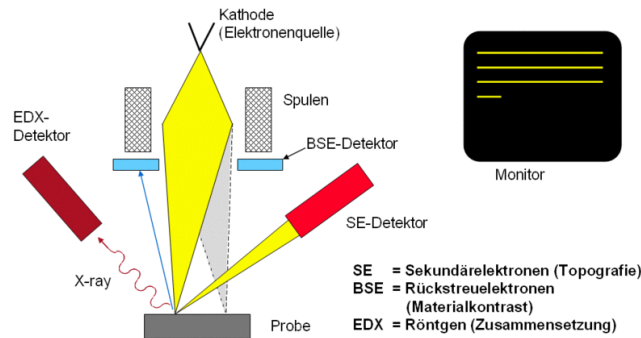


Abbildung 2-26: Schematischer Aufbau eines REM gekoppelt mit EDX [135]

Handelt es sich um elektrisch nichtleitende Proben, müssen im Vorfeld leitfähige Schichten erzeugt werden, um eine Aufladung des Materials zu vermeiden. Die Proben werden mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedampft oder mit einer Gold- oder Palladiumschicht besputtert. Die Oberflächenstruktur wird dadurch nicht verändert und es kommt zur Erzeugung einer durchgehend leitfähigen Schicht.

2.6.3 Photonenkorrelationspektroskopie

Die Methode der dynamischen Lichtstreuung ist auch unter dem Begriff der Photonenkorrelationspektroskopie, kurz PCS, bekannt. Sie beruht auf der Lichtstreuung diffundierender Partikel. Bei dieser Methode handelt es sich um ein hochauflösendes Streulichtverfahren zur Bestimmung der Partikelgröße in einem Bereich zwischen ca. 3 nm und 3 µm.

Die Streuung von Licht wurde in der Literatur erstmals im Jahre 1868 von Tyndall beschrieben. Zusammen mit Faraday beobachtete er 1968 den Lichtstreuungseffekt anhand eines Goldsols. Der Faraday-Tyndall-Effekt ist noch heute eine sehr aussagekräftige Methode in den Bereichen der Kolloid-, Polymer- und Biochemie. Dieser Effekt kann mit der Brown'schen Bewegung der Teilchen erklärt werden. Dabei wird die Frequenz des Streulichts zur Frequenz des eingestrahlten Lichts verschoben. Bei der PCS wird nicht die absolut gemessene Streulichtintensität ausgewertet, sondern die Schwankungsgeschwindigkeit der Streulichtintensität. Bei kleinen Teilchen sind die Intensitätsschwankungen größer als bei großen Teilchen. Grund für die Diffusion von Partikeln ist die Brown'sche Molekularbewegung. Die Moleküle des Dispersionsmediums stoßen die Partikel an und übertragen ihre kinetische Energie auf die Partikel. Bei der Übertragung gleich großer Energie führt das bei einem kleineren Partikel zu schnelleren Bewegungen als bei einem großen. Bei dem gestreuten Licht kommt es durch den Doppler-Effekt zur Interferenz. Bei den großen Partikeln wird aufgrund der langsameren Geschwindigkeit eine wenig veränderte Streulichtintensität gemessen. Schwankungen treten nur langsam mit der Zeit auf.

Diffundieren die Teilchen sehr schnell, ist die Interferenz stark unterschiedlich. Dadurch kommt es zu schnellen Änderungen der Streulichtintensität.

Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser, welcher im Streuwinkel θ auf die Probe trifft. Das am Partikel gestreute Licht wird in der Regel unter einem Winkel von 90° mit einem Photomultiplier detektiert, verstärkt und korreliert. Die Detektion ist auch unter anderen Winkeln möglich, da Teilchen Streulicht in alle Raumrichtungen aussenden. Das Messsignal wird an den Korrelator zur Auswertung weitergeleitet, welcher mit einem Computer verbunden ist (Abbildung 2-27).

Statistisch gesehen bewegen sich Teilchen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in alle drei Raumrichtungen. Dadurch kommt es zur Fluktuation der Streuintensität über die Zeit. Damit ist die Geschwindigkeit der Fluktuation abhängig von der Teilchengeschwindigkeit.

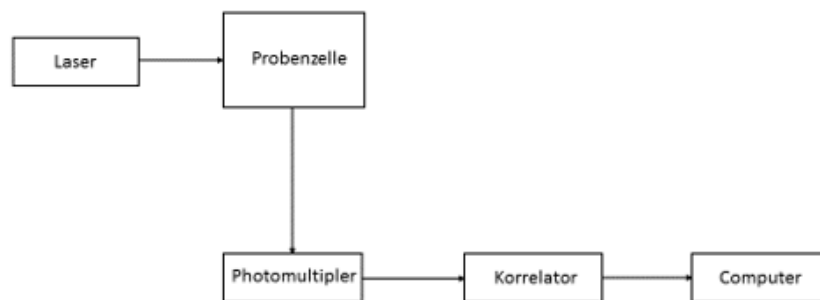


Abbildung 2-27: Funktionsprinzip der dynamischen Lichtstreuung DLS ¹

Die Autokorrelationsfunktion lässt sich anhand der Fluktuation der Streulichtintensität über ein bestimmtes Zeitintervall bestimmen [136]. Für monodisperse Partikel besteht der in Gl. (20) beschriebene Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der experimentell ermittelten Autokorrelationsfunktion $g(t)$. Mit q wird der Betrag des Streuvektors bezeichnet.

$$g(t) = \exp(-q^2 \cdot D \cdot t) \quad \text{Gl.(20)}$$

Die Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. (21)) beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und dem hydrodynamischen Radius R_n der Partikel. Damit ist die Berechnung des Partikelradius' möglich. Die Annahme gilt nur für sphärische Partikel in verdünnter Lösung.

¹ In Anlehnung an: J. Venus, Diplomarbeit, Universität Potsdam, 2013, Seite 12.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot R_h} \quad \text{Gl. (21)}$$

k_B bezeichnet die Boltzmannkonstante, ihr Wert beträgt $1,3806504(24) \cdot 10^{-23}$ J/K. Des Weiteren beinhaltet die Stokes-Einstein-Gleichung die absolute Temperatur T und die dynamische Viskosität η .

Die bestimmten Partikelgrößen werden in Form einer Intensitäts-, Volumen- oder Anzahlverteilung angegeben. Neben der Anzeige des mittleren Partikelradius r wird der Polydispersitätsindex (PI) als Maß für die Breite der Verteilung angegeben. Für monodisperse Partikel beträgt er null, engere Verteilungen liegen im Bereich von 0,1 - 0,2 und ab 0,5 wird die Verteilung als sehr breit eingestuft [137].

2.6.4 UV/Vis-Spektroskopie

Um Moleküle einer Probe elektronisch anzuregen, wird die Probe mit ultraviolettem Licht ($\lambda = 200 - 400$ nm) oder Licht aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums ($\lambda = 400 - 800$ nm) bestrahlt. Um ein Elektron von einem besetzten auf ein unbesetztes, höheres Orbital anzuheben, muss die Energie des absorbierten Photons mindestens der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus entsprechen.

Durchquert ein Lichtstrahl mit einer Intensität I_0 Materie kommt es durch Absorption, Reflexion und Streuung zu einem Intensitätsverlust dI . Der Intensitätsverlust ist proportional zur durchstrahlten Schichtdicke L (Gl. (22)).

$$-dI = k \cdot I \cdot dx. \quad \text{Gl. (22)}$$

Die Integration der Gleichung (22) zwischen I und I_0 sowie zwischen 0 und L liefert:

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot L \quad \text{Gl. (23)}$$

Die Beschreibung von Gl. (24) mit dem dekadischen Logarithmus wird Bouguer-Lambert'sches Gesetz genannt:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = a \cdot L \quad \text{Gl. (24)}$$

Das Gesetz wurde erstmal 1729 von Bouger formuliert. Das Verhältnis von I/I_0 wird auch Transmissionsvermögen T genannt. Das Absorptionsvermögen A ergibt sich aus:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad \text{Gl. (25)}$$

Der lineare Absorptionskoeffizient wird mit a bezeichnet.

Beer erkannte 1852, dass Folgendes für eine transparente Flüssigkeit gilt:

$$a = \varepsilon \cdot c \quad \text{Gl. (26)}$$

Die Konzentration der Lösung wird mit c bezeichnet, ε wird molarer dekadischer Absorptionskoeffizient genannt. Das Zusammenfassen der Gleichungen ergibt das Lambert-Beer'sche Gesetz.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad \text{Gl. (27)}$$

Die UV/Vis-Spektroskopie wird für qualitative Analysen wie Photometrie und Kolorimetrie, photometrische Titration, Bestimmung von Gleichgewichten, Dissoziationskonstanten und für Strukturbestimmungen verwendet. Eine besondere Rolle spielt die UV/Vis-Spektroskopie bei der Bestimmung kinetischer Parameter sowie bei der Charakterisierung der Bandlückenenergie von Halbleitern.

Das Absorptionsspektrometer besteht aus einer Strahlungsquelle, einem Probenhalter und dem Detektor. Der typische Aufbau eines Absorptionsspektrometers ist in Abbildung 2-28 gezeigt.

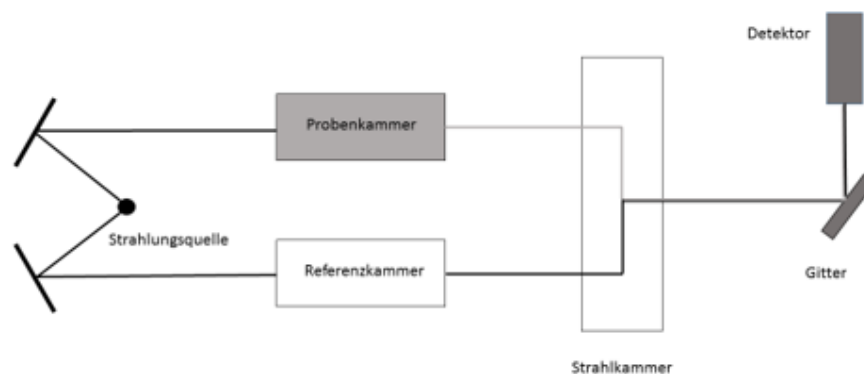


Abbildung 2-28: Aufbau eines Absorptionsspektrometers²

² In Anlehnung an: P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“ (1996), S. 509.

Die Messungen können in Transmission und Reflexion erfolgen. In Transmission wird gemessen, wenn die Probe lichtdurchlässig ist, in Reflexion, wenn sie lichtundurchlässig ist. Feste Proben werden in der Regel in Reflexion gemessen.

Die Transmissionsmessungen sind einfach zu quantifizieren. Es wird die Abnahme der Strahlungsintensität beim Durchqueren der Probe gemessen, dies wird mit dem Lambert -Beer'schen Gesetz beschrieben (Gl. (27)).

Im Fall der Reflexionsmessung gestaltet sich die Messung schwieriger, es muss zwischen regulärer Reflexion und diffuser Reflexion unterschieden werden. Reguläre Reflexion tritt bei spiegelnden Oberflächen auf. Diffuse Reflexion entsteht, wenn die Partikelgrößen der bestrahlten Proben kleiner sind als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts. Es wird die Streuung beobachtet, die in alle Raumrichtung in Bezug auf die Einstrahlrichtung verteilt ist. Reflexion, Brechung und Beugung sind nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Es wird also ein Verhältnis der Intensitäten zwischen zurückgestreutem I und eingestrahlt Licht I_0 angegeben, dies wird als diffuse Reflexion bezeichnet.

$$R = \frac{I}{I_0} \quad \text{Gl. (28)}$$

Der Zusammenhang zwischen Reflexion und Konzentration kann nicht mehr mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben werden. Die Beschreibung erfolgt mittels der Kubelka-Munk-Funktion.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K_A}{S} \quad \text{Gl. (29)}$$

Das diffuse Reflexionsvermögen $F(R)$ ergibt sich aus einem Streulichtanteil und einem Absorptionsanteil. Der Streulichtanteil wird durch den Streukoeffizienten S dargestellt, der Absorptionsanteil durch den Absorptionskoeffizienten K_A . Handelt es sich um dicke, lichtundurchlässige Schichten, kann die folgende Beziehung zwischen dem Absorptionskoeffizienten und dem Extinktionskoeffizienten ε_λ des Lambert-Beer'schen Gesetzes angenommen werden:

$$K = c \cdot \varepsilon_\lambda. \quad \text{Gl. (30)}$$

Um das diffuse Reflexionsvermögen zu bestimmen, wird die Reflexion der Probe mit der Reflexion eines Weißstandards (z.B. MgO, BaSO₄) verglichen. Die Probe wird in diesem Fall in einer Photometerkugel, die inwendig mit einem Weißstandard beschichtet ist, beleuchtet. Damit wird eine Abhängigkeit der Reflexion von der einfallenden Strahlung vermieden. Wie in Abbildung 2-29 dargestellt, wird die Probe senkrecht mit Hilfe eines Umlenkspiegels bestrahlt. Das diffus reflektierte Licht wird in der Kugel gesammelt und gelangt zum Multiplier.

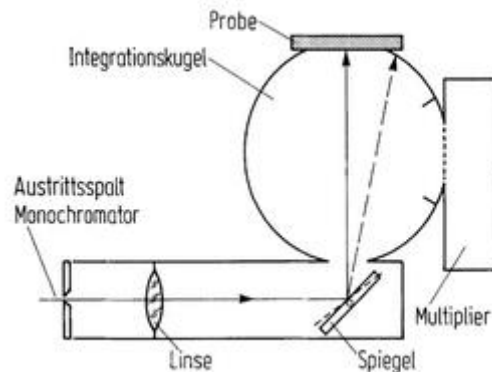


Abbildung 2-29: Schema einer Photometerkugel [138]

2.6.5 Raman-Spektroskopie

Trifft ein Lichtstrahl mit einer definierten Energie $h\nu$ auf eine Probe, kommt es zur Transmission, Absorption oder Streuung. Raman-Streuung bezeichnet die inelastische Streuung von Licht an Molekülen. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie zeigen sich bei dieser Methode Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen. Dieser Effekt wurde im Jahr 1923 von Smekal vorhergesagt und im Jahr 1928 vom indischen Physiker Raman nachgewiesen. Diese Methode ermöglicht die Untersuchung von Materialeigenschaften wie Kristallinität, Kristallorientierung, Zusammensetzung, Verspannung, Temperatur, Dotierung und Relaxation [139].

Die Veränderung der Polarisierbarkeit bei Rotation oder Schwingung ist Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode. Fällt Licht mit einer definierten Frequenz auf Atome oder Moleküle, wird es im geringen Umfang gestreut. Die eingestrahlte Frequenz, die im Spektrum dieselbe Frequenz aufweist wie die Erregerstrahlung, wird Rayleigh-Streuung genannt. Es wird keine Energie auf das Molekül übertragen bzw. vom Molekül aufgenommen, die beschriebene Streuung ist mit einer hohen Intensität zu finden. Neben dieser Frequenz treten weitere Frequenzen mit geringeren Intensitäten auf. Diese Frequenzunterschiede werden als Stokes- bzw. Antistokes - Streuung bezeichnet (Abbildung 2-30). Trifft ein Photon auf das Molekül oder Atom, welches sich im Schwingungsgrundzustand befindet, kann diese Energie aufgenommen

werden und es erfolgt ein Übergang in einen angeregten Schwingungszustand. Die Streustrahlung wird anschließend bei kleineren Frequenzen als die Rayleigh-Line detektiert. Dieser Effekt wird als Stokes-Streuung bezeichnet. Befindet sich das Molekül zuvor in einem angeregten Schwingungszustand, kann seine Schwingungsenergie an die Anregungsstrahlung übergehen und das Molekül geht in den Schwingungsgrundzustand zurück. Die Streustrahlung wird bei größeren Frequenzen detektiert. Dieser Effekt wird als Anti-Stokes-Streuung bezeichnet. Nimmt das Probenmolekül Energie auf, bewirkt die Energieübertragung eine Verschiebung der Wellenlänge gegenüber der des eingestrahlt Lichts. Dies wird als Raman-Effekt bezeichnet. Aus den Frequenzunterschieden berechnen sich Energiebeträge, die den Rotationsenergien und den Schwingungsenergien der streuenden Substanzen entsprechen.

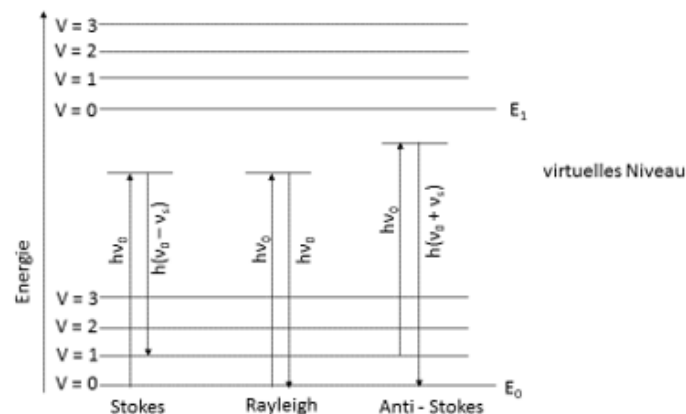


Abbildung 2-30: Darstellung der Energieniveaus der Raman-Streuung³

Die Streuung ist sehr stark von der Frequenz des eingestrahlt Lichtes abhängig, kurzwelliges Licht wird dabei stärker gestreut als langwelliges. Die Streuintensität geht dabei mit der vierten Potenz der Frequenz ein [139]. Eines von 10^7 Phononen trifft in der Regel auf ein Molekül in der Probe. Aus diesem Grund wird das monochromatisch stark gebündelte Licht eines Lasers, dessen Wellenlänge in der Regel im sichtbaren Bereich liegt, als Strahlungsquelle genutzt.

2.6.6 Rheologische Untersuchungen

Der Begriff Rheologie bezeichnet die Lehre von Fließeigenschaften von Materialien sowie die Gesetzmäßigkeiten des Fließens und der Verformung von Flüssigkeiten und festen Stoffen. Die Rheologie wird in drei Bereiche unterteilt: die phänomenologische, die theoretische und die

³ In Anlehnung an: Wiley Information Services GmbH, ChemgaPedia
http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/3/anc/ir_raman_spektroskopie1.tra/Vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/methoden.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/schwspek/methoden/raman_spek/ramanspektrum_m21ht0502.vsc.ml.html , Stand: 01.06.2015.

angewandte Rheologie. Äußere und mikrostrukturelle Eigenschaften beeinflussen die rheologischen Eigenschaften. Zu den äußeren Eigenschaften zählen Belastungsart, Höhe der Belastung, Belastungsdauer, Temperatur, Druck sowie magnetische und elektrische Felder. Die Beeinflussung der mikrostrukturellen Eigenschaften erfolgt durch primäre und sekundäre Bindungskräfte, elektrostatische und sterische Wechselwirkungen, Konzentration und pH-Wert.

Die Deformationen werden durch das Wirken einer äußeren Kraft erzeugt. Diese Kräfte können sich in der stationären Scherströmung (Rotation), instationären Scherströmung (Oszillation) und Dehnströmung widerspiegeln. Deformationen können viskos, elastisch und plastisch sein. Für ideale Materialien wird die Viskosität mit dem Newton'schen, die Elastizität mit dem Hooke'schen und die Plastizität mit dem Bingham'schen Gesetz beschrieben.

Die Viskosität beschreibt die Fließfähigkeit oder das Fließverhalten von Fluiden. Sie beschreibt den inneren Widerstand des Fluids gegen eine von außen wirkende Beanspruchung. Es wird zwischen dynamischer (η) und kinematischer Viskosität (ν) unterschieden. Die beiden Werte stehen über die Dichte ρ im Zusammenhang.

$$\eta = \rho \cdot \nu \quad \text{Gl.(31)}$$

Abhängig von der Art der Beanspruchung wird in Scher- und Dehnviskosität unterschieden. Die Newton'sche Gleichung definiert die Scherviskosität in der Fluidmechanik:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{A_0} = \eta \frac{dv_x}{dy} = \eta \dot{\gamma}_x. \quad \text{Gl. (32)}$$

Bei einer Zweiplattenanordnung (Abbildung 2-31) entspricht $\tau_{xy} = \frac{F}{A_0}$ der Schubspannung, die durch die Geschwindigkeit v_x der Bewegung einer Platte mit der Fläche A_0 ergibt.

Wird von einem Newton'schen Medium ausgegangen, ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Schubspannung und dem resultierenden Geschwindigkeitsgradienten $\dot{\gamma}_x = \frac{dv_x}{dy}$, der Schergeschwindigkeit. Die resultierende Proportionalitätskonstante ist die Newton'sche Viskosität η . Diese Eigenschaft wird bei Wasser, Lösungsmittel, Mineralöl oder verdünnten Polymerschmelzen beobachtet.

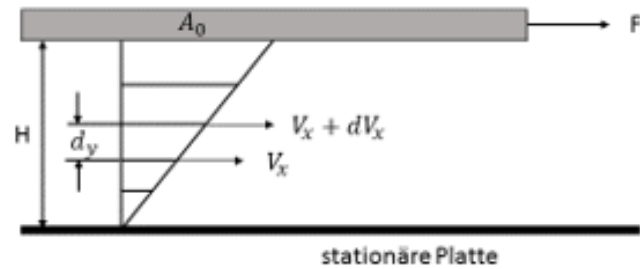


Abbildung 2-31: Geschwindigkeitsprofil eines Newton'schen Fluids (Zweiplattenmodell)⁴

In realen Verarbeitungsprozessen liegt oft nicht-Newton'sches Verhalten vor. Es besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Schubspannung und der Schergeschwindigkeit, η ist keine Konstante. Polymere im Schmelzzustand sind häufig strukturviskos bzw. pseudoplastisch, das bedeutet eine Verringerung der Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit. Die Ermittlung der Viskosität erfolgt in diesem Fall durch das einfache Potenzgesetz nach Ostwald und de Waele.

Neben den Newton'schen und pseudoplastischen Verhalten können Fluide dilatantes Verhalten oder das Verhalten eines Bingham-Körpers zeigen. Bei dilatanten Fluiden steigt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit. Bei einem Bingham-Verhalten existiert eine Fließgrenze, das bedeutet das Fließen setzt erst ab einer bestimmten Schubspannung ein (Abbildung 2-32).

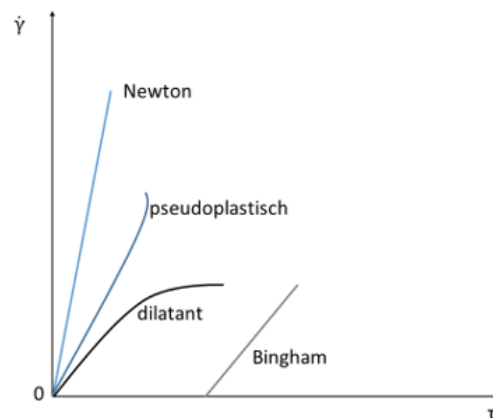


Abbildung 2-32: Fließkurven von verschiedenen Fluiden⁵

⁴ In Anlehnung an T. Metzger „Das Rheologie-Handbuch“, 2000, S.17.

⁵ In Anlehnung an T. Metzger „Das Rheologie Handbuch“, 2000, S.49.

2.7 Reaktionskinetik

2.7.1 Geschwindigkeitsgesetz

Das Geschwindigkeitsgesetz wird zur Ermittlung des Abbaus von Methylenblau benötigt. Zur quantitativen Beurteilung der Geschwindigkeit einer Reaktion muss zunächst der Begriff Reaktionsgeschwindigkeit definiert werden. Üblicherweise wird damit die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung einer Komponente durch eine chemische Reaktion beschrieben.

Die einfachste Reaktion lautet:



In einem geschlossenen System entspricht die augenblickliche Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration von A bzw. die Zunahme der Konzentration von B.

Für diese Reaktion wird folgende Differentialgleichung formuliert.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad \text{Gl. (34)}$$

Für komplexere Reaktionen wird der Nenner jedes Terms einer Konzentrationsänderung mit dem stöchiometrischen Koeffizienten des jeweiligen Reaktanten multipliziert.

Im Falle einer Reaktion fernab vom chemischen Gleichgewicht und bei konstanter Temperatur hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration aller Reaktanten ab. Die allgemeine Formulierung der Reaktionsgleichung lautet:



Ist die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ proportional zu $[A]^p[B]^q[C]^r$, bezeichnet p die Reaktionsordnung bezüglich A, q die Reaktionsordnung bezüglich B und r die Reaktionsordnung bezüglich C.

Die Gesamtordnung n der Reaktion, bezogen auf die Produkte, ergibt sich summarisch aus den Reaktionsordnungen der Reaktanten.

$$n = p + q + r \quad \text{Gl. (36)}$$

Um einen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung zu formulieren, muss ein Proportionalitätsfaktor in die Gleichung eingeführt werden.

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k_n [A]^p [B]^q [C]^r \quad \text{Gl. (37)}$$

Dieser Faktor k_n wird als Geschwindigkeitskonstante n-ter Ordnung bezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante steht in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie E_A , der Temperatur und dem Stoßfaktor k_0 . Der Wert gibt die Reaktionswahrscheinlichkeit der Moleküle untereinander an. Der Zusammenhang dieser Größen wird mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad \text{Gl. (38)}$$

2.7.2 Integralmethode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Wenn der Typ der Geschwindigkeitsgleichung bekannt ist, ist die Nutzung eines Konzentration-Zeit-Diagramms nach der Integralmethode [142] sinnvoll. Dazu wird in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer die Konzentration eines oder mehrerer Reaktanten oder Produkte gemessen. Die erhaltenen Werte werden in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt. Aus zwei Konzentrationen bzw. einer Konzentration und der Anfangskonzentration erfolgt die Berechnung der gesuchten Parameter. Alternativ ist eine grafische Auftragung der Konzentrationen und Zeiten möglich, die einer Linearform entspricht. Die Geschwindigkeitsgleichung, die der Linearform am nächsten kommt, entspricht der wahrscheinlichsten Modellgleichung.

Das Ergebnis dieser Methode ist nur dann zuverlässig, wenn die Messwerte mindestens bis zu 80 % Umsatz mit der aus der Geschwindigkeitsgleichung erhaltenen Konzentrations-Zeitkurve übereinstimmen. Allerdings ist die Methode nicht empfindlich genug, um ganzzahlige von gebrochenen Reaktionsordnungen zu unterscheiden.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung bei konstantem Volumen lautet wie folgt:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n. \quad \text{Gl. (39)}$$

Durch Integration der Gleichung (39) für $c = c_0$ bei $t = 0$ erhält man für $n = 1$

$$\ln c - \ln c_0 = -k \cdot t \quad \text{Gl. (40)}$$

Und für $n \neq 1$

$$\left(\frac{1}{c}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{c_0}\right)^{n-1} = (n-1)k \cdot t \quad \text{Gl. (41)}$$

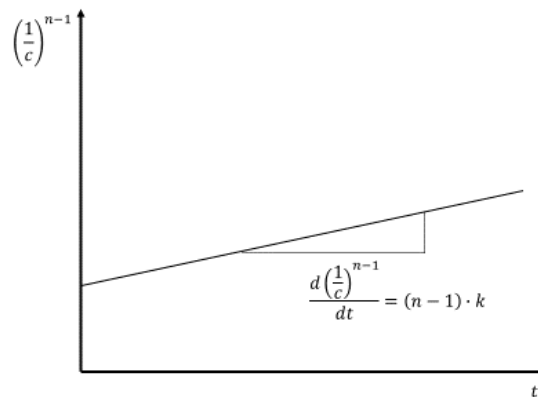


Abbildung 2.7-1: Grafische Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten⁶

Das Auftragen von $\ln c$ bzw. $\left(\frac{1}{c}\right)^{n-1}$ gegen die Zeit t führt, in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung n , zur linearen Darstellung des Konzentration-Zeit-Verlaufs. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wird aus dem Anstieg der Geraden ermittelt, Abbildung 2.7-1.

2.7.3 Bestimmung der Ordnung chemischer Reaktionen

Die Reaktionsordnung lässt sich mit Hilfe der gemessenen kinetischen Daten bestimmen. Generell wird vorausgesetzt, dass die Messungen bei konstanter Temperatur und stöchiometrischen Anfangskonzentrationen aller Reaktanten vorgenommen wurden und dass die Gesamtordnung der Reaktion n ist. Die Bestimmung der Reaktionsordnung kann anhand von drei Methoden erfolgen, der Integral-, der Differential- und der Bruchteilmethode.

Methode 1–Integralmethode

⁶ In Anlehnung an: M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, „Chemische Reaktionstechnik“-Band 1 (1992), S. 203.

Eine mögliche Methode, um die Reaktionsordnung zu bestimmen, ist die Anwendung der integrierten Geschwindigkeitsgleichung [142]. Es handelt sich dabei um eine Erprobungsmethode, die nur geeignet ist, wenn n eine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist.

Bei dieser Methode wird die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit betrachtet. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung $\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^n$ wird integriert.

$$\int_{c_{A,0}}^{c_{A,t}} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^t -kc_A^n \quad \text{Gl. (42)}$$

Daraus folgt für:

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{c_{A,t}^{n-1}} = (n-1) \cdot kt + \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \quad \text{Gl. (43)}$$

$$n = 1 \quad \ln c_{A,t} = -kt + \ln c_{A,0} \quad \text{Gl. (44)}$$

Anschließend wird getestet, um welche Reaktionsordnung es sich handelt. Dazu wird $\ln\{[A]/\text{mol dm}^{-3}\}$ und $1/\{[A]/\text{mol dm}^{-3}\}$ der Ausgangslösung berechnet. Diese Werte werden anschließend in Abhängigkeit von t aufgetragen. Der Verlauf dieser Kurven gibt Aufschluss über die jeweilige Ordnung. Handelt es sich um einen linearen Verlauf, ist die Reaktionsordnung gefunden. Aus dem Anstieg der Geraden lässt sich anschließend die Geschwindigkeitskonstante k_n bestimmen, Abbildung 2.7-2.

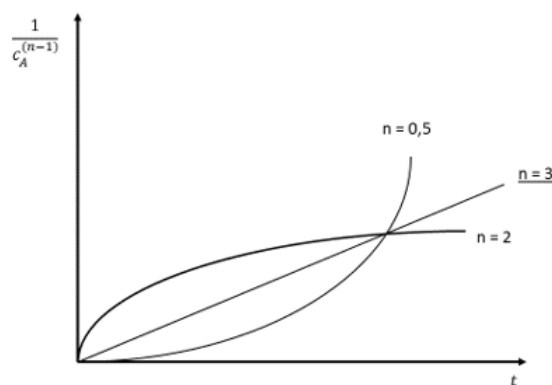


Abbildung 2.7-2: Bestimmung der Reaktionsordnung mittels Integralmethode⁷

Methode 2 – Bruchteilmethode

⁷ In Anlehnung an: M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik-Band 1 (1992), Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 202-208.

Bei der Bruchteilmethode [143] wird die Reaktionsordnung aus der Halbwertszeit $t_{1/2}$ bestimmt. Die Halbwertszeit bezeichnet die Reaktionszeit nach der die betrachtete Konzentration die Hälfte der Anfangskonzentration erreicht.

Als Grundlage dient das integrierte Zeitgesetz n -ter Ordnung:

$$n \neq 1 \quad \frac{1}{\left(\frac{c_{A,0}}{2}\right)^{n-1}} = (n-1) \cdot kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \quad \text{Gl. (45)}$$

$$n = 1 \quad \ln\left(\frac{c_{A,0}}{2}\right) = -kt_{\frac{1}{2}} + \ln c_{A,0} \quad \text{Gl. (46)}$$

Umstellen nach $t_{1/2}$ führt zu:

$$n \neq 1 \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n a^{n-1}} \quad \text{Gl. (47)}$$

$$n = 1 \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad \text{Gl. (48)}$$

Dabei entspricht a der Konzentration des Stoffs A. Der natürliche Logarithmus von Gleichung (47) wird gebildet.

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{(2^{n-1} - 1)}{k_n(n-1)} + (1-n) \ln a \quad \text{Gl. (49)}$$

Die Auftragung $\ln t_{1/2}$ in Abhängigkeit von $\ln a$ führt zur Reaktionsordnung n .

Die Ermittlung der Reaktionsordnung erfolgt mit Gl. (54), indem die Halbwerts- und Viertelwertszeit für eine Anfangskonzentration bestimmt werden.

$$\frac{t_{1/4}}{t_{1/2}} = \frac{\frac{2^{n-1}-1}{(n-1) \cdot k \left(\frac{c_{A,0}}{2}\right)^{n-1}}}{\frac{2^{n-1}-1}{(n-1) \cdot k c_{A,0}^{n-1}}} = 1 + 2^{n-1} \quad \text{Gl. (50)}$$

Logarithmieren und Umstellen von Gl. (50) führt zur Reaktionsordnung n .

$$n = \frac{\log\left(\frac{t_{1/4}}{t_{1/2}}\right)}{\log 2} + 1 \quad \text{Gl. (51)}$$

Methode 3 – Differentialmethode

Weiterhin lässt sich die Reaktionsordnung aus der Anfangsgeschwindigkeit [144] bestimmen.

Die Anfangsgeschwindigkeit $\frac{d[A]}{dt}$ einer Reaktion ergibt sich wie folgt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_n[A]^n. \quad \text{Gl. (52)}$$

Die Gleichung (56) wird auf das Anfangsstadium einer Reaktion $t = 0$ bezogen. Logarithmieren beider Seiten führt zu:

$$\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=0} = \ln k_n + n \ln[A]_0. \quad \text{Gl. (53)}$$

Der Konzentrationsverlauf der Ausgangsstoffe wird über die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung ergibt sich die Gesamtreaktionsordnung, Abbildung 2.7-3.

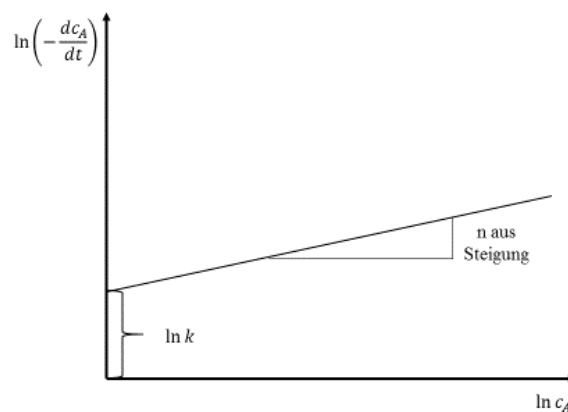


Abbildung 2.7-3: Ermittlung der Reaktionsordnung mittels Differentialmethode⁸

⁸ In Anlehnung an: M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, „Chemische Reaktionstechnik“-Band 1 (1992), S. 196.

14,91 g eingewogen. Als Lösungsmittel dienen 26,95 g absoluter Ethanol. Für den katalytischen Schritt wird 6,89 g 68%-ige HNO_3 verwendet. Die stöchiometrische Menge an Wasser beträgt 0,472 g. Die stöchiometrischen Verhältnisse von TIPOT zu den übrigen Komponenten sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Stöchiometrische Verhältnisse der Syntheseparameter bei der Sol-Gel-Synthese

Verhältnis von TIPOT zu X	Stöch. Verhältnisse
TIPOT/EtOH	1/11
TIPOT/ HNO_3	1/2
TIPOT/ H_2O	1/0,5

Die Synthesen werden in einer mit Stickstoff gefüllten Box durchgeführt, um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Das absolute Ethanol wird zu gleichen Teilen in zwei Bechergläser (B1 und B2) gegeben. B1 wird mit einem Magnetrührer bestückt, unter Rühren bei 350 rpm wird TIPOT mit Hilfe einer Einwegpipette hinzugegeben. Es entsteht eine gelblich transparente Flüssigkeit. Die Säure HNO_3 wird in einem weiteren Becherglas mit H_2O gemischt und anschließend in B2 gegeben. Der Inhalt wird anschließend über einen Tropftrichter zu B1 gegeben.

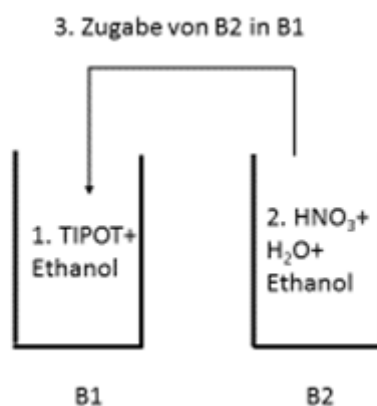


Abbildung 3-1: Ablaufschema der Sol-Gel-Synthese

Auf der Grundlage dieser Synthesevorschrift wurden verschiedene Veränderungen durchgeführt. Um den Einfluss des Wassergehalts zu untersuchen, wurde entionisiertes Wasser in 1, 2, 5-, 7,5 und 10 Vol.-% zum Lösungsmittel gegeben. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Wasser-/Ethanol-Mischung sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Als weiterer Parameter wurde der Anteil der Säure variiert. Die eingewogenen Massen betragen 1,53, 3,06 und 6,98 g. Die stöchiometrischen Verhältnisse von TIPOT/ HNO₃ betragen 2/1, 1/1 und 1/2.

Tabelle 3-2: Stöchiometrische Verhältnisse von H₂O/C₂H₅OH im Lösungsmittel der Sol-Gel-Ansätze

Zugabe H ₂ O in Vol.-%	Stöch. Verhältnis H ₂ O/C ₂ H ₅ OH
1	1/32
2	1/15
5	1/5,9
7,5	1/3,8
10	1/2,8

3.2.2 Modifizierung der Sol-Gel-Synthese mit Stickstoff

3.2.2.1 Modifizierung mit Harnstoff

Als Voruntersuchung erfolgte die Modifizierung mit Harnstoff nach drei unterschiedlichen Syntheserouten. Harnstoff wurde zu drei verschiedenen Zeitpunkten zur Synthese gegeben, um den optimalen Zeitpunkt der Zugabe zu ermitteln. (1) Die Stickstoffquelle wurde zunächst zu absolutem Ethanol gegeben (H-0-S1), in einem weiteren Versuch (2) erfolgte die Zugabe in das Ethanol/TIPOT-Gemisch (H-0-S2) und in einer dritten Variation (3) wurde Harnstoff am Ende der Synthese (H-0-S3) zugegeben. Die übrigen Parameter wurden konstant gehalten. In den Vorversuchen erfolgte die Zugabe von 1,58 g Harnstoff zur Synthese (Ti/N → 2/1).

In weiteren Untersuchungen wurde die Harnstoffmenge variiert. Es wurden 0,65 (H-0-S3-0,65) und 1,3 g Harnstoff (H-0-S3-1,3) am Ende der Präparation zugegeben. Als Lösungsmittel für diese Synthesen wurde absolutes Ethanol verwendet. Die Ti/N-Verhältnisse betragen 10:1 und 5:1.

3.2.2.2 Modifizierung mit Guanidincarbonat

Guanidincarbonat $m = 4,73$ g (Ti/N → 2/1) wurde, wie bei den Harnstoffsynthesen beschrieben, zu drei verschiedenen Zeitpunkten zur Synthese gegeben. Die Probenbezeichnung ergibt sich wie folgt: G-0-S1, G-0-S2 und G-0-S3.

Die Zugabe von Guanidincarbonat während Schritt 1 und 2 führte zu einem dicken Gel, welches sich nicht mehr rühren ließ, somit war nur noch eine Zugabe am Ende des Versuchs möglich. Zudem zeigte sich, dass sich Guanidincarbonat nur schwer löst.

In weiteren Versuchen wurde die Menge an Guanidincarbonat variiert, im Schritt 3 erfolgte die Zugabe von 0,5 g (G-0-S3-0,5) und 1 g (G-0-S3-1) Guanidincarbonat zur Sol-Gel-Synthese. Als Lösungsmittel diente absolutes Ethanol. Die Ti/N-Verhältnisse betragen 20/1 und 10/1.

3.2.3 Modifizierung der Sol-Gel-Synthese mit Kalium

Für die Modifizierungen mit Kalium wurden Sol-Gel-Ansätze hergestellt, bei denen dem Lösungsmittel 10 und 15 Vol.-% H₂O (10 Ma.-%) zugegeben wurden. Zur Synthese mit 15 Vol.-% H₂O wurden K/Ti-Verhältnisse von 2/10 und 2/100 hergestellt. Am Ende der Synthese wurden 0,725 und 0,0725 g Kaliumcarbonat zur Synthese gegeben. In zwei weiteren Versuchen wurde Kaliumcarbonat in molaren Ti/K-Verhältnissen von 1/10 und 1/100 zum Ende der Synthese hinzugefügt. Die Mengen an Kaliumcarbonat betragen 0,363 und 0,0363 g. Als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet, das mit 10 Vol.-% H₂O versetzt wurde. Die Synthese wurde wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben durchgeführt. Die Proben werden mit KC-15-2/10, KC-15-2/100, KC-10-1/10 und KC-10-1/100 bezeichnet.

Auf Grundlage der Ergebnisse der Modifizierung mit Kaliumcarbonat wurde für die Synthese mit Kaliumnitrat ein atomares Ti/K-Verhältnis von 1/10 gewählt. Dies entspricht einer Zugabe von 0,0535 g Kaliumnitrat am Ende der Synthese. Die Proben tragen die Bezeichnungen KN-10-1/10 und KN-15-1/10.

3.2.4 Zugabe von Methylcellulose

Tabelle 3-3: Zugabe von Methylcellulose (MC) in Ma.-% zu einer Sol-Gel-Synthese

Probe	Zugabe MC in Ma.-%
MC1	2,90
MC2	5,65
MC3	6,96

Die Zugabe von Methylcellulose beeinflusst die Viskosität der Beschichtungslösung. Sie wurde in drei verschiedenen Konzentrationen am Ende der Synthese, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, zugegeben. Die eingewogenen Massen an Methylcellulose betragen 1,47 (MC1), 2,95 (MC2) und 3,68 g (MC3). Tabelle 3-3 zeigt eine Übersicht der zugegebenen Methylcellulose.

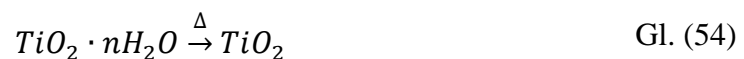
3.2.5 Zugabe von Ethylenglykol als Lösungsmittel

Um die Möglichkeit zu schaffen Glaskugeln mit einem Sol-Gel zu beschichten, kann mit Hilfe der Wirbelschichtanlage und unter der Verwendung von Ethylenglykol gearbeitet werden. Ethylenglykol dient hierbei als Alternative zu Ethanol. Es wurden 29,99 g Ethylenglykol mit 2,88 g H₂O gemischt. Dies entsprach einem Anteil von 10 Vol.-% H₂O. Das weitere Vorgehen entsprach der Synthese aus Abschnitt 3.2.1, die Probe wird mit E4 bezeichnet. Nach der Zugabe von TIPOT zu B1 entstand ein hochviskoses Gel, das sich erst mit der Zugabe von B2 wieder löste. Es entstand eine klare Lösung.

3.2.6 Trocknung und Kalzinierung der Proben

Die Trocknung der Proben erfolgte an Luft bei Raumtemperatur. Da der Siedepunkt von Ethylenglykol deutlich höher liegt als der von Ethanol, wurden diese Proben für 24 h im Vakuum-Trockenschrank Vacutherm der Firma Thermo Scientific bei 100 °C und 0,9 bar getrocknet. Die Vakuumpumpe PC 3001 Vario Pro stammt von der Firma Vaccubrand.

Nach der Trocknung erfolgte die Kalzinierung der Proben. Nach dem Trocknen der Sol-Gel-Ansätze bei Raumtemperatur liegt Titan als amorphes Titanhydrat vor. Die Kalzinierung der Proben entfernt die organischen Komponenten und führt zur Bildung des kristallinen Anteils (Gl. (54)). Bei hohen Temperaturen kommt es zur Agglomeration und Phasenumwandlung der Kristallite von Anatas in Rutil [145].



Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 5 K/min in einem Muffelofen der Firma Nabertherm auf die jeweilige Temperatur geheizt. Die Haltezeit betrug 120 Minuten. Für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und zur Bestimmung der Bandlückenenergien wurden die Proben zunächst auf 400 °C geheizt, nach der Analyse erfolgte eine Erhöhung der Temperatur in 50 K-Schritten bis zu einer Temperatur von 600 °C. Für die Vorbetrachtungen bei den

Modifizierungen mit Stickstoff wurden die Proben bei 550 und 700 °C mit einer Heizrate von 5 K/min kalziniert.

3.3 Beschichtung von Glaskugeln

3.3.1 Beschichtungen mit Dip-Coating

3.3.1.1 Präparation der Beschichtungslösungen

Die Beschichtungen wurden in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit mit zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Für die Suspensionsbeschichtungen wurde der Dip-Coater der Firma Isel Germany genutzt, da höhere Ziehgeschwindigkeiten benötigt wurden. Der Tauchbeschichter KN4001 der Firma Nima wurde für die Sol-Gel Beschichtungen, bei denen geringen Ziehgeschwindigkeit (bis 2,3 mm/s) benötigt wurden, verwendet. Die Dip-Coating-Versuche wurden mit Suspensionen aus vergälltem Ethanol und P25 durchgeführt. Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm wurden als Trägermaterial verwendet. Es wurden drei verschiedene Feststoffkonzentrationen gewählt. Zu 0,5 l vergälltem Ethanol wurden jeweils 6, 20 und 30 g P25 gegeben. Die Beschichtungslösungen werden mit Suspension 1 (S1), Suspension 2 (S2) und Suspension 3 (S3) bezeichnet.

Die Beschichtungslösung aus einem Sol-Gel wurde nach der Anleitung unter 3.2.1 hergestellt. Bei dieser Synthese wurden 10 Vol.-% H₂O in das Lösungsmittel gegeben. Die Kugeln werden mit Hilfe eines feinmaschigen Siebs beschichtet.

3.3.1.2 Beschichtungsparameter

Die Eintauchgeschwindigkeit betrug 5 mm/s, die Eintauchtiefe 70 mm. Die Träger verweilten anschließend 10 s in der Beschichtungslösung, die Ziehgeschwindigkeit wurde bei diesen Versuchen variiert und betrug 1, 2,5, 5, 10 und 20 mm/s.

Die Kugeln wurden auf einem Sieb platziert, welches anschließend unter den beschriebenen Parametern in die Lösung getaucht wurde. Es wurden unbehandelte (V1) und angeätzte Kugeln (V2) beschichtet. Die Trocknung der Schichten erfolgte unter Luft.

Die Ätzung erfolgte in einem Autoklaven mit 50%iger NaOH-Lösung, in der die Kugeln für 24 h bei 120 °C erhitzt wurden. Anschließend wurden die Kugeln in ein Wasserbad gegeben und bei Raumtemperatur 48 h gerührt. Für die Beschichtung der Glaskugeln mit der Suspensionslösung wurden Parameter gewählt, die im Anhang in Tabelle 11-6 zusammengefasst sind.

Die Bezeichnung der Proben wird durch V1 erweitert, wenn es sich um unbehandelte Kugeln handelt und um V2, wenn vorher eine Ätzung der Kugeln erfolgt.

Für die Beschichtungen mit Sol-Gel-Ansätzen wurde ein Tauchbeschichter für geringe Ziehgeschwindigkeiten bis 2,3 mm/s gewählt.

Die Beschichtung erfolgte mit dem unter 3.3.1 beschriebenen Sol-Gel-Ansatz. Anschließend erfolgte die Trocknung mit einem Heißluftföhn für 10 Minuten bei 80 °C.

3.3.2 Beschichtung von Glaskugeln mittels Wirbelschichtverfahrens

Die Versuche zur Beschichtung in einer Wirbelschicht wurden am Institut für Apparate- und Umwelttechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg durchgeführt. Die Anlage besteht aus einer Reaktionskammer und einem darüber liegenden Entspannungsbereich mit einem Staubzyklon. Die Probenentnahme erfolgt über einen Klappboden mit Fallrohr, welches unter dem Reaktionsbereich angebracht ist. Im unteren Bereich der Reaktionskammer befindet sich eine seitlich installierte Dreistoffdüse. Die Prozessluft tritt über einen separaten Zugang unter dem Reaktionsbereich ein.



Abbildung 3-2: Darstellung der Wirbelschichtapparatur

Die Reaktionskammer besteht aus Plexiglas und hat einen Durchmesser von 100 mm sowie eine Höhe von 370 mm. Das Volumen beträgt 2905,97 cm³. Das Sauggebläse erzeugt einen Volumenstrom von 250 m³/h. Die Schlauchpumpe wurde mit einer Förderleistung von 5 u/min, das entsprach 14 g Suspension pro Minute, betrieben. Der Staub aus dem Zyklon wurde nicht zurückgeführt. Pro Versuch wurden 1 kg Glaskugeln als Trägermaterial verwendet.

Im Anhang, Tabelle 11-7, befindet sich eine Übersicht zu den mittels Wirbelschicht beschichteten Glaskugeln, sowie die dazugehörigen Variationen der Art des TiO_2 (P25, TiO_2 -Sol und P25 + Methylcellulose) und der Beschichtungszeit.

Bei den Suspensionsbeschichtungen aus P25 und Wasser wurden 2,12 l H_2O und 63,7 g P25 eingesetzt. Um eine bessere Homogenität zu gewährleisten wurde die Suspension ständig gerührt. Die Konzentration an P25 betrug im Vorversuch $0,06 \text{ g/cm}^3$. Im zweiten Versuch wurde eine Konzentration von $0,03 \text{ g/cm}^3$ verwendet. Für die wasserhaltigen Suspensionen betrug die Temperatur der Zuluft und des Bettes ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Temperatur der Abluft ca. $64 \text{ }^\circ\text{C}$. Während des Versuchs betrug die Temperatur der Schicht $70 \text{ }^\circ\text{C}$, die Temperaturen der Zu- und Abluft entsprachen der Einstellungstemperatur. Diese Versuchsreihe wird mit V2 bezeichnet. Die Probeentnahme erfolgt nach 5, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 110 und 140 Minuten.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurde eine Reaktionskammer mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Höhe von 370 mm verwendet. Die Sauggebläseleistung betrug 34,3 %. Die Schlauchpumpe wurde mit 5 u/min betrieben.

Für die Sol-Gel-Versuche in der Wirbelschicht wurde Ethanol durch Ethylenglykol ersetzt, da die Explosionsgrenze von Ethanol bereits bei relativ geringen Temperaturen erreicht wird. Vor dem Versuch wurden die Temperaturen für Zuluft und Reaktionsbett auf $160 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, die der Abluft betrug $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Während des Beschichtungsvorgangs wurden die Temperaturen für Zu- und Abluft gehalten, die Temperatur in der Schicht lag bei $155 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wurden 1950 g Ethylenglykol mit 195 g H_2O gemischt, davon wurden jeweils 71,52 g in zwei Bechergläser (B1 und B2) gefüllt. Anschließend erfolgte unter Rühren die tropfenweise Zugabe von 79,147 g TIPOT. In B2 erfolgte die Zugabe einer Mischung aus 2,506 g H_2O und 37,073 g HNO_3 . Das Gemisch aus Ethylenglykol, H_2O und HNO_3 wurde anschließend mittels Tropftrichter zu B1 gegeben. Die Lösung wurde 1,5 h gerührt, bevor weitere 1698,24 g eines Ethylenglykol/Wassergemisches (10 Mass.-% H_2O) dazugegeben wurden. Die Probenentnahme erfolgt nach 10, 20, 30, 60, 90, 120 und 145 Minuten.

In der Versuchsreihe V4 wurde die Temperatur der Zuluft und des Reaktorbetts auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$, die Abluft auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Während des Versuchs blieb die Zulufttemperatur konstant, die Temperatur der Schicht betrug $49 \text{ }^\circ\text{C}$ und die der Abluft $54 \text{ }^\circ\text{C}$. Zunächst wurden 2,12 l Wasser mit 21 g Methylcellulose vermischt, es entstand eine leicht gelbliche, stark klebrige Lösung, die für 15 min gerührt wurde. Anschließend wurden 63,7 g P25 zu dem Gemisch gegeben und

Zur Herstellung einer handhabbaren und einheitlichen Partikelfraktion wurde pulverförmigen Katalysatoren für 2 Minuten bei 120 kp/cm^2 gepresst (Firma Hammerschmid, Presswerkzeug, Tabletten $d = 32 \text{ mm}$) und anschließend gemörsert und gesiebt (Fraktion $255 - 360 \mu\text{m}$).

Die Glaskugeln besitzen nach Herstellerangaben einen Durchmesser von $0,75$ bis 1 mm . Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ergab, dass die Fraktion Kugeldurchmesser im Bereich von $0,8 - 1,1 \text{ mm}$ (Abbildung 3-4) besaß. Für die Präparation des Katalysators wurde ein konstantes Volumen beschichteter Glaskugeln ($V = 4 \text{ cm}^3$) in ein Katalysatorröhrchen aus Quarzglas gegeben.

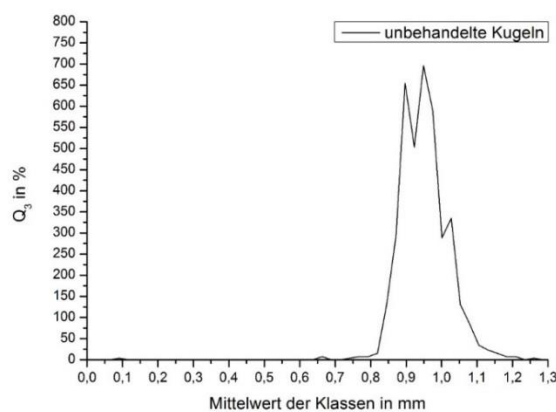


Abbildung 3-4: Partikelgrößenverteilung der zur Beschichtung verwendeten Glaskugeln



Abbildung 3-5: Glasröhrchen mit pulverförmigen Katalysator

3.4.3 Versuchsaufbau und -durchführung der Photokatalyse

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Bestrahlungskammer und einem Photometer. Der Abbau von Methyleneblau wird über einen definierten Zeitraum kontinuierlich durchgeführt. Dabei wird die Methyleneblau-Lösung in einem Kolben, welcher einen Magnetrührer enthält, vorgelegt. Von dort aus wird die Lösung mit Hilfe einer Schlauchpumpe, die sich auf der Saugseite

kurz vorm Probenauslass befindet, in die Bestrahlungskammer überführt. Dort passiert die Lösung den Katalysator, welcher mit Licht eines S-Strahlers, welcher das Sonnenlichtspektrum emittiert, bestrahlt wird. Anschließend gelangt die Methylenblau-Lösung in das Photometer der Firma Shimadzu (UV-Mini-1240 (220 V)), wo über einen Versuchszeitraum von 3 bis 5 Stunden der Abbau anhand der Änderung der Absorption detektiert wird. Die Messung erfolgt bei einer Wellenlänge von 662 nm. Anschließend passiert die Lösung die Schlauchpumpe und wird in den Vorlagebehälter zurückgepumpt. Die Versuchsdurchführung erfolgt im Batch - Betrieb, der Aufbau ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

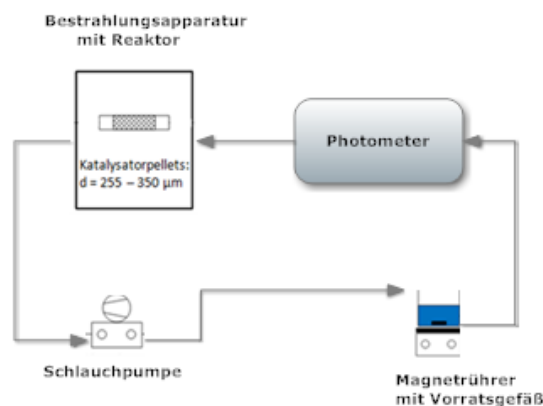


Abbildung 3-6: Fließbild des Batch-Reaktors, Versuchsaufbau

Zu Beginn des Versuchs wird die Versuchsanlage mit 100 ml Methylenblau-Lösung gespült. Je nach Aktivität des Katalysators wird eine Konzentration von 5 mg/l bzw. bei aktiveren Katalysatoren 10 mg/l verwendet. Weitere 100 ml werden während der Versuchsdurchführung als Testsubstanz verwendet. Die Methylenblau-Lösung wird in einem Zeitraum von 3 bis 5 Stunden entfärbt und die Absorption über die Zeit detektiert. Für die Auswertung der kinetischen Parameter wurden nur Proben mit gleichen Anfangskonzentrationen verglichen.

Aus den Werten für die Absorption wurde die Konzentration ermittelt. Um die ablaufende Reaktion zu charakterisieren, wurden der Umsatz X und die initiale Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der Reaktionsordnung mit Hilfe der Bruchteilmethode, anhand von Gleichung (50).

3.4.4 Messungenauigkeiten bei der photokatalytischen Zersetzung von MB

Die photokatalytische Zersetzung von Methylenblau wird während eines kontinuierlichen Durchflussbetriebs betrachtet. Dazu wird bei der Bestimmung der Absorption eine Durchflussküvette verwendet. Diese ist schwierig zu säubern, was zu Abweichung bei der Kalibrierung führen kann. An den verwendeten PET-Schläuchen der Versuchsanlage lagerte der Farbstoff

Methylenblau ab. Dies führt bei der Kalibrierung wieder dazu, dass Messungenauigkeiten entstehen. Die Intensitäten der Lichtquelle in der Bestrahlungsanlage nehmen mit zunehmender Betriebszeit ab, was wiederum zu einer Beeinträchtigung der Vergleichbarkeit einzelner Messergebnisse führt. Die Genauigkeiten der photokatalytischen Daten werden durch die oben genannten Gründe beeinflusst.

3.5 Instrumentelle Methoden

3.5.1 XRD

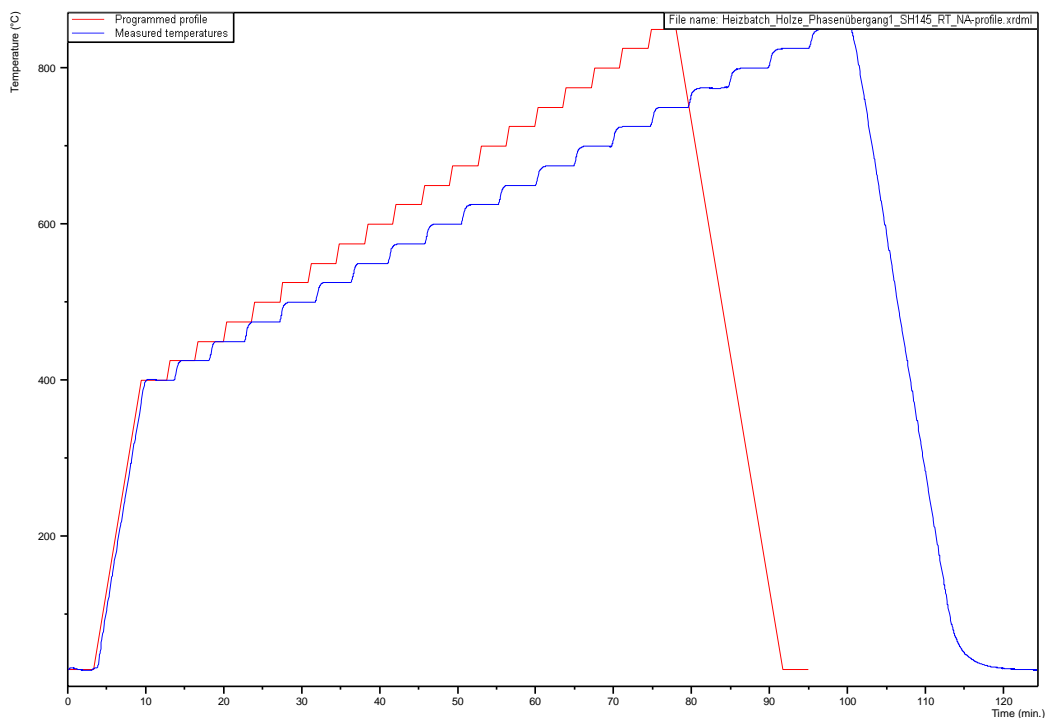


Abbildung 3-7: Messprogramm für die in situ Ofenmessungen; Darstellung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit

Die XRD-Messungen wurden mit einem X’Pert Powder der Firma PANalytical durchgeführt. Dabei erfolgte die Präparation der pulverförmigen Proben mit der „back-loading“-Technik. Die Pulver wurden im Winkelbereich von $20\text{-}120^\circ 2\text{ Theta}$ mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,504 \text{ \AA}$) gemessen. Für die Messung wurde im Modus FDS (Fixed Divergence Slit) mit Blenden der Winkel $1, 1/2$ und $8,0^\circ$ gemessen. Für die Ermittlung der Phasenzusammensetzung von TiO_2 -Schichten wurde die Geometrie des streifenden Einfalls gewählt. Der Messbereich für 2 Theta betrug 20 bis 55° .

Eine Auswahl an Proben wurde in der Thermokammer des XRD-Gerätes gemessen. Das erste Diffraktogramm wurde bei 30°C aufgenommen. Im Temperaturbereich von 400 bis 850°C

wurden in Intervallen von 25 K Diffraktogramme im Messbereich von 20 bis 60 ° 2 Theta aufgenommen. Abschließend wurde nach Abkühlen erneut ein Diffraktogramm bei 30 °C aufgenommen. Die Messzeit pro Diffraktogramm betrug 3 min. Abbildung 3-7 zeigt das verwendete Temperaturprogramm.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit der Software Highscore Plus bearbeitet. Es erfolgte zunächst die Glättung des Reflexuntergrundes, anschließend erfolgte die Peak-Suche über den Befehl „search peaks“. Die Intensitäten und die Lage der zu Anatas und Rutil gehörenden Reflexe wurden mit Hilfe des Programms ermittelt. In Origin wurden anschließend über die Impulsanalyse die Halbwertsbreiten ermittelt. Abbildung 3-8 zeigt das Vorgehen bei Abschätzung der Kristallitgrößen mittels Scherrer-Gleichung (Gl. (18)).

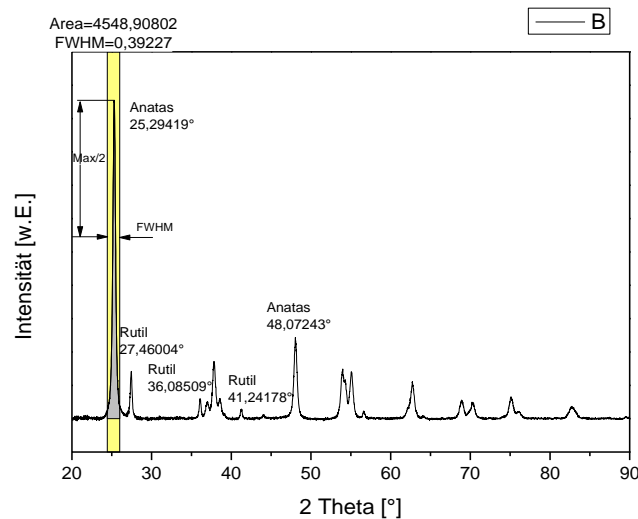


Abbildung 3-8: Ermittlung der Kristallitgrößen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung für P25

Ist ein Standard für die Messung nicht verfügbar werden folgende Annahmen getroffen:

$$\Delta(2\theta)_{\text{Diffraktometer}}^2 \ll \Delta(2\theta)_{\text{Probe}}^2 \quad \text{Gl. (55)}$$

$$\Delta(2\theta) = \sqrt{\Delta(2\theta)_{\text{Probe}}^2} = (\Delta 2\theta)_{\text{Probe}} \quad \text{Gl. (56)}$$

Im beschriebenen Beispiel beträgt die Kristallitgröße der Modifikation Anatas 20,6 nm und für Rutil 31,2 nm.

Die Intensitäten von Rutil und Anatas sind abhängig von den Massenverhältnissen der beiden Komponenten. Spurr und Myers [147] entwickelten eine Funktion, welche die Intensitätsverhältnisse quantitativ beschreibt (Gl. (57)). Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die Intensitäten von Rutil und Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur darstellen. Mit Gleichung (57) wurden die Intensitäten in den Kapiteln 4, 5 und 6 ermittelt.

$$f = \frac{1}{1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}} \quad \text{Gl. (57)}$$

Bei der Kristallitgrößenberechnung anhand der Diffraktogramme ist zu beachten, dass die Kristallitgröße für die Modifikation Anatas, ab einem Phasenverhältnis A/R kleiner 5/95 keine zuverlässigen Ergebnisse liefert. Wie in Abbildung 3-9 gezeigt ist ein Anteil an Anatas noch nachweisbar. Die Intensität des Reflexes ist allerdings zu gering, um die Halbwertsbreite des Reflexes zu ermitteln und um daraus die Kristallitgröße zu bestimmen. Aus diesem Grund wird in den folgenden Abschnitten bei einigen Proben zwar das A/R-Verhältnis dargestellt, allerdings wird auf die Berechnung der Kristallitgröße aus oben beschriebenen Grund verzichtet.

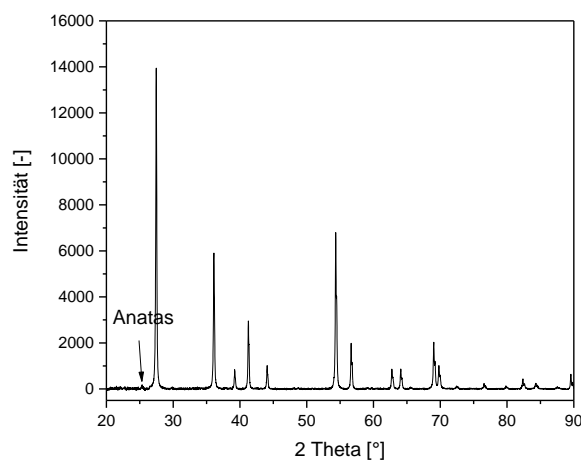


Abbildung 3-9: Diffraktogramm der Probe N4-10Vol-H₂O; Probe mit geringem Anatasgehalt

3.5.2 UV/Vis-Messungen

Die Messung der Lichtadsorption erfolgt mit einem UV-Vis-NIR Recording Spectrophotometer UV-3100 der Firma Shimadzu. Die Messungen werden in diffuser Reflexion mit Spiegelgeometrie im Bereich von 200 bis 800 nm durchgeführt. Als Weißstandard wird Bariumsulfat genutzt, welches 100 % Reflexivität besitzt. Die Probe wird mit Bariumsulfat in einem Verhältnis von 1:10 verdünnt. Das Gemisch wird mit einem Glaszylinder in den Probenbehälter gedrückt und anschließend vermessen.

Als Ergebnis der Messung wird die Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben. Die Reflexionswerte werden mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion Gl. (29) in $F(R)$ umgerechnet. Die Wellenlänge wird von nm in Elektronenvolt umgerechnet. Es erfolgt die Auftragung von $F(R)$ über die Energie. Die Bandlückenenergie wird anschließend aus dem Anstieg der erhaltenen Funktion ermittelt. Der Schnittpunkt mit der x-Achse entspricht der Bandlückenenergie (Abbildung 3-10).

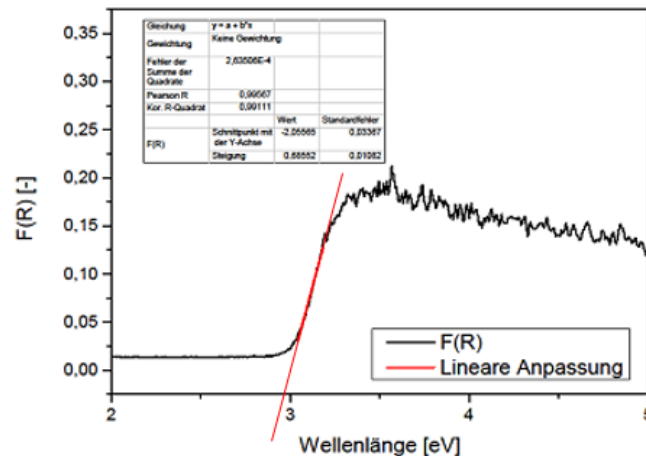


Abbildung 3-10: Ermittlung der Bandlückenenergie über die Kubelka - Munk Funktion und Bilden des Schnittpunktes mit der x-Achse

3.5.3 Ramanspektroskopie

Für die Messungen der Ramanspektren wurde das Raman-Mikroskop WITec alpha 300 M genutzt. Die Ermittlung der Schichtdicken der TiO_2 beschichteten Kugeln erfolgt über einen Tiefenscan. Die Scanweite und -tiefe betragen $20 \mu\text{m}$, pro Linie wurden 50 Punkte aufgenommen. Die Integrationszeit beträgt $0,06221 \text{ s}$ und die Scangeschwindigkeit $3,111 \text{ s/Line}$. Die Messung der Schichtdicke von angeschliffenen Kugeln erfolgt mit Hilfe eines Flächenscans.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programmes WITec Project. Die Intensitätsverteilungen ermöglichen die Bestimmung der Schichtdicken. Pro Probe wird die Schichtdicke aus drei Werten ermittelt.

Für das angegebene Beispiel (Abbildung 3-12) beträgt die Schichtdicke $d = 4,2 \mu\text{m}$. Die Schichtdicke wird aus der Differenz zum Beginn und Ende des erhaltenen Signals ermittelt.

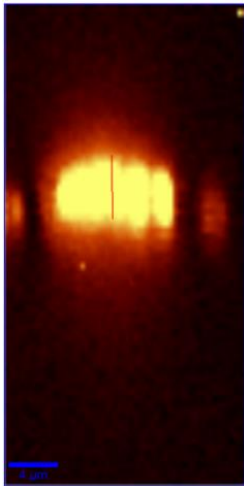


Abbildung 3-11: Tiefenscan mittels Ramanspektroskopie; -- 4 µm

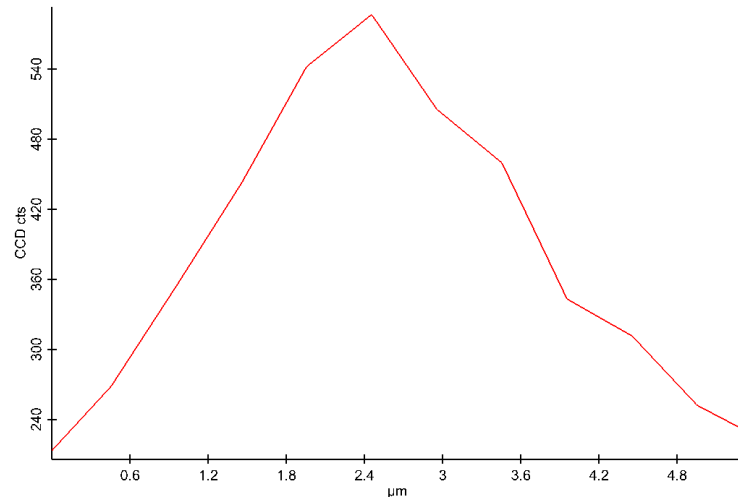


Abbildung 3-12: Ermittlung der Schichtdicke (µm) anhand der Differenz der Intensitätssignale

3.5.4 Weitere Methoden

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät Physica MCR 301 der Firma Anton Paar durchgeführt. Die Messungen werden im Doppelspaltmesssystem (DG27-SN 16916) durchgeführt. Es erfolgen Oszillationsmessungen sowie Messungen, bei denen die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate, im Bereich von 0,1 bis 1000 1/s, in Rotation ermittelt wurde.

Das Doppelspalt-Messsystem (Abbildung 3-13) wird für sehr niedrigviskose Flüssigkeiten unter 150 mPas genutzt. Der Vorteil des Systems ist der enge Spalt, wodurch es kaum zu Turbulenzen kommt. Es entsteht eine große Scherfläche und die Temperatur bleibt konstant. Nachteilig ist der langsame Temperaturangleich, das große Probenvolumen, ein hoher Reinigungsaufwand, der Einfluss der Trocknung auf das Messergebnis sowie die bei hohen Drehzahlen entstehenden Turbulenzen. Mit diesem Messsystem wird die dynamische Viskosität η in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$ bestimmt.

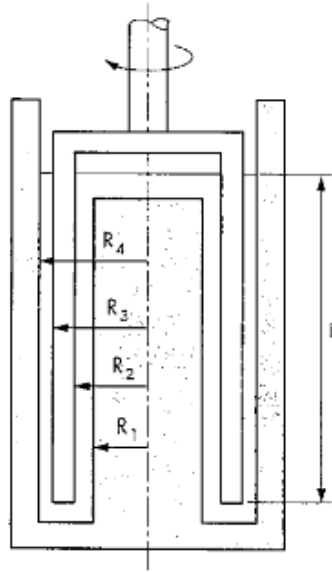


Abbildung 3-13: Doppelspalt-Messsystem [147]

Die Stickstoffadsorptionsmessungen erfolgten mit einem ASAP 2010 von Panalytical. Zur Vorbereitung wurde die Probe 120 Minuten unter Vakuum in einem Temperaturbereich von 80 bis 120 °C ausgeheizt.

Die Partikelgrößenanalyse wurde mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Ethanol.

Die REM/EDX-Messungen wurden an einem XL30 ESEM-FEG/FEI der Firma FEI/Philips durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden durch das Aufdampfen eines Metallfilms (Gold) leitende Oberflächen auf den Proben erzeugt. Die Schicht wurde nicht zu dick aufgedampft, damit die feinen Strukturen der Proben nicht verdeckt werden.

Die Aufnahmen der Kugeloberflächen wurden mit einem optischen Mikroskop der Firma Keyence VHX 500F durchgeführt.

4. Charakterisierung des Einflusses der Synthesebedingungen

Der Phasenübergang von Anatas zu Rutil liegt normalerweise im Temperaturbereich zwischen 700 und 800 °C [40]. Bei der Herstellung von Mischkatalysator mit der gewünschten Zusammensetzung, entstehen dadurch hohe Energiekosten. Durch Variation verschiedener Parameter wie Wasser- und Säuregehalt, Art des Lösungsmittels, Haltezeit sowie Alterung der Sole, lässt sich der Temperaturbereich dieses Übergangs herabsenken. Das beeinflusst ebenfalls das Phasenverhältnis, die Kristallitgrößen und die Kristallinität, die wiederum die photokatalytische Aktivität steuern. Im Kapitel 4 werden die genannten Einflussfaktoren eingehend untersucht. Die Charakterisierung der erhaltenen Proben erfolgen mittels XRD, UV/Vis, Elektronenmikroskopie und Rheologie.

4.1 Variation der Haltezeit bei der Kalzinierung - Analyse der Phasenzusammensetzung

Der Einfluss der Haltezeit auf die Phasenzusammensetzung und die Kristallitgrößen wurde an einer Probe getestet, die mit 10 Vol.-% Wasser im Lösungsmittel hergestellt wurde. Die Probe wurde mit 5 K/min auf 400 °C hochgeheizt, die Entnahme erfolgte nach 0, 30, 60, 90, 120 und 180 Minuten.

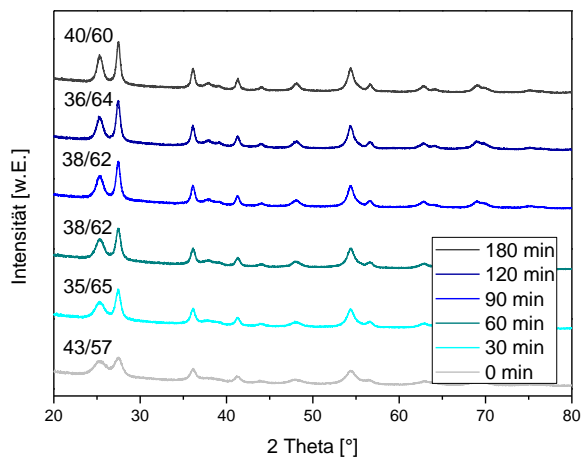


Abbildung 4-1: Pulverdiffraktogramme und Phasenverhältnisse Anatas/Rutil der Proben nach verschiedenen Haltezeiten

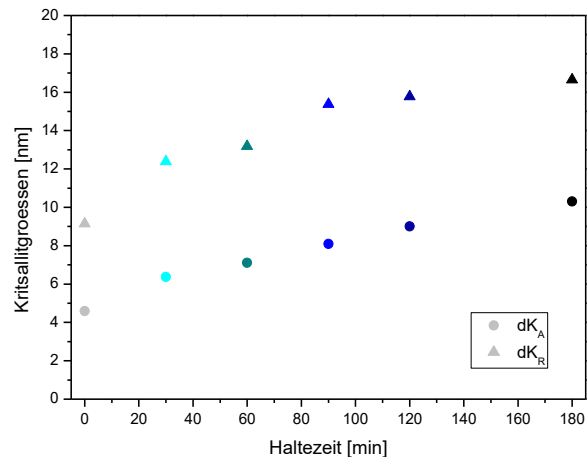


Abbildung 4-2: Kristallitgrößen von Anatas (dK_A) und Rutil (dK_R) in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 400 °C

Die Diffraktogramme bei verschiedenen Haltezeiten kalzinierten Proben sind in Abbildung 4-1 dargestellt, die daraus abgeschätzten Kristallitgrößen sind in Abbildung 4-2 aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Phasenzusammensetzung während der Wärmebehandlung nahezu konstant bleibt. Die Probe, die direkt nach Erreichen der Kalzinierungstemperatur aus dem Ofen genommen wurde, zeigt im Vergleich zu den anderen Proben einen größeren amorphen Anteil. Die Phasenzusammensetzung von Anatas zu Rutil beträgt 43/57. Ein längeres Kalzinieren der Proben führt zu Phasenverhältnissen im Bereich von 35/65 bis 40/60. Die Phasenzusammensetzung schwankt um ca. 5 %. Die Unterschiede können durch den Toleranzbereich der Messmethode erklärt werden. Die Kristallite der Modifikation Rutil sind stäbchenförmig, dies kann während der Probenpräparation zu einer Orientierung der Kristallite führen. Die Abschätzung der Kristallitgrößen zeigt zunächst im Bereich von einer Stunde ein erhöhtes Kristallitwachstum für Rutil und Anatas. Ab einer Haltezeit von 90 Minuten geht das Wachstum stark zurück. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Haltezeit die Phasenzusammensetzung nur geringfügig beeinflusst, ab einer Haltezeit von 30 min bleibt das Phasenverhältnis konstant. Es besteht allerdings ein Einfluss auf die Größe und Form der Kristallite. Mit steigender Kalzinierungstemperatur kommt es zum Kristallitwachstum. Für weitere Untersuchungen wurde eine Haltezeit von 120 min gewählt.

4.2 Einfluss der Alterung der Gele

4.2.1 Phasenbestand und Abschätzung der Kristallitgrößen

Der Einfluss der Alterung eines Sol-Gel-Ansatzes auf die Phasenzusammensetzung wurde in Kombination mit der Kalzinierungstemperatur untersucht (Abbildung 4-3). Die Pulverröntgendiffraktogramme der untersuchten Proben sind im Anhang (Abbildung 11-1 bis 11-3) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Beginn der Phasenumwandlung verschiebt, wenn die Lösung über längere Zeit altern konnte. Bei der Probe ohne Alterung konnte bereits bei 500 °C Rutil in geringen Mengen nachgewiesen werden. Nach einer Standzeit von 1 bzw. 5 Wochen kann erst bei 550 °C Rutil nachgewiesen werden. Bei 600 °C betragen die Phasenverhältnisse (A/R) mit zunehmender Alterung: 36/64, 54/46 und 77/23.

Die Alterungszeit der Gele hat keinen Einfluss auf das Kristallitwachstum von Anatas und Rutil (Abbildung 4-4 und 4-5). Die Kristallitgröße für Anatas beträgt bei 400 °C 10 nm bis zu einer Temperatur von 600 °C kommt es zu einem linearen Verlauf des Wachstums, die Kristallitgrößen betragen etwa 35 nm. Die Kristallitgrößen von Rutil betragen bei 600 °C für alle untersuchten Proben etwa 60 nm.

Die Alterung eines Sol-Gel-Ansatzes beeinflusst jedoch die Phasenzusammensetzung des entstehenden TiO_2 . Mit zunehmender Alterung des Gels wird die Modifikation Anatas stabilisiert, die Phasenumwandlung findet bei höheren Temperaturen statt. Die abgebildete Intensitätsfunktion wird mit der Gleichung (57) berechnet.

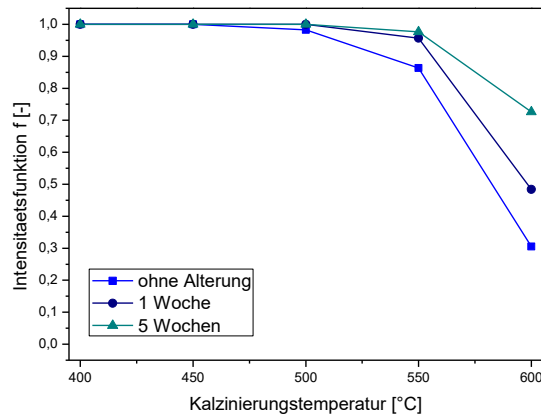


Abbildung 4-3: Intensitätsfunktion von Rutil und Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

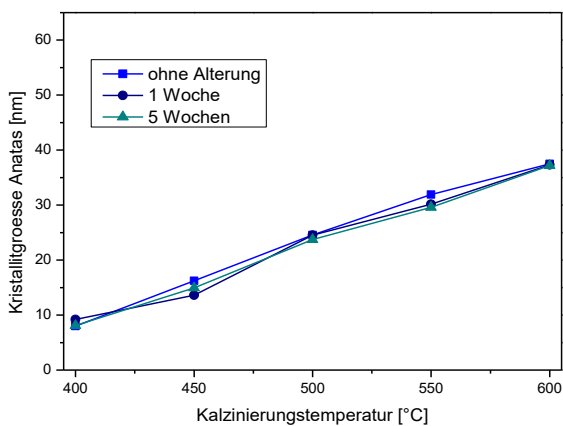


Abbildung 4-4: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit von Alterungszeit und Kalzinierungstemperatur

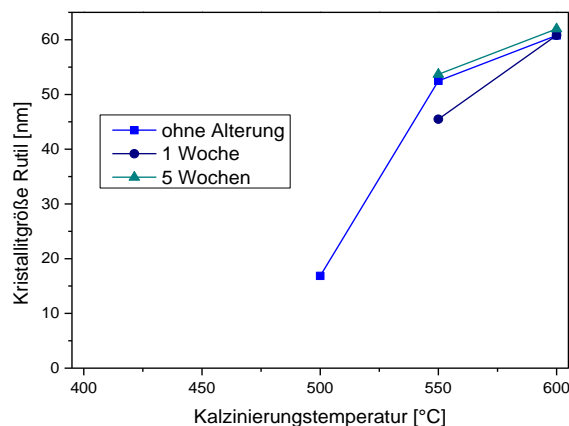


Abbildung 4-5: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von Alterungszeit und Kalzinierungstemperatur

4.2.2 Bestimmung der Bandlückenenergien

Die Bandlückenenergien der Proben, die nach unterschiedlichen Alterungszeiten erhalten wurden, sind in Abbildung 4-6 dargestellt. Über einen Temperaturbereich von 400 bis 600 °C wurden im Abstand von 50 °C Proben kalziniert. Die Proben weisen kaum Unterschiede hinsichtlich ihrer Bandlückenenergien auf, die Energien liegen im Bereich von 2,9 bis 3,1 eV. Tendenziell werden die Bandlückenenergien mit zunehmendem Anteil an Rutil kleiner.

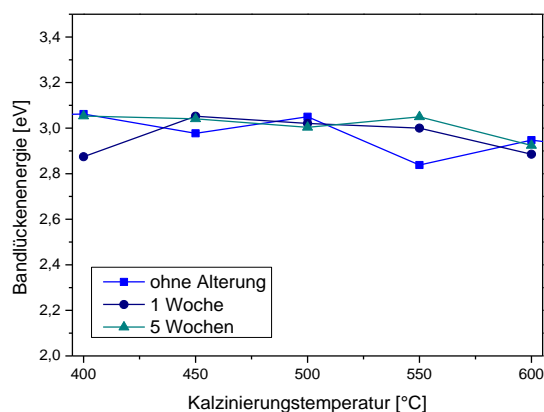


Abbildung 4-6: Bandlückenenergien in Abhängigkeit von Alterungszeit des Sol-Gel-Ansatzes und Kalzinierungstemperatur

4.3 Variation des Wassergehalts im Sol-Gel-Ansatz

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Wasserzugabe auf die Synthese untersucht. Es wurden 5 verschiedene Wassermengen zum Lösungsmittel gegeben, zum Vergleich wurde eine Probe aus absolutem Ethanol synthetisiert. Die Proben wurden unter Luft bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend kalziniert. Es erfolgten Untersuchungen des Phasenbestands, der Kristallitgrößen sowie die Ermittlung der Bandkantenenergien. Auf Grundlage dieser Ergebnisse fand die Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren statt.

4.3.1 Phasenbestand und Abschätzung der Kristallitgrößen

Ausgehend von der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Synthese wurden die Wasseranteile im Lösungsmittel sukzessive erhöht. Es wurden von Proben Diffraktogramme, die bei 400, 450, 500, 550 und 600 °C kalziniert wurden, aufgenommen. Diese befinden sich im Anhang, Kapitel 11 (Abbildung 11-4 bis 11-9). Anhand der Daten erfolgte eine Analyse der Phasenverhältnisse von Anatas zu Rutil (Gl. 57) sowie eine Kristallitgrößenabschätzung mittels Scherrer-Gleichung Gl. (18). Ziel der Kalzination der Proben war, die Phasenzusammensetzung des Referenzmaterials P25, 87/13 zu erreichen. Dazu wurden zunächst im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C Pulverdiffraktogramme im Abstand von 50 K aufgenommen. Anhand dieser Daten wurde die Temperatur ermittelt, bei der das Phasenverhältnis von P25 erreicht wird.

Abbildung 4-7 zeigt das Anatas/Rutil-Verhältnis in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur der mit verschiedenen Wassergehalten synthetisierten Proben. Mit steigendem Wassergehalt findet die Phasenumwandlung bei geringeren Temperaturen statt. Die Probe, die ohne zusätzliches Wasser synthetisiert wurde zeigt erst bei 500 °C einen geringen Anteil von Rutil,

das Phasenverhältnis beträgt 97/3. Die Phasenumwandlung ist bei 600 °C noch nicht abgeschlossen, die Zusammensetzung beträgt 13/87. Der Phasenübergang der Probe mit 1 Vol.-% Wasser findet im Vergleich zur Probe ohne zusätzliches Wasser verzögert statt. Die Probe, die mit 2 Vol.-% hergestellt wurde, besitzt bei 500 °C eine Phasenzusammensetzung von 93/7. Eine Kalzinierung bei 600 °C erzeugt ein Phasenverhältnis von 5/95. Eine Erhöhung auf 5 Vol.-% führt bereits bei 450 °C zu einer Phasenzusammensetzung von 96/4, bei 600 °C beträgt es 3/97.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Phasenumwandlung mit zunehmendem Wassergehalt bei niedrigeren Temperaturen beginnt und abgeschlossen ist. Der Beginn der Phasenumwandlung verschiebt sich durch die Erhöhung auf 10 Vol.-% H₂O um ca. 100 K auf unter 400 °C, die Umwandlung ist bei 600 °C abgeschlossen. Weiterhin ist zu sehen, dass die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung nicht konstant verläuft. Zwischen den ersten beiden Kalzinierungstemperaturen ist die Umwandlung von Anatas in Rutil langsam. Mit zunehmender Temperatur steigert sich die Geschwindigkeit der Umwandlung. Bei den Proben mit 5, 7,5 und 10 Vol.-% verringert sich die Umwandlungsgeschwindigkeit im letzten Temperaturschritt nochmal deutlich. Bei den Proben mit 0 und 1 Vol.-% konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden, allerdings beträgt die Phasenzusammensetzung dieser Proben nicht mehr als 10/90. Dieser Wert stellt vermutlich eine Grenze dar, ab der sich die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung verringert.

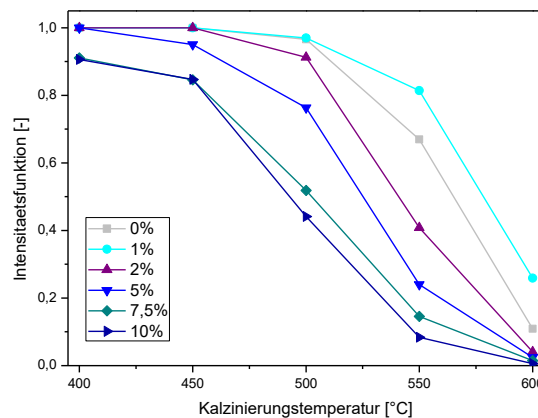


Abbildung 4-7: Phasenzusammensetzungen von TiO₂-Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt (Vol.-%) und der Kalzinierungstemperatur

Die Ergebnisse zum Kristallitwachstum von Anatas und Rutil sind in Abbildung 4-8 und 4-9 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen einen starken Einfluss des Wassers auf die Entwicklung der Kristallitgröße von Rutil. Die Kristallitgrößen von Anatas werden von der Wasserzugabe nur geringfügig beeinflusst, sie steigen mit zunehmender Kalzinierungstemperatur und liegen im

Bereich von 10 bis 35 nm. Die Kristallitgrößen der Proben mit 7,5 und 10 Vol.-% H₂O sind ca. 2 bis 4 nm geringer als die der übrigen Proben.

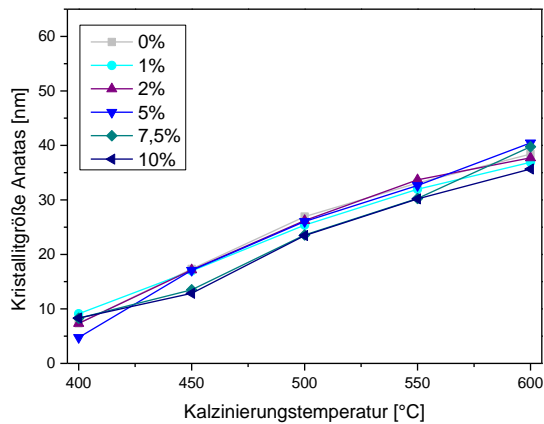


Abbildung 4-8: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit von Wassergehalt und Kalzinierungstemperatur

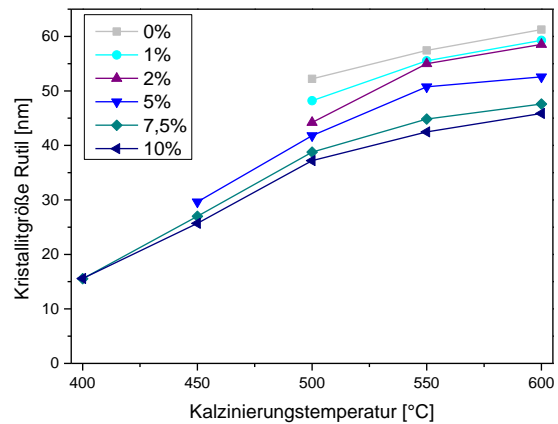


Abbildung 4-9: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von Wassergehalt und Kalzinierungstemperatur

Die Kristallitgrößen der Modifikation Rutil werden mit zunehmendem Wasseranteil geringer. In Abbildung 4-7 ist zu sehen, dass die Proben mit 7,5 und 10 Vol.-% bereits bei 400 °C Rutil mit Kristallitgrößen von 15 nm aufweisen. Die Analyse bei 450 °C zeigt ein Wachstum von 10 nm, bis 500 °C betragen die Kristallitgrößen 39 bzw. 37 nm. Im Bereich von 550 und 600 °C wird das Wachstum schwächer, bei 600 °C betragen die Kristallitgrößen 48 und 46 nm. Bei der Zugabe von 5 Vol.-% wird Rutil mit einer Kristallitgröße von 30 nm bei 450 °C detektiert. Die Kristallite sind im Vergleich zu den beiden Proben mit den höheren Wassergehalten größer, bei 600 °C beträgt die Kristallitgröße 53 nm. Die Zugabe von 0, 1 und 2 Vol.-% H₂O führt bei 500 °C zur Bildung von Rutilkristalliten. Die Kristallitgrößen betragen 52, 48 und 44 nm. Ohne eine zusätzliche Zugabe von Wasser wachsen die Kristallite zunächst auf 57 und bei 600 °C auf 61 nm. Das Kristallitgrößenwachstum der Proben mit 1 und 2 Vol.-% fällt bis 550 °C deutlich stärker aus, die Kristallite sind 56 und 55 nm groß. Die Kristallitgrößen bei 600 °C betragen für beide Proben 59 nm. Im letzten Temperaturschritt fällt das Wachstum geringer aus.

Die Phasenumwandlung und die Kristallitgrößen der Modifikationen werden stark vom Wasseranteil beeinflusst. Mit steigendem Wassergehalt wird die Modifikation Rutil stabilisiert, Rutil wird bei geringeren Temperaturen gebildet. Dies hat wiederum einen starken Einfluss auf das Wachstum der Rutilkristallite, deren Größe sich bei erhöhtem Wasseranteil verringert. Das Wachstum der Kristallite von Anatas wird nur geringfügig beeinflusst. Die Größe der Rutilkristallite steigt mit zunehmenden Wassergehalt. Bei der Betrachtung der Phasenumwandlung fällt auf, dass die Probe mit 1 Vol.-% H₂O einen verzögerten Phasenübergang aufweist. Bei allen

anderen Proben sinkt die Phasenübergangstemperatur mit zunehmendem Wassergehalt im Lösungsmittel.

4.3.2 In situ-XRD-Messungen in der Thermokammer

Um den Phasenübergang von Anatas zu Rutil in Abhängigkeit vom Wassergehalt während der Fällung sichtbar zu machen, wurden in situ-Messungen mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Zunächst wurden drei Proben, bei denen absolutes Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde, hinsichtlich des Einflusses der Vorbehandlung untersucht. Die Proben wurden bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Probe wurde für 48 h bei 100 °C, eine andere für 24 h bei 200 °C vorbehandelt. Die Ergebnisse, die den Phasenübergang von Anatas in Rutil zeigen, sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Die dazugehörigen Diffraktogramme befinden sich im Anhang (Abbildung 11-10 bis 11-15).

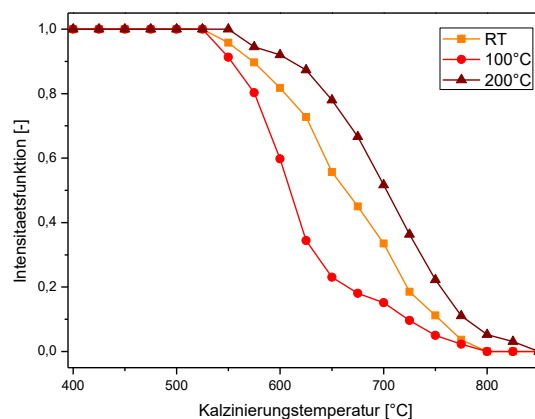


Abbildung 4-10: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen in der Thermokammer

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umwandlung in Rutil aller Proben bei 550 °C beginnt. Die früheste Umwandlung wird zunächst bei einer Vorbehandlung bei 100 °C beobachtet. Im Temperaturbereich von 550 bis 650 °C ist die Zunahme der Modifikation Rutil stark ausgeprägt. Mit weiterem Anstieg der Temperatur verlangsamt sich die Phasenumwandlung jedoch wieder. Die Probe, die bei Raumtemperatur getrocknet wurde, weist ein lineares Wachstumsverhalten auf. Die Phasenumwandlung dieser Probe findet zunächst verzögert statt, bei 775 °C ist das Phasenverhältnis im Vergleich zur Probe, die bei 100 °C behandelt wurde identisch. Die Vorbehandlung bei 200 °C führt zu einem verzögerten Phasenübergang. Für die Proben, die bei RT und 100 °C vorbehandelt wurden, ist der Phasenübergang bei 800 °C abgeschlossen. Die Vorbehandlung bei 200 °C zeigt erst bei 850 °C eine abgeschlossene Phasenumwandlung.

Die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil der Proben, die bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt wurden, sind in Abbildung 4-1 und 4-12 dargestellt.

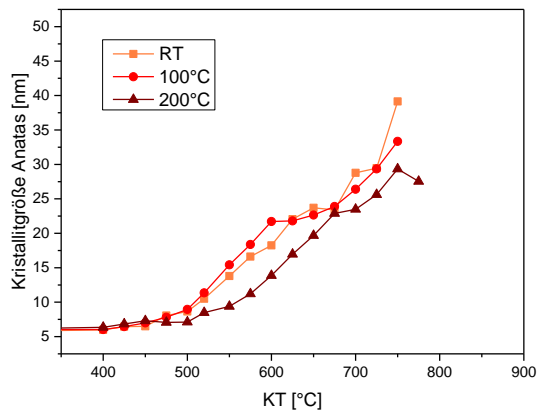


Abbildung 4-11: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung der Proben und der Kalzinierungstemperatur; Ergebnisse aus der Termokammer

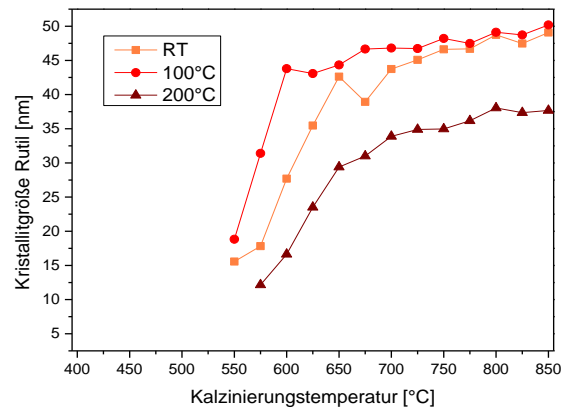


Abbildung 4-12: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung der Proben und der Kalzinierungstemperatur; Ergebnisse aus der Termokammer

Die Proben wurden zunächst bei 30 °C analysiert. Zu diesem Zeitpunkt liegt TiO_2 in Form von Anatas vor. Die Kristallitgrößen betragen für die untersuchten Proben etwa 5 nm, es handelt sich um Proben mit einem hohen amorphen Anteil. Die thermische Vorbehandlung hat somit keinen Einfluss auf die Kristallitgröße zu Beginn des Kalzinierungsvorgangs. Im weiteren Verlauf der Kalzinierung wird sichtbar, dass die Kristallite von Anatas im Bereich von 400 bis 500 °C zunächst nur langsam wachsen. Bei 500 °C zeigt sich, dass eine Vorbehandlung bei 200 °C das Kristallitgrößenwachstum hemmt. Ab dieser Temperatur wachsen die Kristallite deutlich. Anschließend erreichen die drei Proben einen Temperaturbereich, bei dem die Kristallitgrößen relativ gering wachsen. Bei 100 °C Vorbehandlung betrifft das den Bereich von 600 bis 650 °C. Bei einer Vorbehandlung bei 200 °C wird dieses Plateau im Bereich von 675 bis 700 °C erreicht. Die Probe ohne thermische Vorbehandlung zeigt dieses Verhalten zwischen 650 und 675 °C. Anschließend kommt es bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 750 °C wieder zu einem stärkeren Wachstum der Kristallite. Anatas ist zum Teil noch bis 825 °C nachweisbar, allerdings beträgt das A/R-Verhältnis ab 750 °C, für RT und 100 °C, sowie ab 775 °C für die bei 200 °C vorbehandelte Probe weniger als 5/95. Wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, kann für diese Proben kein realistisches Kristallitgrößen berechnet werden. Die Kristallitgrößen von Anatas ändern sich ab 750 °C nicht mehr.

Rutil wird ohne Vorbehandlung und bei der Vorbehandlung bei 100 °C ab einer Temperatur von 550 °C gebildet. Die Bildung von Rutil verzögert sich um 50 °C, wenn die Probe bei 200 °C getrocknet wird. Im weiteren Kalzinierungsverlauf kommt es zu einem starken Wachstum der

Kristallite. Dieser fällt für die Vorbehandlung bei 100 °C am stärksten aus und wird ab einer Temperatur von 600 °C schwächer. Ohne Vorbehandlung wird das Wachstum erst bei 650 °C schwächer. Die Kristallite dieser Probe sind im Vergleich zur Vorbehandlung bei 100 °C um 15 bis 20 nm kleiner. Die Temperaturbereiche dieser Proben korrelieren mit dem schnellen Wachstum der Kristallite von Anatas im selben Temperaturbereich. Im weiteren Verlauf ist ab 700 °C das Wachstum deutlich abgeschwächt. Die Rutilkristallite der beiden Proben (RT und 100 °C VB) besitzen im Bereich von 725 bis 850 °C dieselben Kristallitgrößen. Bei einer Trocknung bei 200 °C ist das verstärkte Kristallitgrößenwachstum bis 700 °C zu beobachten. Es fällt jedoch deutlich geringer aus als bei den anderen beiden Proben. Im weiteren Verlauf wachsen die Kristallite nur noch sehr langsam. Am Ende der Kalzinierung (850 °C) betragen die Kristallitgrößen für die unbehandelte und bei 100 °C vorbehandelte Proben etwa 50 nm. Eine Vorbehandlung bei 200 °C führt zu deutlich geringeren Kristallitgrößen von 38 nm.

Die Vorbehandlung bei Temperaturen von 200 °C beeinflusst die Phasenumwandlung und in deren Folgen die Kristallitgrößen erheblich. Die Modifikation Anatas wird stabilisiert. Bei einer Vorbehandlung bei 200 °C ist der kristalline Anteil der Proben bereits deutlich höher als bei den anderen Proben. Es ist zu vermuten, dass die Energieübertragung im Kristallgitter gehemmt ist, weil die Atome „fester“ an ihren Plätzen gebunden sind, dies führt zur Verzögerung der Umwandlung von Anatas in Rutil.

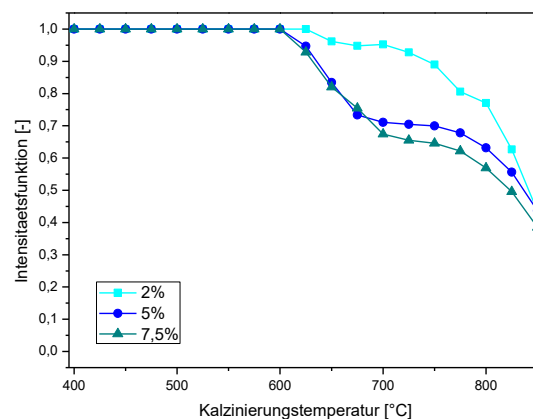


Abbildung 4-13: Phasenverhältnis von Rutil/Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

Die Proben mit zusätzlichem Wassergehalt von 2, 5 und 7,5 Vol.-% wurden mit Hilfe der in situ-XRD-Messung im Bereich von 400 bis 850 °C analysiert. Das Phasenverhältnis von Anatas/Rutil ist für den Anteil von Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur in Abbildung 4-13 dargestellt. Im Bereich von 400 bis 850 °C wurden im Abstand von 25 °C

Pulverdiffraktogramme der Proben erstellt. Die Pulverdiffraktogramme sind im Anhang im dargestellt (Abbildung 11-16 bis 11-21).

Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil aller drei Proben beginnt im Bereich von 600 bis 650 °C. Die Proben mit 5 und 7,5 Vol.-% H₂O weisen bereits bei 625 °C ein Phasenverhältnis von 95/5 auf. Die Probe mit weniger Wasser erreicht dieses Verhältnis erst bei etwa 650 °C. Die Phasenverhältnisse der beiden Proben mit dem größeren Wasseranteil bleiben bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 675 °C vergleichbar. Im Temperaturbereich von 675 bis 750 °C stagniert die Umwandlung von Anatas in Rutil der Probe mit 5 Vol.-% H₂O. Im weiteren Temperaturverlauf nimmt der Anteil von Rutil wieder zu. Dabei ist der Rutil-Anteil der Probe mit 7,5 Vol.-% H₂O größer als bei den restlichen Proben, bei 800 °C beträgt das Phasenverhältnis 44/56. Die Kurven für 5 und 7,5 Vol.-% verlaufen parallel. Bei der Probe mit 2 Vol.-% H₂O kommt es ab 800 °C zu einer beschleunigten Bildung von Rutil. Bei 850 °C besitzt die Probe das gleiche Phasenverhältnis wie die Probe mit 5 Vol.-% H₂O, 49/51.

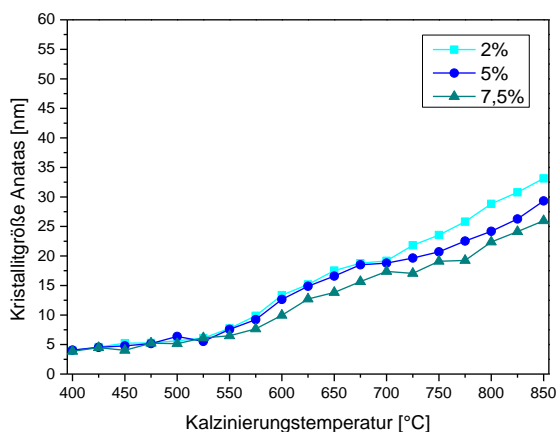


Abbildung 4-14: Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur; Messungen in der Thermokammer

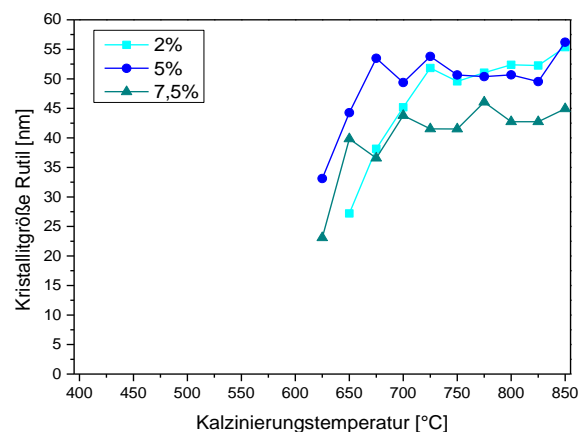


Abbildung 4-15: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur; Messungen in der Thermokammer

Durch die Kalzinierung der Proben kommt es neben der Phasenumwandlung zu einem Wachstum der Kristallite der jeweiligen Modifikationen. Abbildung 4-14 zeigt das Kristallitwachstum von Anatas in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur. Die Kristallitgrößen von Rutil sind in Abbildung 4-15 dargestellt. Die Kristallitgrößen von Anatas werden kaum vom Wassergehalt beeinflusst. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 700 °C kommt es zu minimalen Unterschieden zwischen den Kristallitgrößen. Diese liegen bei circa 5 nm. Die Kristallitgrößen von Anatas der Probe, die mit zusätzlichen 2 Vol.-% Wasser hergestellt wurde, liegen während der gesamten Kalzinierung im Bereich von 5 bis 33 nm. Eine Zugabe von 5

Vol.-% Wasser führt zu Kristallitgrößen im Bereich von 4 bis 29 nm. Eine weitere Erhöhung um 2,5 Vol.-% führt zu Kristallitgrößen im Größenbereich von 4 bis 26 nm. Die Erhöhung der Wassermenge führt also zur Bildung kleinerer Anataskristallite.

Die Kristallitgrößen von Rutil werden stark durch den Wassergehalt bei der Synthese beeinflusst. Ein direkter Vergleich der Proben mit 5 und 7,5 Vol.-% Wasser zeigt, dass eine erhöhte Zugabe von Wasser zur Synthese zu kleineren Rutilkristalliten führt. Die Kristallitgrößen der Probe mit 7,5 Vol.-% liegen im Bereich von 23 bis 45 nm. Die Kristallitgrößen bei der Zugabe von 5 Vol.-% H₂O im Bereich von 33 bis 56 nm. Die Probe mit 2 Vol.-% Wasserzusatz bildet Kristallitgrößen im Bereich von 25 bis 55 nm aus. Alle drei Proben weisen im Bereich von 700 bis 825 °C eine Stagnation des Wachstums der Kristallite auf und anschließend beginnen die Kristallite wieder stärker zu wachsen.

Im Vergleich zu Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 wird hier nochmal bestätigt, dass die Kristallite von Anatas nur geringfügig beeinflusst. Der steigende Wassergehalt führt zu einem Herabsetzen der Phasenübergangstemperatur und zur Bildung kleinerer Rutilkristallite. Die Kristallite der Modifikation Anatas wachsen in der Thermokammer langsamer als bei den Proben, die im Muffelofen kalziniert wurden. Die Phasenumwandlung zu Rutil findet dadurch auch bei höheren Temperaturen statt. Dieses Verhalten ist auf die Art der thermischen Behandlung zurückzuführen. Die jeweiligen Trends sind jedoch einheitlich.

Tabelle 4-1: Kristallitwachstum von Anatas und Rutil sowie die Phasenzusammensetzung der Proben während des Abkühlens in der Thermokammer

<i>Wasserzugabe</i> <i>In Vol.-%</i>	<i>Temperatur</i> <i>in °C</i>	<i>Anatas/Rutil</i> <i>in -</i>	<i>Kristallitgröße</i> <i>Anatas</i> <i>in nm</i>	<i>Kristallitgröße</i> <i>Rutil</i> <i>in nm</i>
2%	850	49/51	33	55
	30	34/66	36	58
5%	850	49/51	29	56
	30	42/58	30	50
7,5%	850	44/56	26	45
	30	37/63	28	45

Nach Erreichen von 850 °C wurden die Proben auf 30 °C abgekühlt und ein weiteres Diffraktogramm aufgenommen. Während des Abkühlens wurde die andauernde Phasenumwandlung sowie ein weiteres Wachstum der Kristallite beobachtet (Tabelle 4-1). Ursache dafür stellt die

im System verbleibende Energie dar, die zur weiteren Phasenumwandlung führt. Die Phasenverhältnisse von Anatas/Rutil zeigen, dass die Probe mit dem geringeren Wasseranteil (2 Vol.-%) nach der Abkühlung den größten Rutilanteil aufweist. Der Anteil erhöht sich von 51 auf 66 %. Bei den anderen beiden Proben erhöht sich Rutil von 51 auf 58 % bzw. von 56 auf 63 %, um jeweils 7 %.

Zusammenfassend zeichnet sich ab, dass die Erhöhung des Wassergehaltes zur Entstehung kleinerer Kristallite der Modifikationen Anatas und Rutil führt. Der Beginn des Phasenübergangs von Anatas zu Rutil findet bei den Proben mit dem höheren Wassergehalt im Bereich von 600 bis 625 °C statt. Im Verlauf der Kalzinierung kommt es ab einer Kalzinierungstemperatur von 700 °C zu einer Stagnation der Phasenumwandlung sowie der Kristallitgröße von Rutil. Die Kristallite der Modifikation Anatas werden von diesem Verhalten nicht beeinflusst.

4.3.3 Ermittlung der Bandlückenenergien

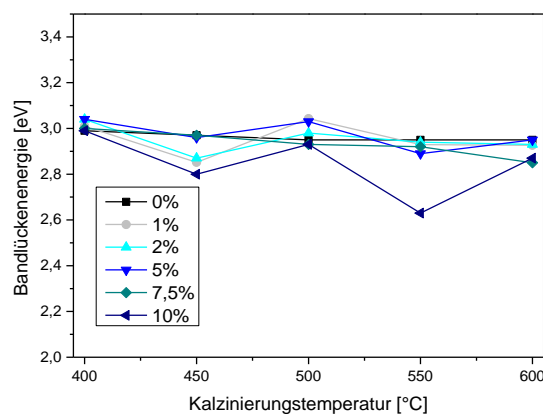


Abbildung 4-16: Bandlückenenergien der TiO₂-Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalzinierungstemperatur

Die Bandlückenenergien der Proben, bei denen der H₂O-Gehalt variiert wurde, wurden für die Temperaturen 400, 450, 500, 550 und 600 °C bestimmt. Die Ermittlung der Bandlücke erfolgte mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion. Die Ergebnisse zeigen, dass es mit steigender Kalzinierungstemperatur und steigendem Rutilgehalt zu einer Verschiebung der Bandlücken in Richtung des sichtbaren Bereiches kommt. Abbildung 4-16 zeigt die Bandlückenenergien in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

Tendenziell betrachtet nehmen die Bandlückenenergien mit zunehmender Kalzinierungstemperatur ab. Die Bandlückenergien der Proben mit 10 Vol.-% H₂O sind im Vergleich zu den übrigen Proben geringer als die der Proben mit weniger Wasser. Bei den 1, 2 und 10 Vol.-%igen

Proben verringert sich zunächst die Bandlückenenergie bei 450 °C und steigt dann bei 500 °C wieder an. Bei der Probe mit 10 Vol.-% H₂O erreicht sie bei 550 °C ihren geringsten Wert, was möglicherweise ein Messfehler ist. Die Phasenübergangstemperatur wird mit erhöhtem Wassergehalt verringert, d.h. die Bildung von Rutil bevorzugt. Da Rutil die geringere Bandlücke besitzt, führt die Erhöhung des Wassergehalts zu erhöhter Menge Rutil und dadurch wird die Bandlückenenergie geringer.

4.3.4 Photokatalytischer Abbau von Methylenblau

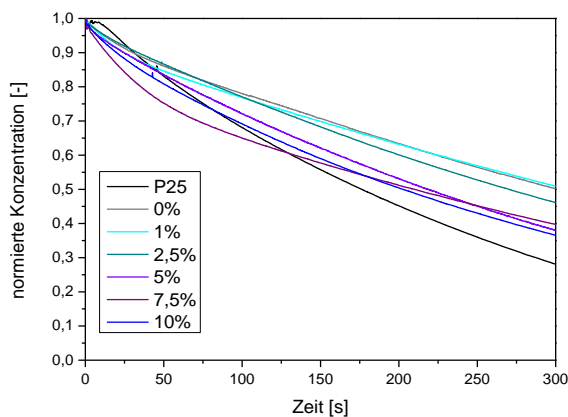


Abbildung 4-17: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau von Proben mit unterschiedlichen H₂O-Gehalten (Vergleich Tabelle 4-2)

Tabelle 4-2: Katalysatoren mit unterschiedlichen Wassergehalten, deren Kalzinierungstemperatur und A/R-Verhältnis

Katalysator/ Wassergehalt [Vol.-%]	Kalzinierungs- temperatur [°C]	A/R-Ver- hältnis [-]
P25	-	87/13
0	520	96/4
1	540	92/8
2,5	506	88/12
5	478	90/10
7,5	450	87/13
10	450	77/23

Für optimale Katalyseergebnisse sollte durch den Kalzinierungsprozess das Phasenverhältnis von P25 (87/13), erreicht werden. Der Katalysator mit absoluten Ethanol wurde bei 520 °C, der mit 1 Vol.-% H₂O bei 540 °C kalziniert. Die A/R-Phasenverhältnisse dieser Proben betragen 96/4 bzw. 92/8. Die Kristallitgrößen von Anatas betragen 25 bzw. 28 nm, die von Rutil 44 bzw. 49 nm. Bei allen weiteren Proben sank die für die Katalyse benötigte Kalzinierungstemperatur mit Erhöhung des Wassergehalts. Die Probe mit 2 Vol.-% Wasser wurde bei 506 °C kalziniert. Ihr Phasenverhältnis beträgt 88/12, die Kristallitgrößen 24 und 44 nm. Für 5 Vol.-% H₂O-Gehalt betrug die Kalzinierungstemperatur 478 °C, was zu einer Phasenzusammensetzung von 90/10 führt, die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil betragen 20 und 27 nm. Die Proben mit 7,5 und 10 Vol.-% H₂O wurden bei 450 °C kalziniert, was Phasenzusammensetzungen von 87/13 bzw. 77/23 ergab. Die Kristallitgrößenabschätzung ergab für beide Proben 15 nm für die Modifikation Anatas und für Rutil 31 bzw. 30 nm. Eine Übersicht zu den verwendeten Katalysatoren ist in Tabelle 4-2 dargestellt.

Die Proben wurden mit Hilfe des Abbaus einer Methylenblau-Lösung ($c_0 = 5 \text{ mg/l}$) photokatalytisch getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Zum Vergleich ist die photokatalytische Aktivität von P25 angegeben.

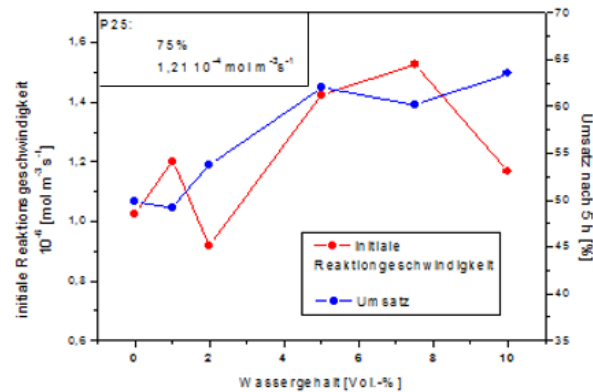


Abbildung 4-18: Initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der TiO_2 -Katalysatoren und deren Umsatz von MB nach 5 h in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Die Proben zeigen eine steigende photokatalytische Aktivität mit zunehmendem Wassergehalt.

Abbildung 4-18 zeigt den Verlauf der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten und des Umsatzes an Methylenblau nach 5 Stunden in Abhängigkeit vom zusätzlichen Wassergehalt. Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von $0,9$ bis $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Mit zunehmendem Wassergehalt kann insgesamt eine steigende Tendenz beobachtet werden. Ausnahmen bilden die Proben mit 2 und 10 Vol.-% H_2O , die Proben besitzen geringere initialen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Umsätze der Proben nach 5 Stunden Bestrahlung, liegen im Bereich von 30 bis 60 %. Insgesamt betrachtet kann von einer Zunahme des Umsatzes mit steigendem Wassergehalt ausgegangen werden. Die Umsätze der Proben mit 5, 7,5 und 10 Vol.-% H_2O betragen 60 bis 62 %, eine weitere Steigerung konnte nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten könnte für eine Limitierung der katalytischen Aktivität sprechen, da die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mehr steigen. Für die Probe mit 10 Vol.-% ist sogar eine relativ starke Abnahme zu verzeichnen, was für eine Desaktivierung des Katalysators spricht.

Im Vergleich dazu erreicht die Referenzprobe P25 nach 5h einen Umsatz von 70 %. P25 besitzt eine geringere initiale Reaktionsgeschwindigkeit. Der Vergleich der Kurvenverläufe im Bereich der ersten 33 min in Abbildung 4-17 zeigt eine längere Aktivierungsphase des Materials.

In diesem Fall lässt sich keine Desaktivierung beobachten, da die Umsätze mit dem Wassergehalt steigen und auch bei den initialen Reaktionsgeschwindigkeiten eine steigende Tendenz beobachtet werden kann, wobei sich diese Werte nur geringfügig voneinander unterscheiden.

4.3.5 Oberflächenbeschaffenheit der pulverförmigen Katalysatoren

Die Abbildung 4-19 bis Abbildung 4-24 zeigen die REM-Aufnahmen der pulverförmigen Katalysatoren, deren katalytische Tests die in Abschnitt 4.3.4 beschrieben werden. Die Wasserzusätze betragen 0, 1, 2, 5, 7,5 und 10 Vol.-%. Bis zu einem Anteil von 5 Vol.-% Wasser sind zum Teil kugelförmige und stäbchenförmige Partikel zu erkennen. Bei einem zusätzlichen Wassergehalt von 0 und 1 Vol.-% sind die Partikel voneinander isoliert. Bei einer zusätzlichen Wassermenge von 2 Vol.-% ist eine Mischung beider Modifikationen zu sehen, eine Zunahme der stäbchenförmigen Partikel ist erkennbar. Bei 5 Vol.-% H₂O sind die Partikel deutlich voneinander getrennt und wirken zudem größer als bei den Proben mit geringeren Wasserzusätzen.

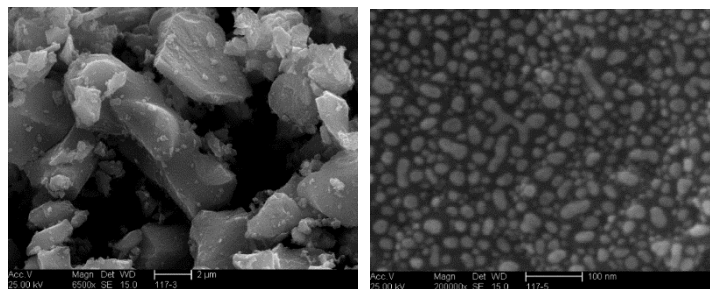


Abbildung 4-19: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO₂-0_520°C; 2 µm und 100 nm

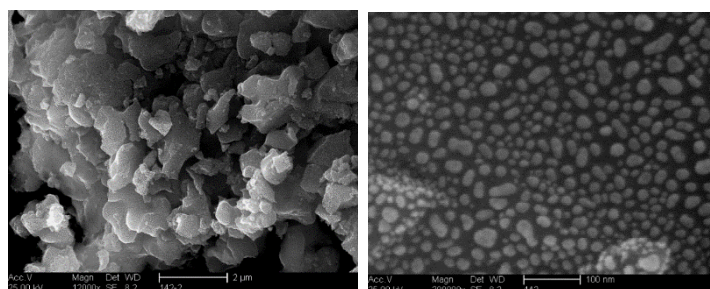


Abbildung 4-20: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO₂-1_540°C; 2 µm und 100 nm

Wird der Wassergehalt weiter auf 7,5 bzw. 10 Vol.-% gesteigert, kommt es zur Agglomeration der Partikel, die sich mit zunehmendem Wassergehalt verstärkt. Zudem werden die Partikel kleiner und sie bilden kompaktere Strukturen. Die Proben mit den hohen Wasseranteilen besitzen nach der Kondensation mehr OH-Gruppen an der Oberfläche, was sich beim Kalzinieren

auf das Kristallitgrößenwachstum auswirkt. Diese Kristallite agglomerieren anstatt zusammenzuwachsen.

Die Zugabe von Wasser verhindert das Zusammenwachsen der Kristallite, es führt stattdessen zu deren Agglomeration. Aus diesem Grund treten bei hohen Wassergehalten die geringeren Größen der Rutilkristallite auf (Abschnitt 4.3.1).

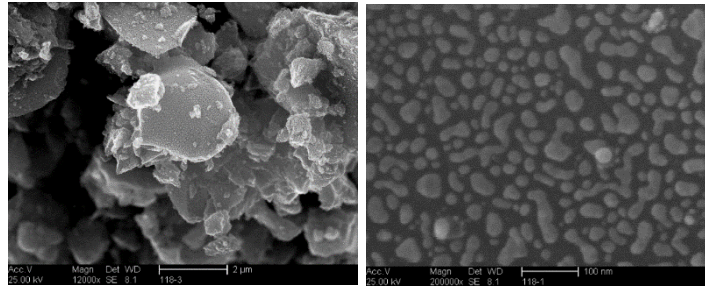


Abbildung 4-21: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO₂-2_506°C; 2 µm und 100 nm

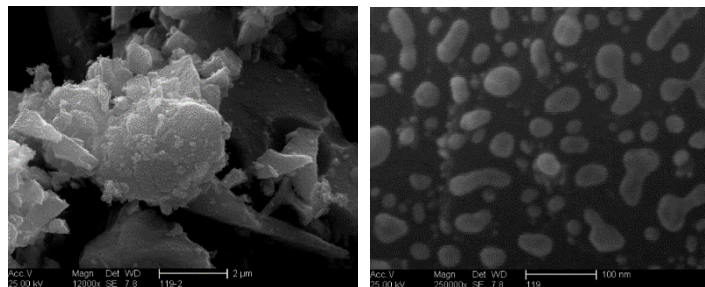


Abbildung 4-22: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO₂-5_478°C; 2 µm und 100 nm

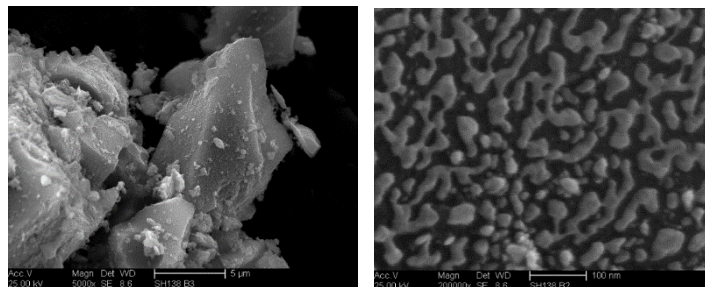


Abbildung 4-23: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO₂-7,5_450°C; 5 µm und 100 nm

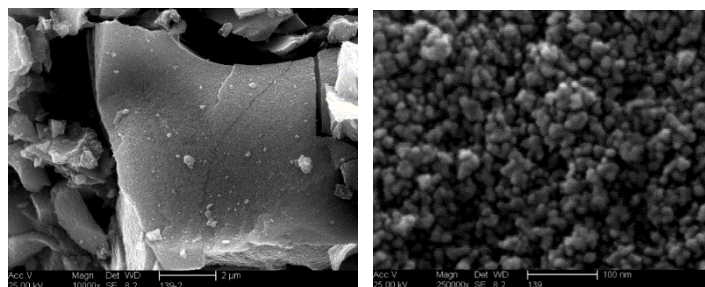


Abbildung 4-24: REM-Aufnahme der Oberfläche des Katalysators TiO₂-10_450°C; 2 µm und 100 nm

4.3.6 Rheologische Untersuchungen des Kristallisationsprozesses

Die rheologischen Untersuchungen zum Alterungsprozess erfolgten für zwei Proben, indem die Viskosität der Sole untersucht wurde. Eine der Proben wurde mit absolutem Ethanol synthetisiert und bei der anderen wurden 10 Vol.-% Wasser zum Lösungsmittel hinzugegeben. Die Messung der Viskosität der beiden Proben erfolgte täglich über einen Zeitraum von 9 Tagen. Um ein zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern, wurden die Bechergläser (V = 100 ml) mit Uhrgläsern abgedeckt.

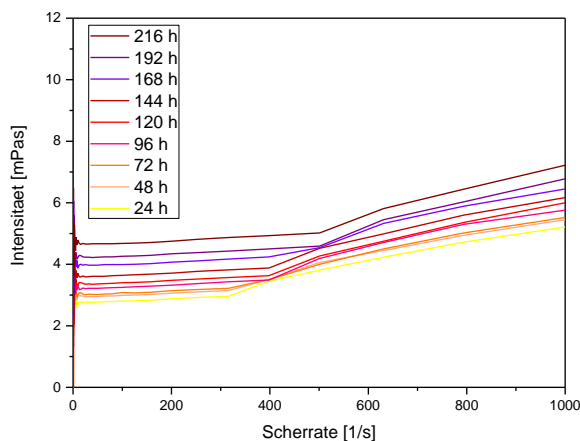


Abbildung 4-25: Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate der Proben mit 0 Vol.% H₂O nach verschiedenen Alterungszeiten

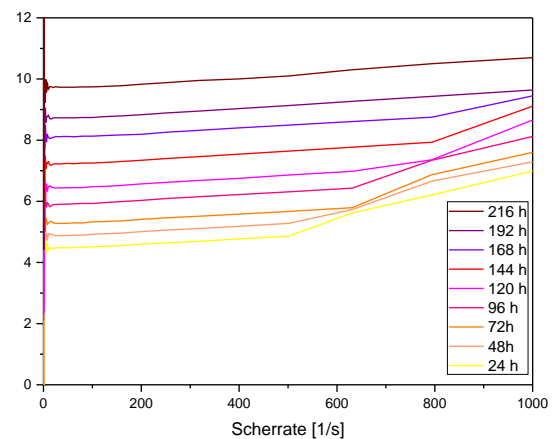


Abbildung 4-26: Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate von Proben mit 10 Vol.% H₂O nach verschiedenen Alterungszeiten

Die Proben zeigen ein dilatantes Verhalten, welches sich bei Scherraten von 400 bis 600 s⁻¹ deutlich verstärkt. Das scherverdickende Verhalten ist bei der Probe, die mit absolutem Ethanol synthetisiert wurde, stärker ausgeprägt. Mit zunehmender Alterung wird dieser Effekt geringer. Die Viskosität der Probe ohne Wasserzusatz (Abbildung 4-25) im Lösungsmittel ist deutlich geringer als die der Probe mit 10 Vol.-% Wasser (Abbildung 4-26). Die Betrachtung der Viskositätsverläufe in Abhängigkeit von der Alterung und der Scherrate zeigt, dass:

- bei den wasserfreien Proben der Viskositätsverlauf bis zu einer Scherrate von ca. 300 s⁻¹ relativ konstant bleibt, ab diesem Wert steigt die Viskosität deutlicher an.
- bei der wasserhaltigen Probe dieser Effekt erst ab einer Scherrate von 500 s⁻¹ auftritt
- mit zunehmender Alterung der Proben wird dieses Verhalten schwächer. Nach 24 Stunden liegen die Viskositäten, bei Scherraten zwischen 0 und 200 s⁻¹, bei ca. 2,8 mPas. Die Viskosität für die Probe mit H₂O beträgt zu diesem Zeitpunkt bereits 4,8 mPas.

Ein Vergleich der beiden Diagramme zeigt, dass die Viskosität der Proben mit dem Wassergehalt deutlich schneller steigt und nach 9 Tagen einen Wert um 10 mPas annimmt. Dagegen

weist die wasserfreie Probe zu diesem Zeitpunkt einen Wert von circa 5 mPas auf. Die wasserhaltige Probe war nach 10 Tagen eingetrocknet und konnte nicht mehr rheologisch untersucht werden. Die wasserfreie Probe konnte noch nach 14 und 16 Tagen vermessen werden, die Ergebnisse sind in Abbildung 4-27 dargestellt.

Während des Versuches konnte beobachtet werden, dass die Probe mit 10 Vol.-% H₂O deutlich schneller trocknete. Zudem wurde beobachtet, dass die Lösung mit dem erhöhten Wasseranteil bereits nach der Synthese milchig trüb war. Die Probe ohne zusätzliches Wasser blieb bis zum Ende klar. Als mögliche Ursache wird das unterschiedliche Hydrolyseverhalten gesehen. Mit 10 Vol.-% H₂O findet eine vollständige Hydrolyse von TIPOT statt, wobei TiO₂ ausfällt, was die Trübung der Probe erklärt. Wird kein Wasser zusätzlich in das Lösungsmittel gegeben, findet eine partielle Hydrolyse statt. Die Säure dient in dem Fall als Stabilisator. Die Oberflächenladung wird positiv, es kommt zur Abstoßung der Partikel und dadurch erscheint die Lösung klar. Insgesamt lässt sich die Viskosität der wasserfreien Proben stärker steigern als die der wasserhaltigen.

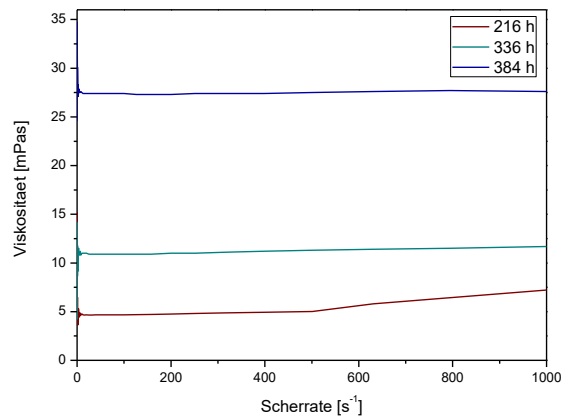


Abbildung 4-27: Rheologische Untersuchungen der wasserfreien Probe nach 9, 14 und 16 Tagen in Abhängigkeit der Scherrate

4.3.7 Untersuchung des Partikelgrößenwachstums

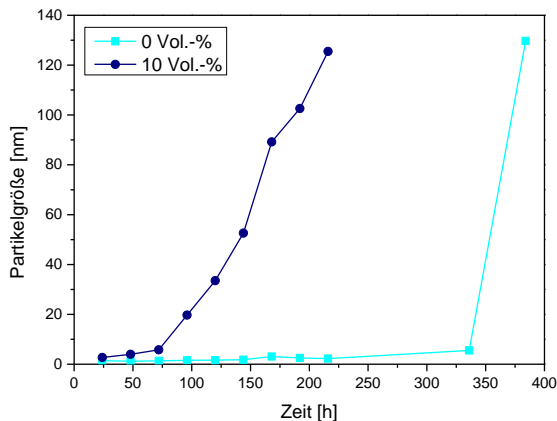


Abbildung 4-28: Partikelwachstum berechnet aus Intensitätsverteilung bei 0 und 10 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel

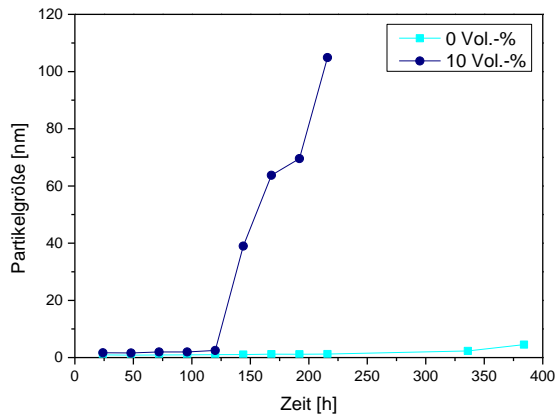


Abbildung 4-29: Partikelwachstum berechnet aus Volumenverteilung bei 0 und 10 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel

Während der Gelierung wurde das Partikelgrößenwachstum von den Solen mit 10 Vol.-% H₂O und ohne H₂O, untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-28 und Abbildung 4-29 dargestellt. Die Abbildungen zeigen die durchschnittlichen Partikelgrößen berechnet auf Basis der Intensitäts- und Volumenverteilung. Die Partikelgrößen der Probe mit 10 Vol.-% steigen in einem Zeitraum von etwa 210 h (9 Tagen) sehr schnell an. Die Partikel des Sol-Gel-Ansatzes ohne zusätzliches Wasser im Lösungsmittel wachsen deutlich später und stark verlangsamt. Nach 9 Tagen konnte die Probe mit 10 Vol.-% H₂O nicht mehr vermessen werden, da das System nicht mehr flüssig war.

Aus der Entwicklung der Partikelgrößen kann geschlussfolgert werden, dass es in Abhängigkeit von der Wassermenge zu unterschiedlichen Vernetzungsprozessen kommt. 10 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel führen dazu, dass TIPOT bereits vor der Zugabe des Säure-Wasser-Gemisches reagiert. Die zugegebene Wassermenge führt dazu, dass eine vollständige Hydrolyse (Abbildung 2-12) stattfindet. Die Kondensation folgt dem in Abbildung 2-16 dargestellten Mechanismus und die benötigte Energiemenge wird deutlich geringer. Dadurch werden zu einem früheren Zeitpunkt größere Partikel gebildet.

4.3.8 Zusammenfassung zum Einfluss der Wasservariationen

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass mit zunehmendem Wassergehalt die Phasenumwandlungstemperatur deutlich verringert werden konnte. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Wird kein zusätzliches Wasser zur Synthese dazugegeben, findet die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil bei einer Kalzinierungstemperatur von ca. 500 °C

statt. Die Erhöhung der Zugabe auf 10 Vol.-% senkt die Übergangstemperatur auf unter 400 °C herab. Die Kristallitgrößen von Anatas sind unabhängig vom Wassergehalt, die von Rutil verringern sich. Dies führt wiederum zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität der Proben.

Die Ergebnisse der photokatalytischen Untersuchungen sowie die Auswertung des Phasenbestands, der Kristallitgrößen und der Bandlückenenergien ergeben, dass die größte photokatalytische Aktivität bei den Proben mit einem Zusatz von 10 Vol.-% Wasser erreicht wurde. Ab einem Wassergehalt von 5 Vol.-% kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Kristallitgrößen von Rutil. Die Proben mit 7,5 und 10 Vol.-% besitzen gleiche Kristallitgrößen, unterscheiden sich aber in der Phasenzusammensetzung und der photokatalytischen Aktivität.

In Tabelle 4-3 sind die für die Katalyse wichtigen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Wassergehalt aufgelistet.

Tabelle 4-3: Übersicht der wichtigsten Parameter der pulverförmigen Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Wasserzusatz in Vol.%	0	1	2	5	7,5	10
Beginn der Phasenumwandlung in °C	500	500	450-500	400-450	400	400
*T Katalyse in °C	520	540	506	478	450	450
d_{KA} Katalyse in nm	25	29	24	20	15	15
d_{KR} Katalyse in nm	44	49	44	27	31	30
Umsatz in %	49,9	49,1	53,7	62,0	60,2	63,5
Halbwertszeit in min	300	-	270	-	210	203
Initiale Reaktionsgeschwindigkeit in 10⁻⁶ mol m⁻³ s⁻¹	1,03	1,16	0,86	1,42	1,51	1,13

* Die Bezeichnung „T Katalyse“ entspricht der Kalzinierungstemperatur des für die Testung verwendeten Katalysators

Die Analyse der XRD-Daten zeigt, dass die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abläuft. Zu Beginn ist die Umwandlungsgeschwindigkeit verringert, sie steigt im weiteren Verlauf an und zeigt bis zu einem Phasenverhältnis von 10/90 eine konstante Geschwindigkeit. Die Umwandlung der restlichen 10 % Anatas läuft wiederum deutlich langsamer ab.

Zusammenfassend ergaben die Untersuchungen zur Erhöhung der Wassermenge:

- ein schnelleres Partikelwachstum im Sol
- keine Änderung der Kristallitgrößen von Anatas
- eine Verringerung der Phasenübergangstemperatur
- kleinere Rutilpartikel aufgrund von zunehmender Agglomeration
- eine größere photokatalytische Aktivität aufgrund größerer Oberflächen und zunehmender Anzahl der OH-Gruppen

Mit zunehmendem Wassergehalt sinkt die Kristallinität der Proben. Eine geringe Kristallinität bedeutet, dass die Atome auf ihren Gitterplätzen stärker schwingen können, wodurch die Übertragung der zur Umwandlung benötigten Energie beschleunigter und ungehinderter ablaufen kann. Dies ermöglicht nach Vargas et al. [108] eine höhere atomare Mobilität, wodurch der Phasenübergang von Anatas zu Rutil beschleunigt wird. Bei der Untersuchung des Einflusses der thermischen Vorbehandlung hat sich der gegenteilige Effekt gezeigt. Eine Vorbehandlung bei 200 °C erhöht die Kristallinität und führt zu einer Erhöhung der Phasenumwandlungstemperatur sowie zu kleineren Kristallitgrößen.

Der Zusammenhang zwischen Kristallinität, Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße hängt stark von den ablaufenden Reaktionen ab. Der Wassergehalt während der Synthese entscheidet, ob es zu einer partiellen oder vollständigen Hydrolyse kommt. Im weiteren Verlauf kommt es zur Kondensation, abhängig vom Produkt der vorangegangenen Hydrolyse kommt es zu unterschiedlichen Vernetzungen zwischen den Ti-Atomen. Bei der Zugabe von 0, 1 und 2 Vol.-% H₂O entstehen folgende Wasser/TIPOT-Verhältnisse: 2,85, 3,38, und 3,92. Bei diesen Proben findet eine partielle Hydrolyse statt. Mindestens zwei OR-Gruppen werden durch OH substituiert (Abbildung 2-15) und je größer der Anteil der OH-Gruppen desto ausgeprägter ist die Vernetzung der Ti-Atome bei der Kondensation. Es entstehen 3D-Netzwerke, deren Verzweigung mit zunehmendem Wassergehalt steigt, dadurch muss mehr Energie für die Phasenumwandlung aufgebracht werden. Ab einem Verhältnis von 4 kommt es zur vollständigen Hydrolyse. Bei 2 Vol.-% H₂O wird dieser Werte fast erreicht. In diesem Fall wird die Hydrolyse zum Teil partiell und zum Teil vollständig sein, was den früheren Phasenübergang im Vergleich zu den anderen beiden Proben erklärt.

Das beschleunigte Partikelwachstum durch eine Erhöhung des Wassergehalts äußert sich in der Erhöhung der Viskosität. Die Partikel verlieren an Mobilität, was die Kristallitgröße von Anatas limitiert. Die maximal erreichte Kristallitgröße beträgt 40 nm. Zusätzlich kommt es zu einer Anreicherung der OH-Gruppen auf den Anatas-Partikeln, diese erleichtern die Kondensationen,

wodurch es zur Herabsenkung der Phasenübergangstemperatur kommt und was zur Bildung von kleineren Kristalliten der Modifikation Rutil führt.

4.4 Variation des Säuregehalts

Der Einfluss der Säuremenge wurde für drei verschiedene Konzentrationen von HNO_3 untersucht. Es wurden die molaren $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnisse 1/2, 1/1 und 2/1 eingestellt. Die Proben wurden in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur röntgendiffraktometrisch und hinsichtlich ihrer Bandkantenenergie untersucht. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgte die katalytische Testung der Proben, indem bei den Katalysatoren die Einstellung des Phasenverhältnisses von P25 (87/13) erfolgte. Neben der photokatalytischen Testung erfolgte die Aufnahme von REM-Bildern der Katalysatoren.

4.4.1 Phasenbestand und Abschätzung der Kristallitgrößen

Das Phasenverhältnis von Anatas zu Rutil wird in Abbildung 4-30 dargestellt, indem der Anteil von Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur aufgetragen ist.

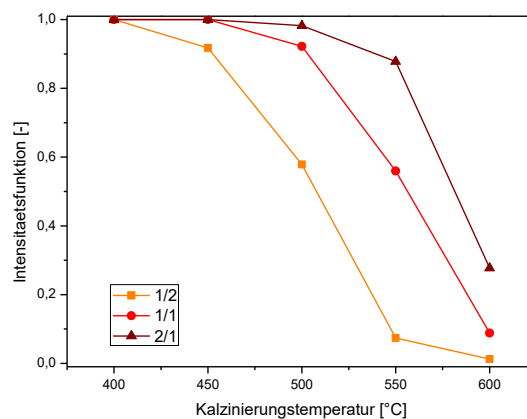


Abbildung 4-30: Intensitätsfunktion der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit vom $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis (1/2, 1/1, 2/1) und der Kalzinierungstemperatur

Die Ergebnisse zeigen, dass die Phasenumwandlung bei einem $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis von 1/2 im Bereich von 400 bis 450 °C beginnt. Bei einem Verhältnis von 1/1 und 2/1 liegt die Übergangstemperatur zwischen 450 und 500 °C, wobei erstere Probe bei 500 °C bereits ein A/R-Verhältnis von 94/6 besitzt. Bei dem höheren Säure/TIPOT-Verhältnis beträgt das Verhältnis 99/1. Dies deutet darauf hin, dass der Phasenübergang der Probe mit dem $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis von 1/1 bei ca. 450 °C beginnt. Zwischen den Phasenübergängen der drei Proben besteht ein Temperaturunterschied von ca. 100 °C. Hat die Phasenumwandlung stattgefunden,

folgt in dem anschließenden Temperaturbereich von 50 K eine geringe Zunahme des Rutilanteils. Im weiteren Verlauf kommt es zu einer deutlicheren Zunahme. Zwischen 550 und 600 °C fällt die Zunahme des Anteils von Rutil, bei der Probe mit dem Verhältnis 1/2, geringer aus.

Die Kristallitgrößenabschätzungen der Modifikationen Anatas und Rutil sind in Abbildung 4-31 und 4-32 dargestellt. Die Abbildungen zeigen die Abhängigkeit der Kristallitgrößen vom Säureverhältnis und der Kalzinierungstemperatur. Die Kristallitgrößen von Anatas werden nicht vom Säuregehalt beeinflusst, sie steigen mit zunehmender Temperatur von 5 bis ca. 38 nm im Temperaturbereich von 300 bis 600 °C. Bei 600 °C zeigt die Probe TiO₂-S1/2 noch einen geringen Anteil an Anatas. Dieser ist jedoch so gering, dass eine realistische Abschätzung der Kristallitgröße nicht erfolgte (Kapitel 3.5.1). Es ist davon auszugehen, dass die Säurekonzentration keinen Einfluss auf die Kristallitgrößen von Anatas besitzt.

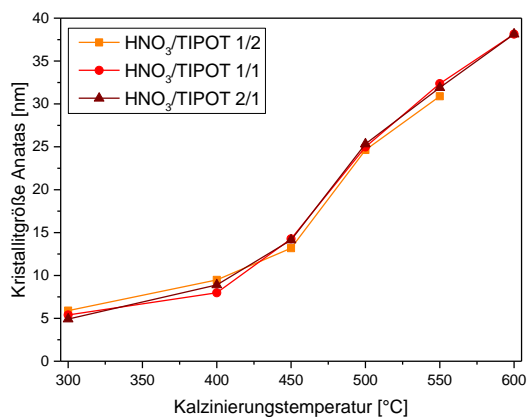


Abbildung 4-31: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit vom HNO₃/TIPOT-Verhältnis (1/2, 1/1, 2/1) und der Kalzinierungstemperatur

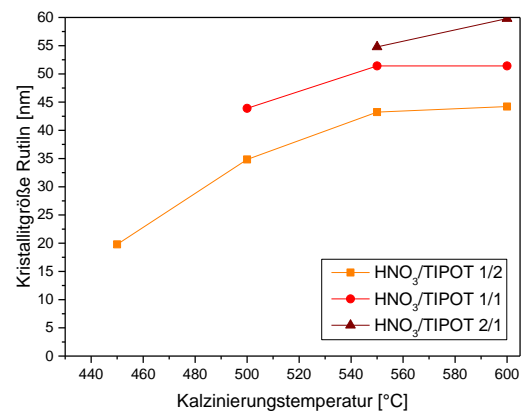


Abbildung 4-32: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit vom HNO₃/TIPOT-Verhältnis (1/2, 1/1, 2/1) und der Kalzinierungstemperatur

Beim Kristallitwachstum von Rutil werden Unterschiede deutlicher sichtbar. Bei der Probe TiO₂-S1/2 beginnt das Rutilwachstum bereits bei geringeren Temperaturen. Ein Vergleich des Wachstums der drei verschiedenen Proben zeigt, dass die Rutilkristallite mit steigendem Säureanteil wachsen. Je höher die Temperatur ist, bei der die Phasenumwandlung beginnt, desto größer werden die Kristallite von Rutil. Die Kristallitgröße von Rutil wächst mit steigendem Anteil von HNO₃. Bei 600 °C beträgt die Kristallitgröße 44,2 nm für ein HNO₃/TIPOT-Verhältnis von 1/2. Beim Verhältnis 1/1 beträgt sie 51 nm und bei TiO₂-S2/1 60 nm. Da Rutil aus Anatas entsteht sind die Kristallitgrößen bei niedrigeren Umwandlungstemperaturen geringer als bei hohen, daraus folgen die geringeren Größen der Rutilkristallite. Im Vergleich zu den Variationen des Wassergehaltes wird auch hier deutlich, dass die Säuremenge die Kristallitgrößen von Anatas nicht beeinflusst. Mit steigender Temperatur für die Phasenumwandlung steigen die Kristallitgrößen des Rutils.

Die Kristallitgröße der Probe $\text{TiO}_2\text{-S2/1}_{500^\circ\text{C}}$ wurde nicht berechnet, da das Phasenverhältnis (A/R) beträgt 99/1. Die geringe Intensität der Modifikation Rutil führt in diesem Fall zu der ungenauen Bestimmung der Kristallitgröße.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Steigerung der Säure-Konzentration die Phasenübergangstemperatur erhöht. Bei einem Säure/TIPOT-Verhältnis von 2/1 findet die Phasenumwandlung bei 500°C statt. Der Übergang bei einem HNO_3 /TIPOT-Verhältnis von 1/2 und 1/1 findet bei deutlich geringeren Temperaturen zwischen 400 und 450°C bzw. 450 und 500°C statt.

Durch die Steigerung der zugegebenen Säuremengen kommt es gleichzeitig zu einer Erhöhung des Wassergehalts. Theoretisch führt die Erhöhung der Wassermenge zu einer verstärkten Bildung der Modifikation Rutil. Bei der Säurevariation wird Gegenteiliges beobachtet. Die Modifikation Rutil wird vermehrt bei verringerter Menge HNO_3 und damit auch weniger H_2O gebildet. Der Zugabezeitpunkt könnte in diesem Fall die Ursache für den Phasenübergang bei geringeren Temperaturen sein. Die Säure bzw. das Wasser wird in diesem Fall in das zweite Becherglas, welches mit absolutem Ethanol gefüllt war, gegeben, wobei die Beobachtungen die bei der Wasservariation gemacht wurden, bei der Zugabe zum Lösungsmittel erfolgten. Andererseits sind die Wassermengen deutlich geringer als im vorherigen Abschnitt, sodass bei allen drei Synthesen eine partielle Hydrolyse erfolgte. Da die stöchiometrischen Verhältnisse von H_2O /TIPOT (R_w) 1,02, 1,55 und 2,85 betragen, erfolgte die Vernetzung auf zwei unterschiedlichen Wegen. Mit steigendem R_w kommt es häufiger zu Quervernetzungen, was die Bildung von Rutil verhindert.

4.4.2 Bestimmung der Bandlückenenergien

Die Bandlückenenergien für die Variation des Säure/TIPOT-Verhältnisses sind in Abbildung 4-33 dargestellt. Die Werte der Energien liegen im Bereich von 2,9 bis 3,1 eV. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Bandlückenenergie mit steigendem Säuregehalt zunimmt. Insgesamt betrachtet ist eine Abnahme der Bandlückenenergien mit zunehmender Kalzinierungstemperatur und damit auch mit zunehmendem Rutilgehalt zu beobachten. Dies liegt am Unterschied der Bandkantenenergien der beiden Modifikationen.

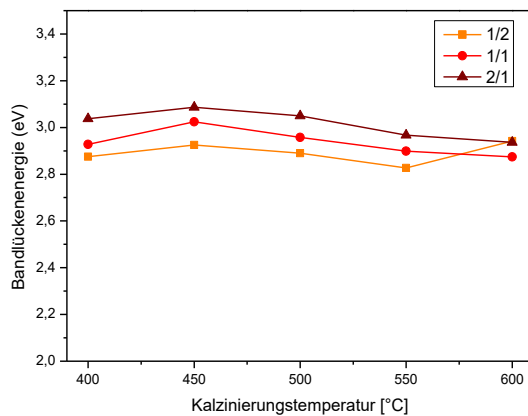


Abbildung 4-33: Bandlückenenergie bei $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnissen von 1/2 ($\text{TiO}_2\text{-S1/2}$), 1/1 ($\text{TiO}_2\text{-S1/1}$) und 2/1 ($\text{TiO}_2\text{-S2/1}$) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

Tabelle 4-4: Katalysatoren mit unterschiedlichen $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnissen, deren Kalzinierungstemperatur und A/R-Verhältnis

$\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis	Kalzinierungstemperatur [°C]	A/R-Verhältnis [-]
P25	-	87/13
1/2	461	92/8
1/1	510	90/10
2/1	550	92/8

Die Zunahme der Bandlückenenergie mit steigendem Säuregehalt könnte mit der Phasenzusammensetzung zusammenhängen. Da die Phasenumwandlung bei einem Säure/TIPOT-Verhältnis von 1/2 bereits zwischen 400 und 450 °C beginnt, besitzt diese Probe während der gesamten Kalzinierung folglich aufgrund des erhöhten Rutilanteils eine geringere Bandlückenenergie als die übrigen Proben. Zudem steigt der Wasseranteil aufgrund der zusätzlichen Säure. Insgesamt steigt die Bandlückenenergie mit zunehmendem Säuregehalt.

4.4.3 Ermittlung der photokatalytischen Aktivität und Charakterisierung der Katalysatoren

Für die Katalysatorpräparation wurde die Kalzinierungstemperatur so gewählt, dass das Anatas/Rutil-Verhältnis von P25 (87/13) erreicht wurde. Für die Probe $\text{TiO}_2\text{-S1/2}$ fand die Kalzinierung bei 460 °C, für $\text{TiO}_2\text{-S1/1}$ bei 510 °C und für $\text{TiO}_2\text{-S2/1}$ bei 550 °C statt.

Die Zusammensetzung des Katalysators, der mit einem $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis von 1/2 hergestellt wurde, beträgt nach der Kalzinierung bei 460°C 92/8. Die Kristallitgrößen betragen 16 und 22 nm. Die Probe $\text{TiO}_2\text{-S1/1}$ _510°C besitzt ein A/R-Phasenverhältnis von 90/10. Die Kristallitgrößen betragen 25 und 43 nm. Bei einem Säure/TIPOT-Verhältnis von 2/1 entsteht nach einer Kalzinierung bei 550 °C ein Phasenverhältnis von 92/8 mit Kristallitgrößen von 31 und 55 nm. Aufgrund der unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen der drei Katalysatoren entstehen unterschiedliche Kristallitgrößen, die mit steigendem Säuregehalt wachsen. Eine Übersicht zu den Katalysatoren und deren Eigenschaften ist in Tabelle 4-5 zu finden.

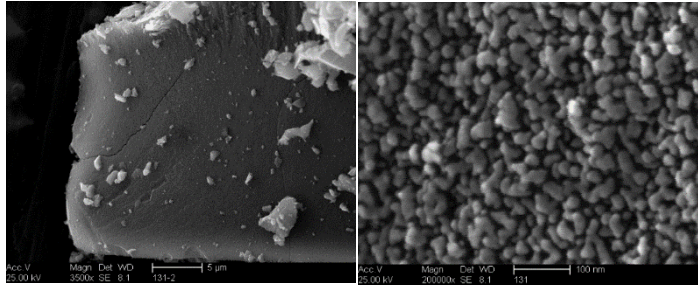


Abbildung 4-34: REM-Aufnahme der Oberflächenbeschaffenheit der Probe TiO₂-S1/2_460 °C bei einem Maßstab von 5 µm (links) bzw. 100 nm (rechts)

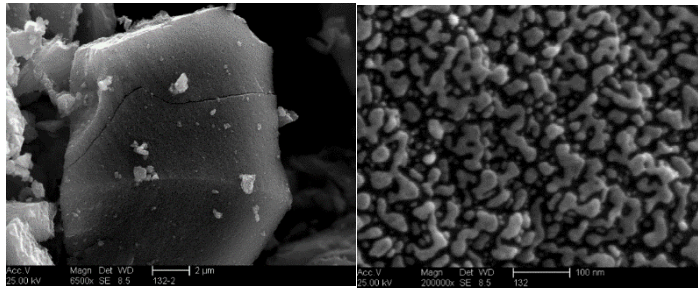


Abbildung 4-35: REM-Aufnahme der Oberflächenbeschaffenheit der Probe TiO₂-S1/1-510 °C bei einem Maßstab von 5 µm (links) bzw. 100 nm (rechts)

Die Oberflächen der Katalysatoren wurden mittels REM analysiert. Abbildung 4-34 zeigt die Oberfläche des Katalysators der Probe TiO₂-S1/2 und Abbildung 4-35 die Oberfläche des Katalysators TiO₂-S1/1. Die Oberfläche des Katalysators mit einem HNO₃/TIPOT-Verhältnis von 2/1 ist in Abbildung 4-19 zu sehen.

Die Struktur der Katalysatoren wird mit zunehmendem Säureanteil weniger kompakt, die Partikel nehmen größere Abstände zueinander ein. Dies zeigt auch der Vergleich der beiden Abbildungen mit der Abbildung 4-19. Durch die zunehmende Entfernung der Partikel voneinander erfolgt eine Vergrößerung der Oberfläche der Katalysatoren, was wiederum eine gesteigerte katalytische Aktivität erklären könnte. Die größeren Abstände der Partikel lassen sich durch die Veränderung der Oberflächenladungen erklären. Aufgrund der vermehrten Säurezugabe kommt es zu einer Abstoßung und infolge dessen erhöht sich die Oberflächenladung und damit der Abstand der Partikel.

Die Bandlückenenergien der Katalysatoren sind in Abbildung 4-36 dargestellt. Die Probe TiO₂-S2/1_550°C besitzt mit 2,84 eV die geringste Bandlückenenergie der drei untersuchten Katalysatoren. Die Werte für die Katalysatoren TiO₂-S1/2 und -S1/1 sind nahezu identisch, sie betragen 2,94 und 2,93 eV.

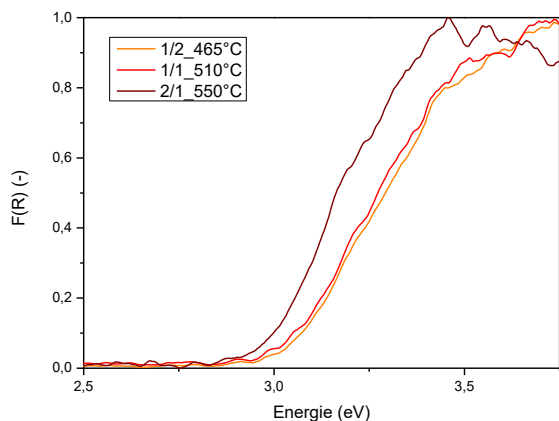


Abbildung 4-36: Bandlücken der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Säuregehalt und der entsprechenden Kalzinierungstemperatur

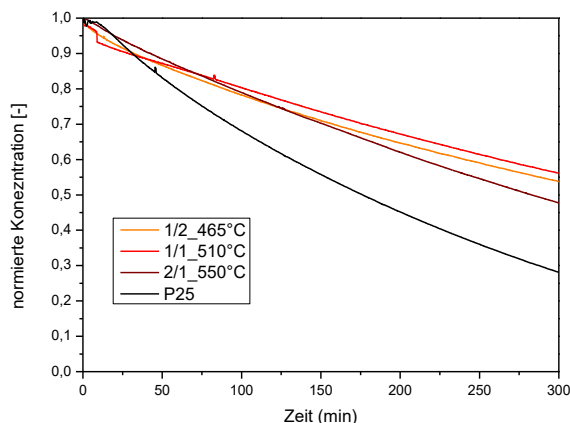


Abbildung 4-37: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau in Abhängigkeit vom Säuregehalt und der entsprechenden Kalzinierungstemperatur

Zum Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten der Proben ist der Abbau von Methylenblau ($c_0 = 5 \text{ mg/l}$) an den unterschiedlichen Proben in Abbildung 4-37 dargestellt. Mit steigendem Säuregehalt nimmt die photokatalytische Aktivität zu. Der Katalysator mit einem $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis von 2/1 zeigt nach 5 Stunden Bestrahlung noch einen Umsatz von ca. 53 %, die übrigen Katalysatoren erreichen weniger als 50 %. Die Reaktionsgeschwindigkeiten zu Beginn der Reaktion zeigen eine stetige Zunahme mit steigendem Säureanteil. Der Umsatz von Methylenblau nach 5 Stunden und die initialen Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Säuregehalt sind in Abbildung 4-38 dargestellt. Zunächst kommt es bei einer Erhöhung des Säuregehalts von 1/2 auf 1/1 zu einer leichten Verringerung der initialen Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Erhöhung des Säureanteils auf 1/1 steigt die initiale Reaktionsgeschwindigkeit deutlich an. Das gleiche Verhalten wird für den Umsatz von Methylenblau nach 5 Stunden beobachtet. Die Ergebnisse zeigen keinen Hinweis auf eine Limitierung der Abbaureaktion durch entstehende Nebenprodukte.

Die photokatalytische Aktivität lässt sich durch die Variation des Säuregehalts steigern. Die Probe $\text{TiO}_2\text{-S2/1}_{550^\circ\text{C}}$ erreicht den größten Umsatz der drei untersuchten Proben. Eine direkte Korrelation zum Phasenverhältnis konnte nicht festgestellt werden. Die Phasenverhältnisse liegen im Bereich von 92/8 bis 90/10. Die photokatalytische Aktivität ist von der Struktur der Katalysatoren abhängig.

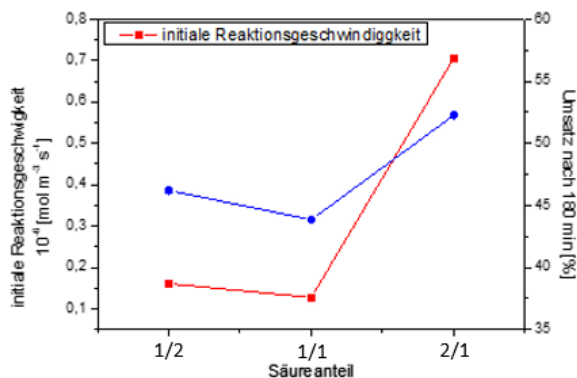


Abbildung 4-38: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz von Methylenblau in Abhängigkeit vom Säuregehalt während der Synthese

4.4.4 Auswertung und Zusammenfassung

In Tabelle 4-5 sind die wichtigsten Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Variation des Säure/TIPOT-Verhältnisses aus Abschnitt 4.4 dargestellt. Mit steigendem Säuregehalt nimmt die Temperatur, bei der die Umwandlung von Anatas in Rutil stattfindet zu (um bis zu ca. 100 °C). Die Kristallitgrößen von Anatas werden nur von der Kalzinierungstemperatur beeinflusst und sind unabhängig von der Säurekonzentration. Die Größen der Rutilkristallite zeigen eine starke Abhängigkeit vom Säuregehalt, dessen Erhöhung zum starken Wachstum der Rutilkristallite führt. Ebenso steigen Bandlückenenergien mit zunehmender Säurekonzentration.

Tabelle 4-5: Eigenschaften der Katalysatoren in Abhängigkeit der HNO₃/TIPOT-Verhältnisse

<i>HNO₃/TIPOT</i>	<i>1/2</i>	<i>1/1</i>	<i>2/1</i>	<i>P25</i>
Beginn der Phasenumwandlung in °C	400-450	450-500	500	k.A.
*T Katalyse in °C	461	510	550	k.A.
Phasenzusammensetzung	92/8	90/10	92/8	88/12
d_{KA} Katalyse in nm	16	25	32	21
d_{KR} Katalyse in nm	22	43	55	31
Bandlückenenergie in eV	2,94	2,93	2,84	
Umsatz in %	46	44	53	75
Halbwertzeit in min	-	-	283	
initiale Reaktionsgeschwindigkeit in 10⁻⁶ mol m⁻³ s⁻¹	0,16	0,13	0,71	121

* Die Bezeichnung „T Katalyse“ entspricht der Kalzinierungstemperatur des für die Testung verwendeten Katalysators

Die unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten der Proben sind unabhängig von ihrer Phasenzusammensetzung, welche für alle Proben annähernd identisch ist. Die Katalysatoren unterscheiden sich also nur durch ihre Partikel- bzw. Kristallitgrößen und der Kristallinität. Die Kristallitgrößen steigen mit der Kalzinierungstemperatur und für die Modifikation Rutil mit dem Säuregehalt, sodass bei einem $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis von 2/1 die höchste Kalzinierungstemperatur verwendet wurde, was durch das starke Wachstum der Kristallitgrößen gekennzeichnet ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bandlückenenergie des Katalysators $\text{TiO}_2\text{-S-2/1}$ (Tabelle 4-5) nicht zu den bestimmten Energien in 4.4.2 passt. Dieses widersprüchliche Verhalten ist auf die Kalzinierung der Proben zurückzuführen. Die Kalzinierungen im Bereich von 400 bis 600 °C wurden mit dem gleichen Probenmaterial durchgeführt. Die Kalzinierung der Katalysatoren erfolgte ausgehen von einer Vorstufe von 400 °C auf die im Vorfeld als optimal bestimmten Temperaturen. Der Vergleich der Kristallitgrößen der Katalysatoren mit den im Vorfeld ermittelten Verläufen zeigt keine Unterschiede. Das Kristallitgrößenwachstum wird folglich nicht von den zusätzlichen Haltezeiten beeinflusst. Ursachen für die Abweichung der Bandlücke des Katalysators können in der fehlerhaften Bestimmung der Bandlückenenergien oder in der Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Heizrate liegen.

Zusammenfassend führt eine erhöhte Zugabe von 68%iger HNO_3 zu folgenden Effekten:

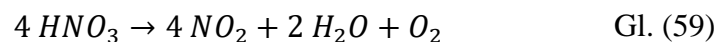
- Phasenübergang bei höheren Temperaturen
- kein Einfluss auf die Kristallitgrößen von Anatas
- Vergrößerung der Rutilkristallite
- weniger kompakte Struktur
- höhere photokatalytische Aktivität

Die Effekte sind dieselben, die durch die Zugabe von Wasser erzielt werden können. Da mit der Erhöhung der 68 %igen HNO_3 auch der Wasseranteil erhöht wird, könnten die gleichen Effekte wie in 4.3.8 hier eine Rolle spielen. Allerdings kommt es nicht wie erwartet zu einer Verringerung der Übergangstemperatur, sie steigt an. Die Ursache könnte der Zeitpunkt sein, zu dem das Wasser zur Synthese zugegeben wird. In diesem Fall wurde die Säure erst im zweiten Schritt hinzugefügt. Die Variation der Wassermenge erfolgte jedoch bereits im ersten Schritt, wodurch die Hydrolyse von TIPOT früher starten konnte. Die Betrachtung der Wasser/TIPOT-Verhältnisse (R_w) ergibt für die drei Proben folgende Werte: 1,02 ($\text{TiO}_2\text{-1/2}$), 1,55 ($\text{TiO}_2\text{-1/1}$) und 2,85 ($\text{TiO}_2\text{-2/1}$). Bei allen drei Proben erfolgt eine partielle Hydrolyse, wie in

Abbildung 2-12 dargestellt, da die Werte für die Proben unterhalb von 4 liegen. Die folgende Kondensation verläuft für die Probe 1/2 anders als für die übrigen Proben. Da das Verhältnis 2 überschritten wird, werden mindestens zwei Reste durch OH-Gruppen ersetzt. Folglich verläuft die Kondensation nach Abbildung 2-15 und es kommt zur Entstehung von dreidimensionalen Netzwerken. Im Fall der anderen beiden Proben kommt es zu einer linearen Verknüpfung (Abbildung 2-14). Da bei der Probe mit dem $\text{HNO}_3/\text{TIPOT}$ -Verhältnis von 1,55 mehr OH-Gruppen substituiert werden können, kommt es bei dieser Probe häufiger zu Quervernetzungen. Die Art der Vernetzung beeinflusst wiederum die Phasenzusammensetzung sowie die Partikelgrößen. Bei der Entstehung von linearen Verknüpfungen, wie in Abbildung 2-14, kommt es zu einer weniger gehemmten Energieübertragung, weil die Ti-Atome flexibler sind als in einer 3-dimensionalen Struktur. Dies erklärt, weshalb der Temperaturbereich des Phasenüberganges zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Die Zugabe der Säure und damit auch einer zusätzlichen Wassermenge findet bei dieser Synthese erst im zweiten Schritt statt. Da dieselben Effekte wie bei der Wasserzugabe beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass der Zugabezeitpunkt keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Proben hat.

Durch die Erhöhung der HNO_3 -Menge ist es möglich, dass es zu einer Blockierung der OH-Gruppen und damit zur Behinderung der Kondensation kommt. Beim Verdampfen kommt es zur Zersetzung von HNO_3 [40]:



Anstelle von OH-Gruppen könnte es zur Anlagerung von ONO_2 -Gruppen auf der Oberfläche der Materialien kommen, welche die Kondensation verhindern.

Weiterhin führt die Erhöhung der Säuremenge dazu, dass sich die Oberflächenladung der Partikel erhöht und diese sich abstoßen, was aufgrund vermehrter Agglomeration zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt.

4.5 Zugabe von Ethylenglykol

Ethylenglykol wurde anstelle von Ethanol als Lösungsmittel zur Synthese hinzugegeben, um ein geeignetes System für die Beschichtung von Glassubstraten in der Wirbelschicht zu finden. Da die Explosionsgrenze von Ethanol im Bereich von 30 bis 50 °C liegt, musste eine alternative Möglichkeit für die Beschichtung gefunden werden. Aufgrund des hohen Siedepunktes von 197

°C wurde Ethylenglykol gewählt. Zunächst erfolgten die Untersuchungen zur Veränderung des Phasenbestands und der Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Von diesen Proben wurden ebenfalls die Bandlückenenergien bestimmt. Auf Grundlage der Ergebnisse erfolgte die Präparation der Katalysatoren. Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte anhand des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau, sowie der Charakterisierung der Oberfläche mittels REM.

4.5.1 Phasenzusammensetzung und Abschätzung der Kristallitgrößen

Abbildung 4-39 zeigt die Intensitätsfunktion der Phasen Rutil und Anatas von Proben, die mit den Lösungsmitteln Ethylenglykol und Ethanol hergestellt wurden. Bei beiden Proben erfolgte die Zugabe von 10 Vol.-% Wasser zum Lösungsmittel.

Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil wird durch die Verwendung von Ethylenglykol als Lösungsmittel verzögert. Die Phasenumwandlung beginnt zwischen 450 und 500 °C, bei 500 °C besitzt die Probe eine Zusammensetzung von 95/5. Bei 600 °C ist die Phasenumwandlung noch nicht abgeschlossen. Bei dieser Temperatur beträgt das Phasenverhältnis 14/86. Wird hingegen Ethanol als Lösungsmittel verwendet, findet die Phasenumwandlung im Bereich von 400 bis 600 °C fast vollständig statt.

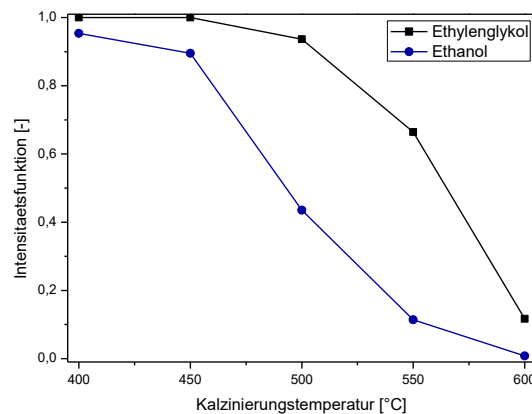


Abbildung 4-39: Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von Kalzinierungstemperatur und Lösungsmittel

Die ermittelten Kristallitgrößen der Modifikation Anatas sind in Abbildung 4-40 dargestellt. Sie werden nur geringfügig von der Art des Lösungsmittels beeinflusst. Die Werte liegen im Bereich von 8 bis 34 nm. Bei 600 °C zeigt die Probe eine Verringerung der Kristallitgröße. Dies liegt an der ungenauen Berechnung der Kristallitgröße. Die Probe besitzt ein A/R-Verhältnis

von 1/99. Die Intensität des Anatas-Reflexes ist so gering, dass die Berechnung der Kristallitgröße zu stark abweichenden Werten führt (Kapitel 3.5.1).

Abbildung 4-41 zeigt das Kristallitgrößenwachstum von Rutil in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Kalzinierungstemperatur. Durch die Zugabe von Ethanol sind bereits bei 400 °C Rutilkristallite mit 16 nm vorhanden. Diese vergrößern sich auf 46 nm bei 600 °C. Bei der Verwendung von Ethylenglykol wird Rutil erst bei 500 °C nachgewiesen, die Kristallitgröße beträgt 27 nm. Bei der Endtemperatur von 600 °C liegt die Kristallitgröße bei 50 nm.

Es zeigt sich, dass die Verwendung von Ethylenglykol die Phasenübergangstemperatur erhöht. Die Kristallitgrößen von Anatas werden nicht dadurch beeinflusst. Durch die spätere Bildung von Rutil wachsen diese Kristallite stärker.

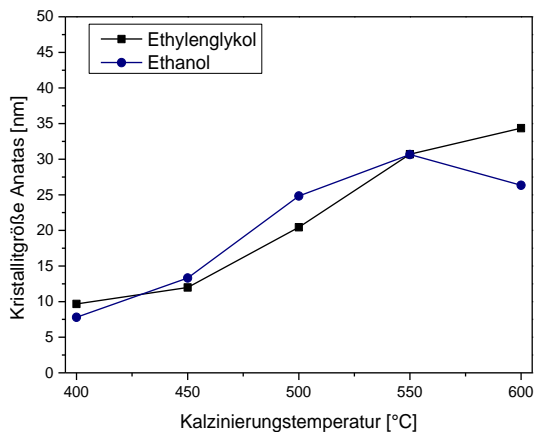


Abbildung 4-40: Kristallitgröße von Anatas in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur und dem Lösungsmittel

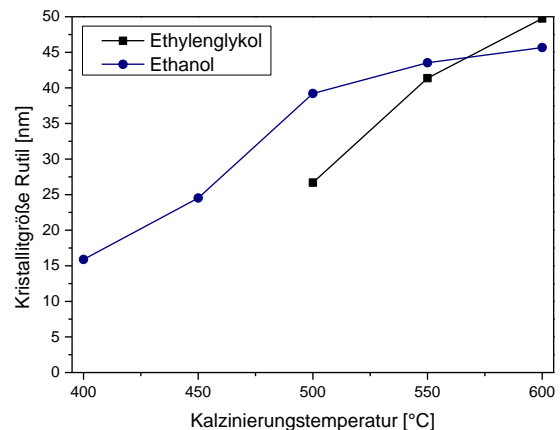


Abbildung 4-41: Kristallitgröße von Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur und dem Lösungsmittel

4.5.2 Bestimmung der Bandlückenenergien

Die Bandlückenenergie der Proben, die mit Ethylenglykol bzw. Ethanol als Lösungsmittel hergestellt wurden, sind in Abbildung 4-42 dargestellt. Die Verwendung von Ethylenglykol führt zu einer Verringerung der Bandlückenenergien, sie liegen im Bereich von 2,7 bis 2,8 eV. Bei 400 °C konnte keine Bandkantenenergie bestimmt werden, da das Absorptionsvermögen der Probe zu gering war. Das Absorptionsvermögen der bei 450 °C kalzinierten Probe war sehr gering, sodass der deutlich geringere Wert als Ausreißer betrachtet wird. Im Vergleich dazu weist die Probe, die mit Ethanol hergestellt wurde, konstante Werte für die Bandlückenenergien im Bereich von 2,9 bis 2,95 eV auf.

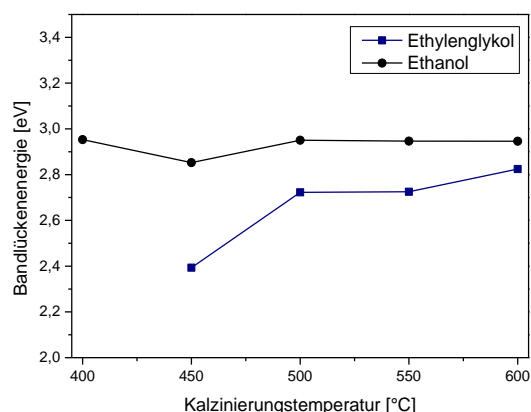


Abbildung 4-42: Vergleich der Bandlückenenergien zwischen den Proben, die mit Ethanol und Ethylenglykol hergestellt wurden

4.5.3 Ermittlung der photokatalytischen Aktivität

Die Auswertung der Phasenzusammensetzung ergab, dass die Kalzinierung der Probe mit Ethylenglykol bei 515 °C erfolgen sollte, um das Phasenverhältnis von P25 einzustellen. Der entstandene Katalysator besitzt ein Phasenverhältnis von 88/12. Anatas und Rutil besitzen Kristallitgrößen von 27 und 35 nm. Der unter gleichen Bedingungen mit Ethanol hergestellte Katalysator wurde bei 460 °C kalziniert. Die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil betragen 13 und 25 nm bei einem Phasenverhältnis von 66/34. Die Bandlückenenergien der Proben betragen bei 515°C 3,09 und bei 460°C 2,95 eV. Die photokatalytischen Aktivitäten der Proben sind in Abbildung 4-43 dargestellt.

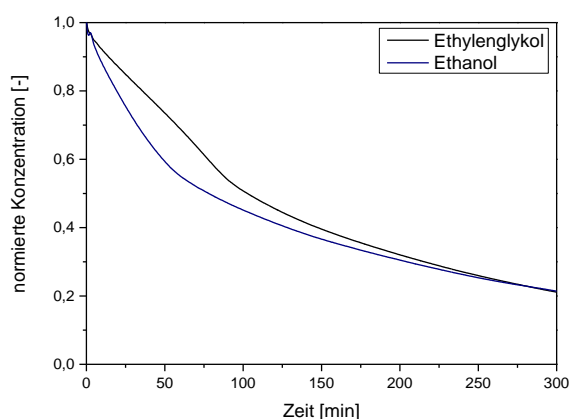


Abbildung 4-43: Photokatalytischer Abbau von MB in Abhängigkeit vom während der Synthese verwendeten Lösungsmittel

Die Verwendung von Ethylenglykol als Lösungsmittel führt nach 5 Stunden zu einem Umsatz von 78,9 %. Die Halbwertszeit wird nach ungefähr 100 min erreicht. Die initiale Reaktionsge-

schwindigkeit beträgt $2,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich dazu erreicht die Probe, die mit Ethanol synthetisiert wurde, eine Halbwertszeit von ca. 80 min und einen Umsatz von 78,6 % an Methyleneblau. Die initiale Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $3,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die nach 5 Stunden erreichten Umsätze der Proben unterscheiden sich nicht voneinander. Es ist jedoch auffällig, dass die Verwendung von Ethylenglykol die photokatalytische Aktivität in den ersten 3 Stunden der Bestrahlung hemmt.

4.5.4 Zusammenfassung und Auswertung

Die Verwendung von Ethylenglykol führt zu einer Verschiebung der Phasenübergangstemperatur von Temperaturen unterhalb 400 °C auf 450 bis 500 °C. Das Ende des Phasenüberganges wird durch die Verwendung von Ethylenglykol zu höheren Temperaturen verschoben. Bei der Verwendung von Ethanol ist der Übergang bei ca. 600 °C abgeschlossen, im Vergleich dazu beträgt das Phasenverhältnis beim Einsatz von Ethylenglykol 14/86. Die Kristallitgrößen von Anatas werden nicht von der Art des Lösungsmittels beeinflusst. Bei Rutil ist zu sehen, dass die Kristallitgrößen unter Verwendung von Ethylenglykol zunächst geringer sind. Der Phasenübergang bei höheren Temperaturen führt jedoch dazu, dass das Wachstum der Kristallite deutlich beschleunigt wird.

Tabelle 4-6: Zusammenfassung der kinetischen Daten und Phasenverhältnisse der Katalysatoren bei der Variation des Lösungsmittels

<i>Lösungsmittel</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Ethylenglykol</i>	<i>P25</i>
Beginn der Phasenumwandlung in °C	<400	450-500	k.A.
*T Katalyse in °C	460	515	k.A.
Phasenzusammensetzung	66/34	88/12	88/12
d_{KA} Katalyse in nm	13	27	21
d_{KR} Katalyse in nm	25	35	31
Bandlückenenergie in eV	2,95	3,00	3,00
Umsatz in %	79	79	75
Halbwertszeit in s	4690	6140	6120
initiale Reaktionsgeschwindigkeit in $10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	3,31	2,13	121

* Die Bezeichnung „T Katalyse“ entspricht der Kalzinierungstemperatur des für die Testung verwendeten Katalysators

Die Bandlückenenergien der Proben bleiben unter der Verwendung von Ethylenglykol während der Kalzinierung konstant. Dieses Verhalten ist eher untypisch, da in der Theorie die Bandlückenenergie mit Zunahme des Rutil-Anteils sinkt. Zudem lassen sich die Bandlücken dieser Proben sehr schwer bestimmen, da das Absorptionsvermögen dieser Pulver deutlich geringer ausfällt als bei der Verwendung von Ethanol (Anhang, Abbildung 11-39 und 11-40). Die Kristallinitäten der untersuchten Proben unterscheiden sich kaum von denen der mit absolutem Ethanol hergestellten Proben (Anhang, Abbildung 11-25 und 11-26). Das Absorptionsvermögen könnte geringer ausfallen, da der Phasenübergang bei höheren Temperaturen stattfindet und somit größere Kristallite entstehen

Tabelle 4-6 zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Daten der Katalysatoren. Die Kristallitgrößen des Katalysators, welcher mit Ethanol hergestellt wurde, sind für beide Modifikationen etwa 10 nm kleiner. Ursache dafür ist die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur um 55 K. Je höher diese Temperatur ist, desto größer sind auch die Kristallite der Katalysatoren. Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten und auch die Halbwertszeiten deuten zunächst daraufhin, dass der mit Ethanol hergestellte Katalysator die höhere katalytische Aktivität besitzt. Ein Vergleich der Umsätze nach einer Bestrahlungszeit von 5 Stunden zeigt jedoch, dass diese gleich sind. Die Aktivität der Probe EG-10_515°C ist zunächst schwächer als die der Probe E-10_460°C, sie wird zunächst gehemmt und gleicht sich nach einer Bestrahlungsdauer von etwa 17 min wieder an. Wie bei Behnajdy et al. [87] gezeigt, besitzt die Struktur des verwendeten Lösungsmittels einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung der Pulver und damit auch auf deren photokatalytischen Aktivität. Es wurde nachgewiesen, dass die Kristallitgrößen und der Anteil der Modifikation Rutil mit steigender Kettenlänge des Lösungsmittels zunehmen. Sie kamen zu dem Schluss, dass mit steigender Polarität und Reaktivität die Hydrolyse beschleunigt wird. Loryebyong et al. [148] wiesen ebenfalls nach, dass mit steigender Kettenlänge und abnehmender Polarität die Hydrolyserate verringert wird. Sie verglichen die Einflüsse von Ethanol und Isopropanol auf die Phasenzusammensetzung und die photokatalytische Aktivität. Bei der Verwendung von Isopropanol wurde die Modifikation Anatas stabilisiert und es entstanden größere Kristallite, was für eine verringerte Hydrolyserate spricht.

In diesem Fall ist Ethanol ein einwertiger und Ethylenglykol ein zweiwertiger Alkohol, beide Moleküle besitzen die gleiche Anzahl an C-Atomen und unterschieden sich nur anhand der OH-Gruppen. Zudem ist die Dichte des Ethylenglykol-Moleküls deutlich größer als die von Ethanol. Aufgrund der Größe des Ethylenglykolmoleküls könnte es allerdings zu einer sterischer Hinderung kommen, wenn TIPOT gelöst wird, die Ti-Atome werden schwerer erreicht. Daraus

folgt eine verringerte Hydrolyserate. Dies hat zur Folge, dass bei der Verwendung von Ethylenglykol weniger OR-Gruppen durch OH ersetzt werden. Wie bereits im Kapitel 4.3 gezeigt wurde, steigt die Phasenübergangstemperatur mit sinkender Menge von OH-Gruppen. Dies erklärt auch die verringerte photokatalytische Aktivität der Probe. Dadurch, dass das gewünschte Phasenverhältnis erst bei 515 °C erreicht wird, sind die Kristallite des Katalysators deutlich größer als bei der Verwendung von Ethanol. Zudem sinkt die spezifische Oberfläche mit zunehmender Kalzinierungstemperatur.

Wie bereits bei der Säurezugabe beobachtet, könnte auch in diesem Fall die Oberflächenladung eine entscheidende Rolle spielen. Die Polaritäten der betrachteten Lösungsmittel unterscheiden sich. Das beeinflusst die Oberflächenladung und infolge dessen das Kristallwachstum, die Kristallite stoßen sich ab und können nicht mehr zusammenwachsen. Dies hat einen enormen Einfluss auf die Struktur und damit auch auf die photokatalytische Aktivität der Materialien.

Des Weiteren bestehen Unterschiede beim Siedepunkt und bei den Dichten der Moleküle. Die Dichte von Ethanol ist geringer als die von Wasser, die von Ethylenglykol höher. Dies könnte den Schritt der Hydrolyse stark beeinflussen, sodass die Hydrolyserate verringert und dadurch das Vernetzungsmuster verändert wird. Dies hat Einflüsse auf die Phasenübergangstemperatur und die Kristallitgrößen.

5. Chemische Modifizierung von TiO₂

5.1 Modifizierung mit Stickstoff

Die Modifizierungen von Titandioxiden mit Stickstoff erfolgten mit den Verbindungen Harnstoff und Guanidincarbonat. In den Vorbetrachtungen wurde zunächst der Zugabezeitpunkt untersucht. Die Zugabe erfolgte zu 3 verschiedenen Zeitpunkten. Schritt 1 (S1) bezeichnet die Zugabe zu Ethanol, S2 die Zugabe zum Ethanol/TIPOT-Gemisch und im Fall von S3 erfolgte die Zugabe zum Ende der Synthese (3.2.2.1). Diese Proben wurden bei 550 und 700 °C kalziniert. Die Analyse erfolgte mittels Pulverröntgendiffraktometrie und UV/Vis-Spektroskopie. Anschließend wurden zwei verschiedene Mengen der Stickstoffquelle ermittelt, die im dritten Schritt zur Synthese gegeben wurden. Von diesen Proben erfolgt die Ermittlung der Phasenzusammensetzung, der Kristallitgrößen sowie die Bestimmung der Bandkantenenergie.

5.1.1 Modifizierung mit Harnstoff

5.1.1.1 Vorbetrachtungen/ Untersuchungen zum Zugabezeitpunkt

Zunächst erfolgte die Ermittlung des Einflusses vom Zugabezeitpunkt. Die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil, das Phasenverhältnis und die Bandlückenenergie in Abhängigkeit von Zeitpunkt der Zugabe sind in Tabelle 5-1 dargestellt.

Tabelle 5-1: Probenbezeichnung sowie dazugehörige Kalzinierungstemperatur, A/R-Verhältnis, Kristallitgrößen und Bandlückenenergie bei unterschiedlichen Zugabezeitpunkten von Harnstoff

<i>Probe</i>	<i>KT in °C</i>	<i>Anatas/ Rutil</i>	<i>d_{KA} in nm</i>	<i>d_{KR} in nm</i>	<i>E in eV</i>
H-0-S1	550	94/6	28	47	2,94
	700	5/95	45	60	2,86
H-0-S2	550	87/13	31	52	2,88
	700	0/100	-	62	2,86
H-0-S3	550	89/11	31	56	2,89
	700	1/99	42	62	2,90
P25	550	88/12	21	33	k.A.

Wird Harnstoff nach TIPOT (S2) bzw. am Ende der Synthese (S3) dazugegeben, findet die Phasenumwandlung bei geringeren Temperaturen statt. Bei 700 °C bestehen beide Materialien komplett aus Rutil.

Die Kristallite der Modifikation Anatas weisen für die Proben H-0-S1 in einem Temperaturbereich von 150 °C die größten Differenzen auf. Die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas der Proben H-0-S2 und H-0-S3 sind bei 550 °C identisch. Die Rutilkristallite weisen bei einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C jedoch große Unterschiede auf. Die Größe der Kristallite der Probe H-0-S1 beträgt 47 nm, die der Probe H-0-S2 52 nm und die der Probe H-0-S3 56 nm. Je später die Zugabe von Harnstoff erfolgt, desto größer werden die Kristallite der Modifikation Rutil. Bei 700 °C betragen die Kristallitgrößen aller drei Proben ca. 60 nm. Die kalzinierten Proben waren farblos.

Die Bandlückenenergie der untersuchten Proben sind in Abbildung 5-1 dargestellt.

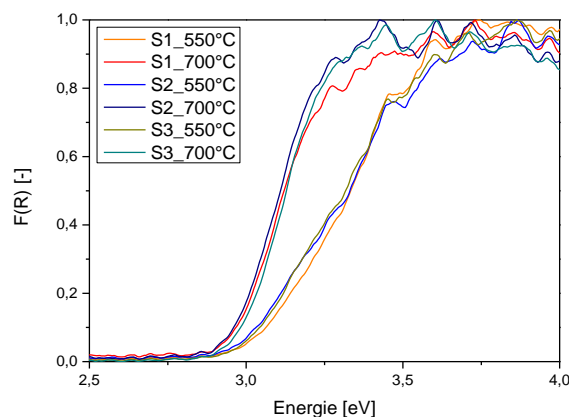


Abbildung 5-1: UV/Vis-Spektren der mit Harnstoff modifizierten Proben in Abhängigkeit des Zugabezeitpunktes während der Synthese und der Kalzinierungstemperatur

Die Kalzinierung bei 700 °C führt zu einer Verschiebung der Bandkanten in Richtung des sichtbaren Wellenlängenspektrums. Bei dieser Temperatur bestehen die Proben zum größten Teil aus Rutil, dessen Bandlückenenergie im Vergleich zu Anatas laut Literatur um 0,3 eV geringer ist. Die Bandlücke von S1_700°C erreicht die größte Verschiebung. Diese Probe besteht vollständig aus Rutil. Bei den übrigen Proben sind noch geringe Mengen Anatas nachweisbar, was zu den geringfügigen Änderungen in der Bandlücke bei gleicher Kalzinierungstemperatur führt.

Die Kristallitgrößen für Anatas betragen bei einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C 30 nm, die Kristallitgrößen von Rutil circa 50 nm. Bei 700 °C wachsen die Kristallite von Anatas und Rutil auf 40 bzw. 60 nm. Für die weiteren Versuche wurde Harnstoff am Ende der Synthese hinzugegeben.

5.1.1.2 Ermittlung der Phasenzusammensetzung und der Kristallitgrößen

Für die Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Harnstoff wurde die Stickstoffquelle am Ende der Synthese hinzugegeben. Abbildung 5-2 stellt das Wachstum der Modifikation Rutil in Abhängigkeit von der Harnstoffkonzentration und der Kalzinierungstemperatur dar. Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen von Harnstoff, Ti/N = 10/1 (m=0,65g) und Ti/N = 5/1 (m = 1,3 g), zur Synthese gegeben.

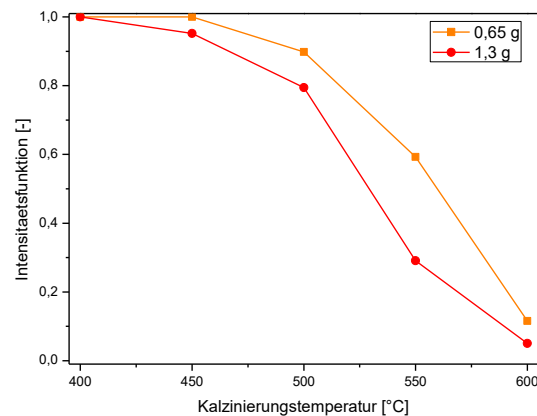


Abbildung 5-2: Intensitätsfunktionen Rutilverhältnisse der mit Harnstoff modifizierten Proben H-0-S3-0,65 und H-0-S3-1,3 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

Bei der Probe mit 0,65 g Harnstoff liegt bis 450 °C die Modifikation Anatas vor. Die Umwandlung in Rutil findet zwischen 450 und 500 °C statt. Die Phasenzusammensetzung bei 500 °C beträgt 92/8. Bei der Probe H-0-S3-1,3 liegt bereits bei einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C eine Mischung aus Anatas und Rutil vor. Das Phasenverhältnis zwischen Anatas und Rutil beträgt bei dieser Temperatur 96/4. Ab 500 °C nimmt der Anteil an Rutil sehr stark zu. Die Phasenumwandlung ist bei 600 °C nicht vollständig abgeschlossen, die Phasenverhältnisse der Proben H-0-S3-0,65 und H-0-S3-1,3 betragen 14/86 und 6/94.

Abbildung 5-3 stellt das Kristallitwachstum der Kristallite der Modifikation Anatas dar. In einem Temperaturbereich von 400 bis 600 °C sind Anataskristallite nachweisbar. Bei 400 °C betragen die Kristallitgrößen beider Proben 9 nm. Die Kristallite wachsen im untersuchten Temperaturbereich relativ gleichmäßig. Sie sind unabhängig von der Menge des zugegebenen Harnstoffs. Bei 600 °C betragen die Kristallitgrößen ca. 40 nm.

Das Kristallitwachstum von Rutil ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Bei der Probe mit 1,3 g Harnstoff ist bereits bei einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C Rutil mit einer Kristallitgröße von 27 nm nachweisbar. Die Verringerung der Harnstoffmenge um 50% verschiebt die Phasenumwandlung in den Bereich von 450 bis 500 °C. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 500

°C betragen die Kristallitgrößen beider Proben etwa 45 nm. Im weiteren Verlauf ist das Kristallitwachstum der Proben mit weniger Harnstoff größer, als bei einer erhöhten Menge. Bei 600 °C liegen die Kristallitgrößen der Modifikation bei 58 (H-0-S3-0,65) und 56 nm (H-0-S3-1,3).

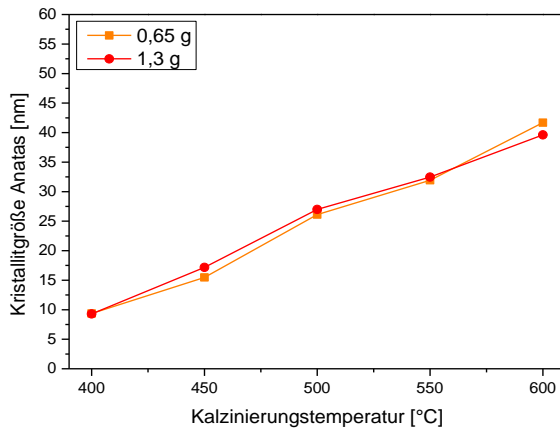


Abbildung 5-3: Kristallitwachstum von Anatase in Abhängigkeit von Harnstoffmenge bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen

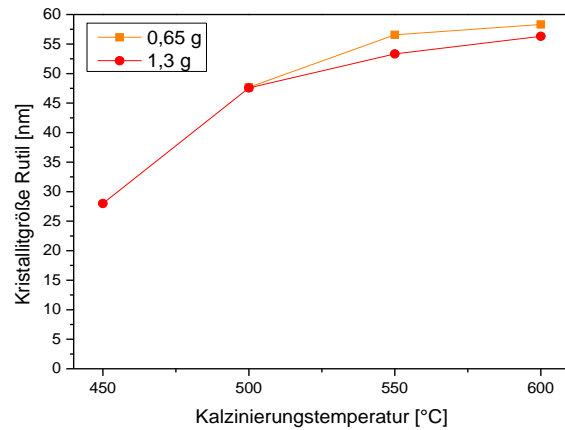


Abbildung 5-4: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von der Harnstoffmenge bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen

Die Zugabe von verschiedenen Mengen Harnstoff im Bereich von 0,65 bis 1,3 g hat keinen Einfluss auf die Kristallitgrößen der Modifikation Anatase. Mit erhöhtem Anteil von Harnstoff findet die Phasenumwandlung von Anatase zu Rutil bei geringeren Temperaturen, im Bereich von 400 bis 450 °C statt. Die Phasenübergangstemperatur verringert sich um ca. 50 K durch eine Verdopplung der Harnstoffmenge. Durch die geringere Umwandlungstemperatur findet die Umwandlung bei der Probe H-0-S3-1,3 schneller statt. Die Modifikation Anatase wird durch die Zugabe von Harnstoff destabilisiert. Die Kristallitgrößen der Modifikation Rutil werden nur gering vom Harnstoffgehalt beeinflusst. Bei 600 °C beträgt der Unterschied zwischen den Kristallitgrößen 2 nm.

5.1.1.3 Ermittlung der Bandlückenenergien

Die Lage der Bandlücken der mit Harnstoff modifizierten Proben sind in Abbildung 11-37 und 11-38 im Anhang dargestellt. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur verschiebt sich die Lage der Bandlücke in den sichtbaren Bereich.

Die Bandlückenenergien der Proben H-0-S3-0,65 und H-0-S3-1,3 lassen sich aus den Schnittpunkten mit der Energieachse ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-5 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur dargestellt. Die Bandlückenenergien nehmen mit zunehmender Kalzinierungstemperatur und damit auch mit zunehmendem Anteil an Rutil ab. Ab 500 °C sind die Werte für die Probe H-0-S3-1,3 geringer als bei H-0-S3-0,65.

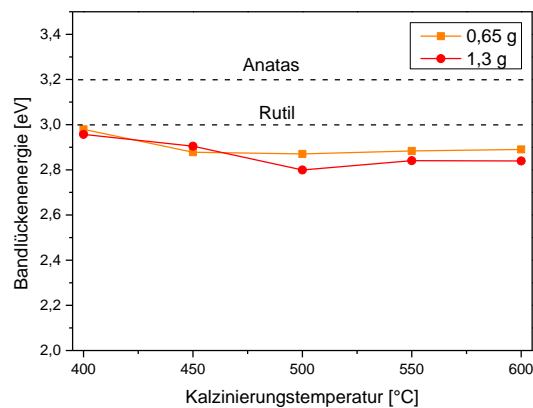


Abbildung 5-5: Bandlückenenergien der mit Harnstoff modifizierten Proben in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

5.1.1.4 Photokatalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit der mit Harnstoff modifizierten Probe

Aufgrund der Analyse der Phasenzusammensetzungen (Abschnitt 5.1.1.2) wurde die Probe H-0-S3-1,3 bei 485 °C kalziniert und photokatalytisch getestet. Dadurch ergab sich eine Phasenzusammensetzung von Anatas zu Rutil von 88/12, deren Kristallitgrößen 24 und 44 nm betragen. Die Bandlückenenergie des Katalysators beträgt 3,0 eV. Die REM-Aufnahmen der Oberfläche sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Die Kristallite sind zum großen Teil sphärisch, der Übergang zur Stäbchenform ist erkennbar.

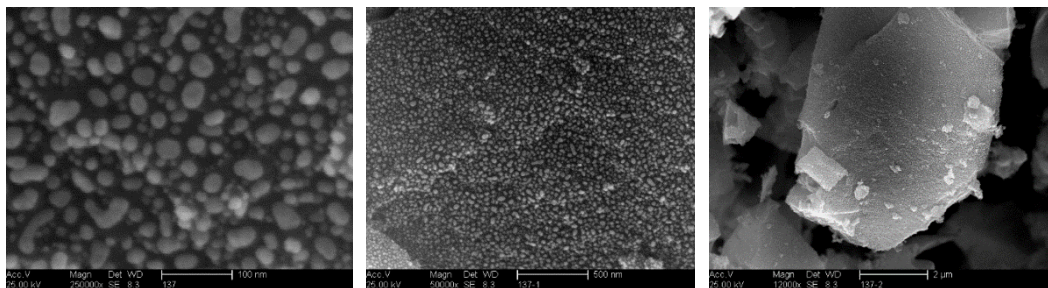


Abbildung 5-6: REM-Aufnahmen des mit Harnstoffmodifizierten und bei 485 °C kalzinierten Katalysators H-0-S3-1,3_485°C; Maßstab: 100 nm, 500 nm, 2 µm

Abbildung 5-7 zeigt die photokatalytische Aktivität der Probe H-0-S3-1,3_485°C. Als Testsubstanz wurde Methylenblau zersetzt. Die initiale Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $1,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Probe erzielte während einer Bestrahlungsdauer von 5 h einen Umsatz von 50,5 %. Die Halbwertszeit beträgt 295 min. Im Vergleich zur nicht modifizierten Probe ist die photokatalytische Aktivität zunächst etwas stärker, schwächt sich im Verlauf der Reaktion ab und ist nach 5 h mit der der Referenz vergleichbar. Die Desaktivierung des mit Harnstoff modifizierten Katalysators tritt schneller ein.

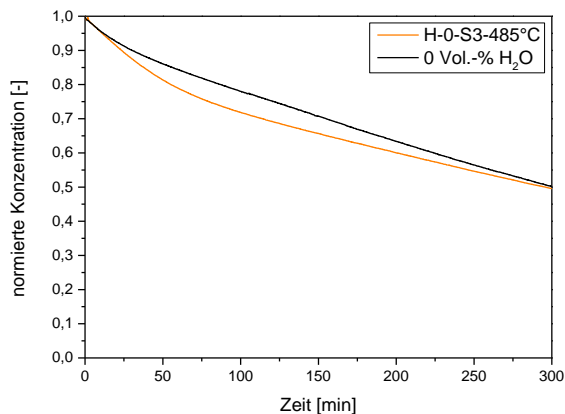


Abbildung 5-7: Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau der mit Harnstoff modifizierten Probe H-0-S3_485°C und einer nicht modifizierten Probe

5.1.1.5 Zwischenfazit zur Modifizierung mit Harnstoff

Die Zugabe von Harnstoff beeinflusst das Phasenverhältnis von Anatas zu Rutil sowie die Kristallitgrößen von Rutil. Mit steigender Menge an Harnstoff verschiebt sich die Phasenübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen. Die Kristallitgrößen von Rutil werden ebenfalls geringer. Die Phasenumwandlung beginnt bei der Zugabe von Harnstoff im Bereich von 400 bis 450 °C. Die Bandlückenenergien liegen unterhalb der Literaturwerte für Rutil, werden aber nicht von der zugegebenen Menge an Harnstoff beeinflusst.

Im Vergleich zur nicht modifizierten Probe zeigte sich zunächst eine beschleunigte Abbaurrate von Methylenblau. Im Verlauf einer Bestrahlungsdauer von 5 h wurde jedoch ein stärkeres Desaktivierungsverhalten sichtbar, sodass die Umsätze der untersuchten Proben identisch waren.

5.1.2 Modifizierung mit Guanidincarbonat

5.1.2.1 Vorbetrachtungen zu Guanidincarbonat

Guanidincarbonat wurde zunächst zu drei verschiedenen Zeitpunkten zur Synthese gegeben. Wie schon bei Harnstoff erfolgte die Zugabe im 1. Schritt direkt ins Lösungsmittel (S1), nach der Zugabe des Precursors (S2) und am Ende der Synthese (S3). Bei der Zugabe im Fall von S1 und S2 entstand ein dickes Gel, welches sich nicht mehr vollständig verrühren ließ. Ursache dafür ist die geringe Löslichkeit von Guanidincarbonat. Bei der Zugabe im dritten Schritt befindet sich bereits HNO₃ in der Lösung. Es kommt zur Entstehung von Guanidinnitrat, welches besser löslich ist.

In Tabelle 5-2 sind die Phasenzusammensetzungen, die Kristallitgrößen und die Bandlückenenergien in Abhängigkeit des Zugabezeitpunktes und der Kalzinierungstemperatur dargestellt.

Tabelle 5-2: Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit des Zugabezeitpunktes von Guanidincarbonat

<i>Probe</i>	<i>KT</i> <i>in °C</i>	<i>Anatas/ Rutil</i>	<i>d_{KA}</i> <i>in nm</i>	<i>d_{KR}</i> <i>in nm</i>	<i>E</i> <i>in eV</i>
G-0-S1	550	100/0	20	-	3,00
	700	12/88	39	61	2,91
G-0-S2	550	98/2	26	33	2,94
	700	10/90	41	54	2,75
G-0-S3	550	96/4	24	42	2,96
	700	4/96	44	61	2,86

Die Analyse der Phasenverhältnisse zeigt, dass die Zugabe von Guanidincarbonat am Ende der Synthese die Modifikation Anatas stabilisiert. Die Zugabe im 3. Schritt und die Kalzinierung bei 550 °C führt zur Entstehung eines Phasenverhältnisses von 96/4. Erfolgt die Zugabe bei Schritt 1, besteht die Probe nur aus Anatas. Die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas weisen den Trend auf, dass sie mit späterem Zugabezeitpunkt größer werden. Die Kristallitgrößen von Anatas der Proben G-0-S3_550°C und G-0-S3_700°C sind um ca. 5 nm größer als die der Proben S1. Bei den Rutilkristalliten beträgt die Kristallitgröße der Proben S1 und S3, bei 700 °C kalziniert, ca. 60 nm. Die Zugabe von Guanidincarbonat im zweiten Schritt erzeugt deutlich kleinere Rutilkristallite. Bei einer Kalzinierung bei 550 °C sind sie 10 nm und bei der Kalzinierung von 700 °C 5 nm kleiner als bei der Zugabe zu einem anderen Zeitpunkt (S1, S3). Die Pulver waren nach dem Kalzinieren farblos.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bandlückenenergien mit steigender Kalzinierungstemperatur in Richtung des sichtbaren Wellenlängenspektrums verschoben werden. Die Bandlücke von TiO₂ wird bei einer Kalzinierung von 700 °C stärker verschoben, weil die Proben zum größten Teil aus Rutil bestehen. Die Probe G-0-S2 besitzt die geringste Bandlückenenergie unter den verglichenen Proben, die Probe G-0-S1 die größte. Die Probe G-0-S1 besitzt bei beiden Kalzinierungstemperaturen die höchste Bandlücke, da sie den größten Anteil an Anatas aufweist. Eine Kalzinierung bei 550 °C führt bei den Proben G-0-S2 zu einem A/R-Phasenverhältnis von 98/2 und bei der Zugabe im dritten Schritt zu 94/6. Bei den Proben mischen sich die Bandlückenenergien von Anatas und Rutil und fallen damit geringer aus als bei reinem Anatas. Die Probe G-0-S2 besitzt geringere Bandkantenenergien als G-0-S3, obwohl geringere Rutilanteile

entstehen. Dies weist darauf hin, dass noch weitere Faktoren die Lage der Bandkanten beeinflussen.

Abbildung 5-8 zeigt die UV/Vis-Spektren der Proben G-0-S1 bis G-0-S3 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Die sich daraus ergebenden Bandlückenenergien sind in Tabelle 5-2 aufgelistet.

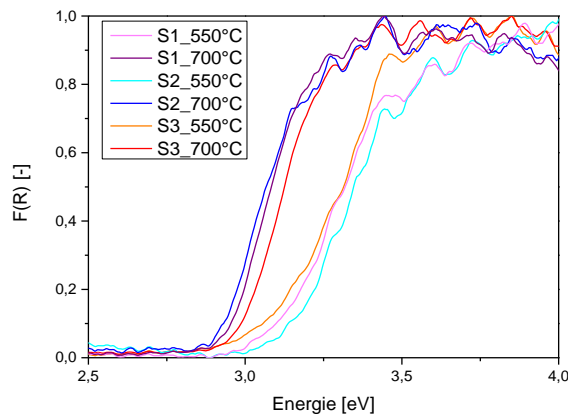


Abbildung 5-8: Normierte UV/Vis-Spektren der mit Guanidincarbonat modifizierten TiO_2 -Proben zu verschiedenen Zugabezeitpunkten und in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse und dem schlechten Löslichkeitsverhalten von Guanidincarbonat wurde für weitere Experimente die Zugabe am Ende der Synthese (S3) bevorzugt.

5.1.2.2 Phasenanalyse und Kristallitgrößenbestimmung in Abhängigkeit vom Guanidingehalt

Abbildung 5-9 zeigt die Entwicklung des Phasenverhältnisses von Anatas zu Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur und der Zugabe von Guanidincarbonat in unterschiedlichen Konzentrationen. Guanidincarbonat wurden am Ende der Synthese mit den Massen 0,5 g ($\text{Ti/N} = 20/1$, G-0-S3-0,5) und 1 g ($\text{Ti/N} = 10/1$, G-0-S3-1) zugegeben. 1g war die Menge, die maximal im Ansatz gelöst werden konnte. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C wird bei beiden Proben Rutil nachgewiesen. Das Phasenverhältnis von A/R beträgt für beide Proben ca. 98/2. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C nimmt der Anteil von Rutil relativ gleichmäßig zu, die Verhältnisse betragen 10/90. Im Bereich von 550 bis 600 °C findet eine sprunghafte Zunahme des Anteils der Modifikation Rutil statt. Bei dieser Temperatur beträgt das Verhältnis etwa 60/40. Die Phasenverhältnisse der beiden Proben unterscheiden sich bis 550 °C nicht voneinander. Bei 600 °C wird bei der Probe G-0-S3-1 mehr Rutil gebildet, der Unterschied beträgt 4 %. Das lässt darauf schließen, dass die Menge des Guanidincarbonats das Phasenverhältnis nicht beeinflusst. Die zur Auswertung verwendeten Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 11-37 und Abbildung 11-38 im Anhang dargestellt.

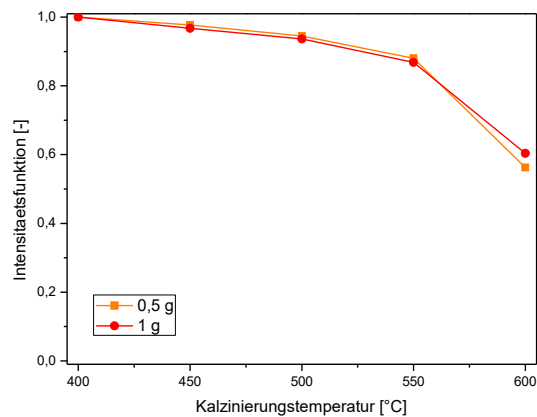


Abbildung 5-9: Intensitätsfunktion der Phasenzusammensetzung der mit Guanidincarbonat modifizierten Proben in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

Abbildung 5-10 und 5-11 zeigen die Abhängigkeit der Kristallitgrößen von Anatas und Rutil der mit Guanidincarbonat modifizierten Proben von der Kalzinierungstemperatur. Die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas betragen bei 400 °C ca. 10 nm. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C wachsen die Kristallite gleichmäßig bis auf etwa 30 nm. Die Unterschiede der Kristallitgrößen für die Modifikation Anatas (Abbildung 5-10) betragen nicht mehr als 2 nm. Folglich beeinflusst die Menge an Guanidincarbonat das Kristallitgrößenwachstum der Modifikation Anatas nicht.

Die Kristallite von Rutil beginnen sich im Temperaturbereich von 400 bis 450 °C zu bilden, bei 450 °C beträgt die Kristallitgröße der Proben 22 nm. Das weitere Aufheizen auf 500 °C führt zu einem sprunghaften Anstieg der Kristallitgrößen auf 40 nm. Im weiteren Verlauf steigen die Kristallitgrößen gleichmäßig auf ca. 57 nm, bei einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C, an. Bei 600 °C betragen die Kristallitgrößen ca. 55 nm. Die Abbildung 5-11 zeigt einen Unterschied von 3 nm zwischen den Kristallitgrößen der beiden Proben. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Unterschied im Rahmen der Messungenauigkeit liegt. Folglich werden die Kristallitgrößen der Modifikation Rutil nicht von der zugegebenen Menge Guanidincarbonat beeinflusst werden. Im Vergleich zu den nicht modifizierten Proben beginnt die Phasenumwandlung bei geringen Temperaturen. Bei 600 °C ist sie im Vergleich zu den nicht modifizierten Proben noch nicht abgeschlossen.

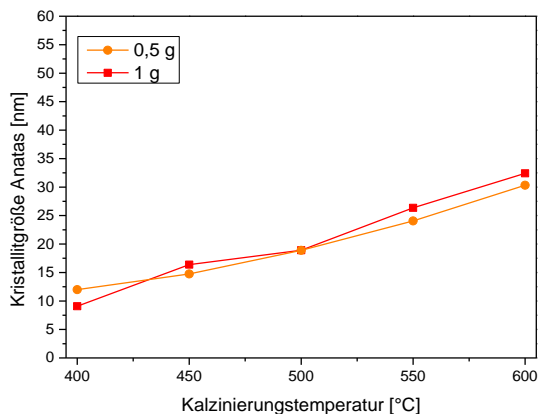


Abbildung 5-10: Kristallitgrößen von Anatase in Abhängigkeit von zugegebener Menge Guanidincarbonat und Kalzinierungstemperatur

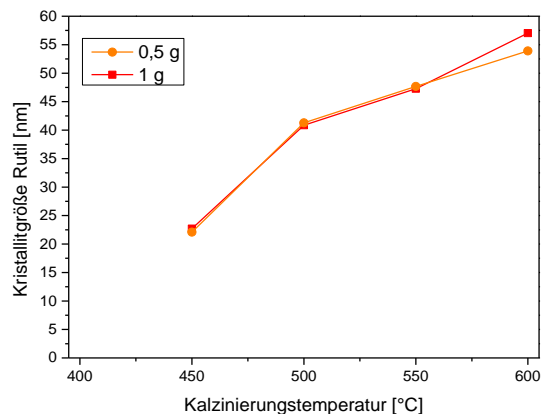


Abbildung 5-11: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit zugegebener Menge Guanidincarbonat und Kalzinierungstemperatur

Anhand von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass die zugegebene Menge von Guanidincarbonat die Phasenzusammensetzung sowie die Kristallitgrößen der Modifikationen Anatase und Rutil nicht beeinflusst. Die geringen Unterschiede in den Kristallitgrößen betragen nicht mehr als 3 nm und können aus diesem Grund als Messunsicherheiten eingestuft werden.

5.1.2.3 UV/Vis-Spektren der mit Guanidincarbonat modifizierten Proben

Abbildung 5-12 und 5-13 zeigen die UV/Vis-Daten der Proben G-0-S3-0,5 und G-0-S3-1 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur wird eine Verschiebung der Bandkante in Richtung des sichtbaren Wellenlängenspektrums beobachtet. Dies ist durch den zunehmenden Anteil an Rutil zu erklären.

Im Vergleich zur Modifizierung mit Harnstoff existiert bei geringen Kalzinierungstemperaturen von 400 und 450 °C eine Schulter im Bereich von 2,5 bis 3,0 eV (Abbildung 5-12 und 5-13). Mit steigendem Anteil von Guanidincarbonat ist dieser Bereich deutlich stärker ausgeprägt. Dieser Effekt ist auf die Zugabe von Guanidincarbonat, welches bei 400 °C zum Teil noch zersetzt sein könnte, zurückzuführen.

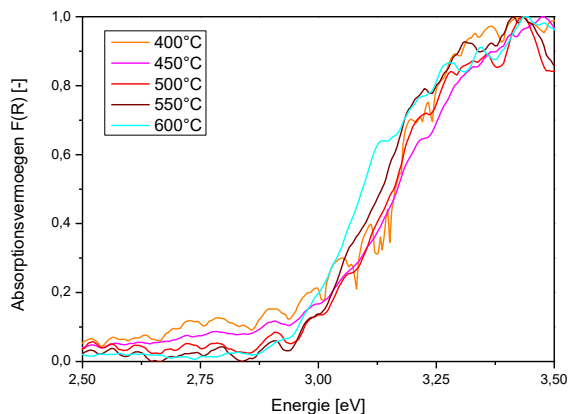


Abbildung 5-12: Normierte UV/Vis-Daten der mit 0,5 g Guanidincarbonat modifizierten Probe G-0-S3-0,5 in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

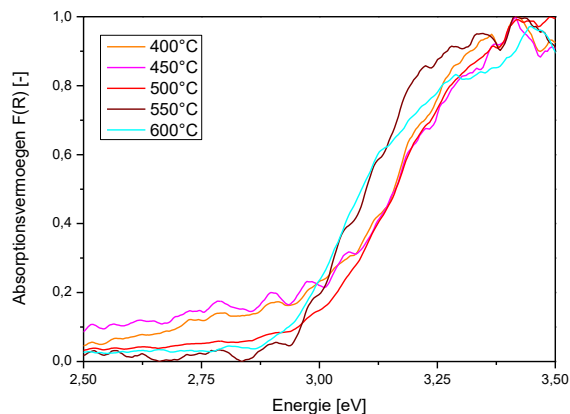


Abbildung 5-13: Normierte UV/Vis-Spektren der mit 1g Guanidincarbonat modifizierten der Probe G-0-S3-1 in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

Die Bandlückenenergien der Proben G-0-S3-0,5 und G-0-S3-1 sind in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur in Abbildung 5-14 dargestellt. Die Bandlückenenergien wurden aus den Anstiegen der in Abbildung 5-12 und 5-13 dargestellten UV/Vis-Spektren ermittelt. Die Bandlückenenergien der Probe G-0-S3-0,5 liegen im Bereich von 2,7 bis 2,8 eV, sie fallen mit zunehmender Kalzinierungstemperatur.

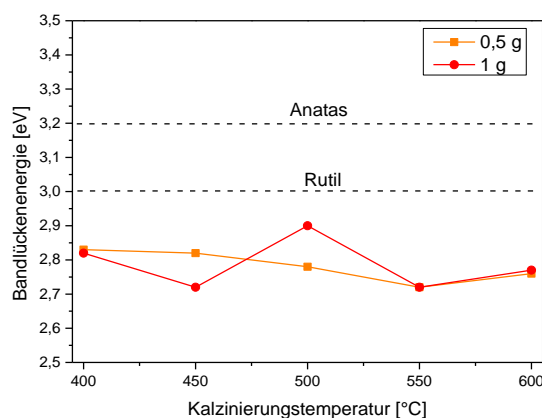


Abbildung 5-14: Bandlückenenergien der mit 0,5 (G-0-S3-10,5) und 1 g (G-0-S3-1) Guanidincarbonat modifizierten TiO_2 -Proben in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

Die Probe G-0-S3-1 zeigt große Unterschiede im Verlauf der Bandlückenenergien. Die Werte liegen im Bereich von 2,7 und 2,9 eV. Zunächst ist zwischen 400 und 450 °C eine Abnahme der Bandlückenenergie zu sehen, welche auf die Schulter zurückzuführen ist, die in Abbildung 5-13 zu sehen ist. Eine Kalzinierung bei 500 °C führt zu einem Anstieg der Bandlücke auf 2,9 eV. Im weiteren Verlaufe nimmt die Bandlückenenergie wieder ab, was mit der Zunahme von Rutil erklärbar ist. Die Bandlückenenergien bei 550 und 600 °C entsprechen denen der

Probe G-0-S3-0,5. Der Einfluss des Guanidincarbonats auf die Bandlückenenergie besteht nur bis zu Temperaturen von 500 °C. Steigt die Temperatur weiter an, können keine Unterschiede zwischen den Bandlücken festgestellt werden.

5.1.2.4 Katalytische Daten und Oberflächenmorphologie der mit Guanidincarbonat modifizierten Probe

Um den Einfluss der Modifizierung mit Guanidincarbonat auf die katalytische Aktivität zu bestimmen, wurde die Probe G-0-S3-1 bei 560 °C kalziniert. Die Kalzinierung führte zu einem A/R-Phasenverhältnis von 88/12, was dem Verhältnis von P25 entspricht. Die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas betragen 24, die von Rutil 48 nm. Die REM-Aufnahmen der Probe ist in Abbildung 5-15 dargestellt. Die Oberfläche des Katalysators wirkt im Vergleich zur Modifizierung mit Harnstoff (Abbildung 5-6) kompakter, was durch die höhere Kalzinierungstemperatur verursacht sein könnte. Eine kompaktere Struktur deutet darauf hin, dass die Übertragung der zur Phasenumwandlung benötigten Energie gehemmt ist. Die Atome können dadurch weniger stark schwingen, was wiederum die Energieübertragung hemmt.

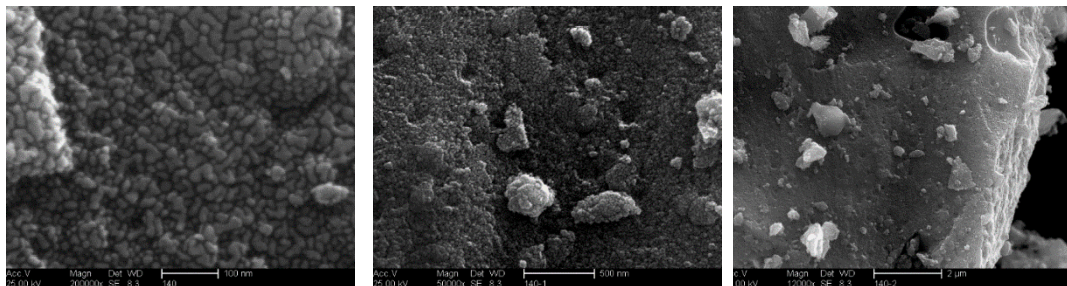


Abbildung 5-15: REM-Aufnahmen des mit Guanidincarbonat modifizierten und bei 560 °C kalzinierten Katalysators G-0-S3-1; Maßstab: 100 nm, 500 nm, 2 μm

Abbildung 5-17 zeigt die photokatalytische Aktivität der mit Guanidincarbonat modifizierten Probe. Die initiale Reaktionsgeschwindigkeit der Probe beträgt $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 h wurde ein Umsatz von 47 % Metylenblau ($c_0 = 5 \text{ mg/l}$) erreicht. Die Halbwertszeit der Katalyse konnte aufgrund des geringen Umsatzes nicht ermittelt werden. Im Vergleich zur Referenz sind die photokatalytischen Aktivitäten zunächst noch vergleichbar. Es ist allerdings zu erkennen, dass es bei der Modifizierung mit Guanidincarbonat zu einer früheren Desaktivierung des Katalysators kommt.

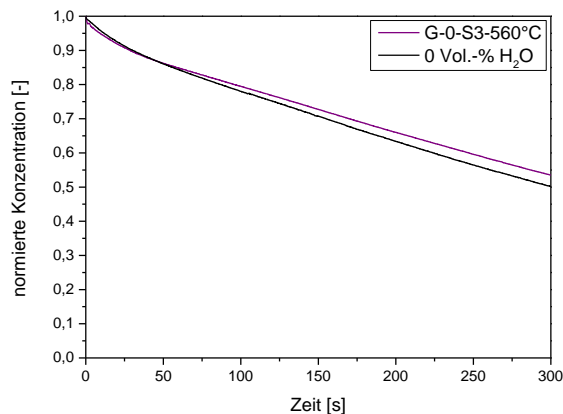


Abbildung 5-16: Vergleich des Abbaus von Methylenblau zwischen dem mit Guanidincarbonat modifizierten Katalysator G-0-S3_560°C und einer nicht modifizierten Proben ohne zusätzliche Wasserzugabe

5.1.2.5 Zwischenfazit zur Zugabe von Guanidincarbonat

Die dazugegebene Menge Guanidincarbonat beeinflusst weder die Kristallitgrößen noch die Phasenzusammensetzung. Die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil startet durch die Zugabe von Guanidincarbonat bereits unterhalb von 400 °C. Die Daten zeigen, dass die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil durch die Zugabe von Guanidin deutlich verzögert wird. Bei den UV/Vis-Spektren wurde ein enormer Einfluss der zugegebenen Menge Guanidincarbonat auf die Lage der Bandlücken bei Temperaturen von 400 und 450 °C festgestellt. Es kommt zur Ausbildung einer Schulter im Bereich von 2,5 bis 3,0 eV, welche mit zunehmender Guanidincarbonat-Menge deutlich ausgeprägter ist. Da die Zersetzungstemperatur von Guanidincarbonat bei 198 °C liegt [151], könnten bei Kalzinierungen von 400 und 450 °C noch Reste von Guanidincarbonat vorhanden sein, welches die Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes begünstigt.

Der Vergleich des Katalysators mit einer nicht modifizierten Probe zeigte ein früher einsetzendes Desaktivierungsverhalten beim photokatalytischen Abbau von Methylenblau.

5.1.3 Zusammenfassung und Vergleich mit verschiedenen Stickstoffquellen zur Modifizierung von TiO₂

Die Ergebnisse aus den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 zeigen, dass die Zugabe einer Stickstoffquelle keinen Einfluss auf die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas besitzt. Die Daten zeigen, dass die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil durch die Zugabe von Guanidincarbonat

deutlich verzögert wird. Bei 600 °C beträgt das A/R-Verhältnis 40/60 wohingegen die Umwandlung bei den mit Harnstoff modifizierten Proben mit einem Verhältnis von 4/96 nahezu abgeschlossen ist.

Bei den UV/Vis-Spektren wurde ein enormer Einfluss der zugegebenen Menge Guanidincarbonat auf die Lage der Bandlückenenergien bei Temperaturen von 400 und 450 °C festgestellt. Im Vergleich zur Modifizierung mit Harnstoff kommt es zur Ausbildung einer Schulter im Bereich von 2,5 bis 3,0 eV. Wahrscheinlich sind bei den Temperaturen noch Reste von Guanidincarbonat vorhanden, welches das Licht möglicherweise besser absorbiert, als das TiO₂-Molekül.

In Tabelle 5-3 sind die Daten der Photokatalysatoren, die mit Stickstoff modifiziert wurden, zusammengefasst. Die Daten zeigen, dass die Phasenzusammensetzung von P25 bei der mit Guanidincarbonat modifizierten Probe bei 560 °C erreicht wird, im Vergleich dazu erreicht die mit Harnstoff modifizierte Probe dieses Verhältnis bereits bei 485 °C. Die Kristallitgrößen der beiden Katalysatoren sind identisch, was darauf hinweist, dass die Zugabe von Guanidincarbonat das Kristallitgrößenwachstum hindert. Mit einer Verschiebung von ca. 100 °C erreicht der mit Guanidincarbonat modifizierte Katalysator die Kristallitgrößen des mit Harnstoff modifizierten Katalysators.

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der Modifizierung mit Stickstoff

<i>N-Quelle</i>	<i>Harnstoff</i>	<i>Guanidin-carbonat</i>	<i>ohne Mo-difizierung</i>
Phasenumwandlung in °C	400-450	400-450	500
*T Katalyse in °C	485	560	520
Phasenzusammensetzung	88/12	88/12	94/6
d_{KA} Katalyse in nm	24,0	23,7	25,3
d_{KR} Katalyse in nm	43,6	47,7	43,7
Bandlückenenergie in eV	3,0	-	3,0
Umsatz in %	50,46	46,53	49,9
Halbwertszeit in s	17710	-	1800
initiale Reaktionsgeschwindigkeit in 10⁻⁶ mol m⁻³ s⁻¹	1,09	1,18	1,03

* Die Bezeichnung „T Katalyse“ entspricht der Kalzinierungstemperatur des für die Testung verwendeten Katalysators

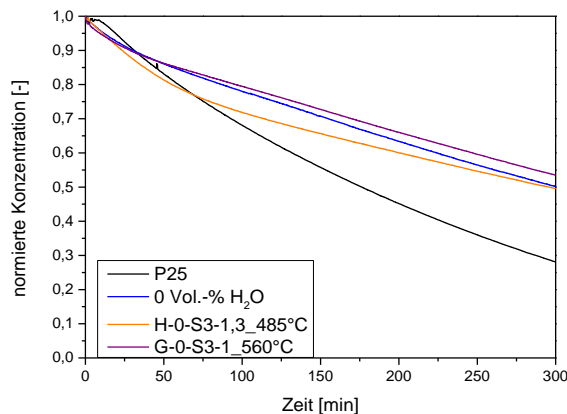


Abbildung 5-17: Vergleich des katalytischen Abbaus von Metylenblau anhand von P25 und Modifizierungen mit Guanidincarbonat, Harnstoff und absoluten Ethanol

Abbildung 5-17 zeigt einen Vergleich der photokatalytischen Aktivität zwischen den mit Stickstoff modifizierten Proben, P25 und einer Probe ohne Modifizierung. Die Ergebnisse zeigen, dass die hergestellten Proben nicht an die Aktivität von P25 herankommen. Der Zusatz von Guanidincarbonat führt zu keiner Verbesserung der photokatalytischen Aktivität im Vergleich der Probe ohne Zusätze. Der Zusatz von Harnstoff führt zunächst bis zu 67 min zu einer Steigerung der Aktivität, im weiteren Reaktionsverlauf tritt eine Desaktivierung des Katalysators ein und am Ende unterscheidet sich der Umsatz nicht von den restlichen Proben.

Die Modifizierung mit Stickstoff erfolgt über eine Substitution, der Stickstoff lagert sich an den Sauerstofffehlstellen an. Dies wird dadurch begünstigt, dass die beiden Elemente ähnliche Atomradien besitzen. Der empirische Atomradius von Sauerstoff beträgt 60 pm [151], der von Stickstoff 65 pm. Unterhalb von 72 pm [106] werden die Ionen anstelle von Sauerstoff in die TiO₂-Matrix eingebracht. Für beide Stickstoffquellen beginnt die Kristallisation von Anatas zwischen 400 und 450 °C. Wird nicht modifiziert beginnt sie bei etwa 500 °C. Durch beide Modifizierungen wird also die Kristallisation beschleunigt. Im weiteren Verlauf der Phasenumwandlung hemmt Guanidincarbonat die Umwandlung von Anatas in Rutil. Die Katalysatoren besitzen bei einem Phasenverhältnis von 88/12 vergleichbare Kristallitgrößen, allerdings beträgt der Temperaturunterschied, bei dem das Phasenverhältnis wird, ca. 100 °C. Die Rutilanteile korrelieren mit den dazugehörigen Kristallitgrößen. Zudem beträgt das Wasser/TIPOT-Verhältnis für die Proben 2,85, was für eine partielle Hydrolyse spricht und durch die Kondensation zu einer 3-dimensionalen Struktur führt. Guanidincarbonat ist die komplexere Verbindung, deren Zersetzungstemperatur bei ca. 198 °C [151] liegt. Die Zersetzungstemperatur von Harnstoff beträgt hingegen 133 °C [152]. Guanidincarbonat ist also folglich noch bei höheren

Kalzinierungstemperaturen in der TiO₂-Matrix zu finden und hemmt dadurch die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil.

5.2 Modifizierung mit Kalium

Die Modifizierung mit Kalium-Ionen erfolgte durch die Zugabe von Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat in 4 unterschiedlichen Ti/K-Verhältnissen, diese betragen 2/100, 2/10, 1/100 und 1/10. Zusätzlich wurde der Einfluss von Wasser auf die Synthese untersucht. Bei den Ti/K-Verhältnissen von 2/100 und 2/10 wurden 14 Vol.-% Wasser ins Lösungsmittel gegeben. Die Zugabe von 10 Vol.-% H₂O erfolgte bei den Proben 1/100 und 1/10. Auf der Grundlage der Ergebnisse der Modifizierung mit Kaliumcarbonat erfolgte die Zugabe von Kaliumnitrat in einem Ti/K-Verhältnis von 1/10 bei 10 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel. Für die Proben mit 10 Vol.-% Wasser wurde parallel eine Probe ohne Kaliumzusatz untersucht, um den Einfluss der Kalium-Ionen zu bestimmen. Im Anhang stellt die Tabelle 11-5 eine Übersicht zu den mit Kalium modifizierten TiO₂-Proben dar.

5.2.1 Modifizierung mit Kaliumcarbonat

5.2.1.1 Kristallitgrößen und Phasenzusammensetzung

Bei einem Wassergehalt von 10 Vol.-% wurden Ti/K-Verhältnisse von 1/10 (KC-1/10) und 1/100 (KC-1/100) untersucht. Zum Vergleich wurde eine Probe ohne zusätzliche Kaliumverbindung hergestellt. Die zur Auswertung verwendeten Pulverdiffraktogramme befinden sich im Anhang (Abbildung 11-31, 11-32 und 11-26).

Die Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung der drei Proben (Gl. (57)) sind in Abbildung 5-18 dargestellt. Die Umwandlung von Anatas in Rutil beginnt bei den zwei Proben KC-10-1/100 und der Referenz unterhalb von 400 °C. Die Phasenumwandlung bei einem Ti/K-Verhältnis von 1/100 beginnt zwischen 400 und 450 °C. Bis zu einer Temperatur von 450 °C sind die Phasenverhältnisse aller drei Proben vergleichbar, sie betragen etwa 91/9. Ab 450 °C findet bei der Probe ohne Kalium eine schnellere Umwandlung von Anatas in Rutil statt, welche bei 600 °C nahezu abgeschlossen ist, die Phasenzusammensetzung beträgt an diesem Punkt 1/99. Die Rutilanteile der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben nehmen hingegen nur langsam zu. Im Bereich von 450 bis 550 °C entwickelt die Probe KC-10-1/10 mehr Rutil als die Probe mit dem höheren Kaliumgehalt. Zwischen 550 und 600 °C steigt der Rutilgehalt von KC-10-1/100 stärker an als bei der Probe KC-10-1/10. Die A/R-Verhältnisse der Proben liegen bei

den Temperaturen von 550 und 600 °C zwischen 81/19 und 40/60 bzw. 71/29 und 54/46. Bei 800 °C ist die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil abgeschlossen.

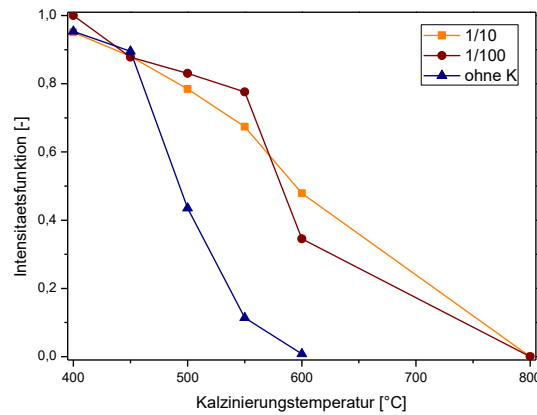


Abbildung 5-18: Vergleich der Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung bei Proben mit unterschiedlichen Ti/K-Verhältnissen (1/10 und 1/100) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperaturen und einer Probe ohne Kaliumzusatz

Die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas sind in Abbildung 5-19 dargestellt. Die Kristallite der mit Kalium modifizierten Proben wachsen im Vergleich zur unmodifizierten Proben langsam. Ein hohes Ti/K-Verhältnis von 1/100 zeigt im Temperaturbereich von 400 bis 550 °C kaum ein Wachstum der Anataskristallite. Das gleiche Verhalten zeigte bereits die Probe KC-15-2/100. Die Kristallitgrößen liegen in dem Bereich zwischen 5 bis 7 nm. Die Kalzinierung bei 600 °C führt zu Kristalliten mit einer Größe von 15 nm. Der Anstieg der Kristallitgrößen der Probe mit einem Ti/K-Verhältnis von 1/10 ist konstant. Im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C liegen die Kristallite zwischen 6 bis 23 nm. Die Kristallite der Proben ohne Kaliumcarbonat liegen zwischen 8 und 31 nm, wenn sie zwischen 400 und 550 °C kalziniert wurden. Für 600 °C zeigt Abbildung 5-19 eine Verringerung der Kristallitgröße. Das A/R-Verhältnis liegt bei 1/99, aufgrund der geringen Werte sind die Kristallitgrößen stark fehlerbehaftet.

Die Kristallitgrößen von Rutil sinken mit steigendem Kaliumgehalt. Die Probe mit einem Ti/K-Verhältnis von 1/10 und die nicht modifizierte Probe besitzen bei einer Kalzinierungstemperatur von 400 °C bereits die Modifikation Rutil, die Kristallitgrößen der Proben betragen 5 und 11 nm. Die Erhöhung des Kaliumgehalts führt zu einer Verschiebung der Phasenübergangstemperatur, da Rutil erst bei 450 °C detektiert wird. Die Kristallitgröße beträgt 14 nm. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C wachsen die Kristallite der Modifikation Anatas dieser Probe deutlich weniger als bei der Probe KC-10-1/10. Bei 550 °C beträgt die Kristallitgröße 21 nm. Zwischen 550 und 600 °C kommt es zu einem starken Wachstum der Kristallite. Dies

wurde bereits bei der Modifikation Anatas beobachtet. Dieses Verhalten ist auf die stark beschleunigte Umwandlung von Anatas zu Rutil (Abbildung 5-18) zurückzuführen, die im Bereich von 550 bis 600 °C stattfindet. Die Kristallitgrößen für die Probe KC-10-1/10 liegen in Temperaturbereich von 450 bis 600 °C zwischen 21 und 36 nm. Die Phasenumwandlungen der mit Kalium modifizierten Proben sind erst bei 800 °C abgeschlossen. Die Kristallitgrößen betragen 46 und 45 nm. Im Vergleich dazu findet die Phasenumwandlung des nicht modifizierten Materials bei geringeren Temperaturen statt und ist bereits bei ca. 600 °C abgeschlossen. Bei dieser Temperatur beträgt die Kristallitgröße von Rutil 46 nm. Im Bereich von 450 bis 550 °C liegen die Kristallitgrößen der Referenz zwischen 25 bis 44 nm. Im Vergleich zur Modifizierung mit Kaliumcarbonat werden bei geringeren Temperaturen größere Kristallite gebildet.

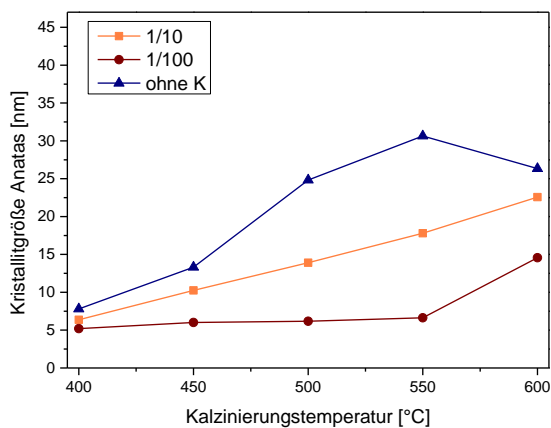


Abbildung 5-19: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit des Ti/K-Verhältnisses (1/10 und 1/100) und einer nicht modifizierten Probe (N4-10Vol-H₂O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

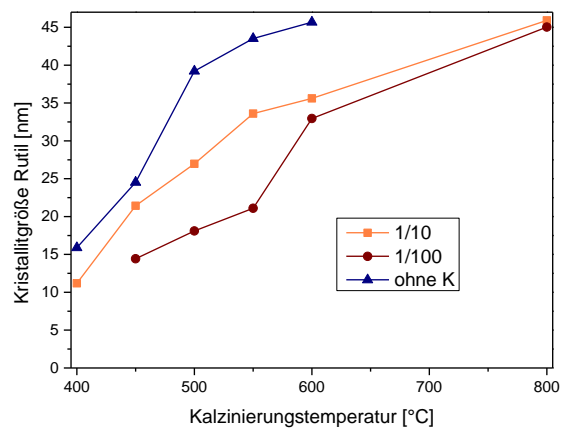


Abbildung 5-20: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit des Ti/K-Verhältnisses (1/10 und 1/100) und einer nicht modifizierten Probe (N4-10Vol-H₂O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

Bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C wurden bei den Proben KC-15-2/100 und KC-10-1/100 zusätzliche Reflexe detektiert (Abbildung 5-21). Die Analyse zeigt, dass es sich bei den zusätzlichen Reflexen um K₂Ti₆O₁₃ (Kaliumtitanoxid) handelt. Die Entstehung dieser Verbindung wurde von Bersani et al. [114] ebenfalls beobachtet. Durch die Entstehung von Kaliumtitanoxid sind die Titanzentren bereits gebunden, wodurch die Umwandlung von Anatas in Rutil behindert wird, da weniger Stellen für die Keimbildung zur Verfügung stehen. Dieses Verhalten konnte auch bei der Modifizierung von TiO₂ mit Al₂O₃ beobachtet werden [154]. Al₂O₃ lagert sich an den Oberflächen von TiO₂ an und beeinflusst die Orientierung der Anatas-Partikel. Dies führt wiederum zu einer verringerten Wachstumsrate.

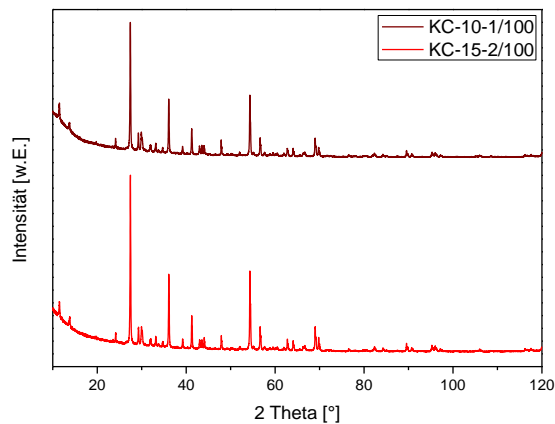


Abbildung 5-21: Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben KC-10-1/100 und KC-15-2/100 in Abhängigkeit vom Kalium- und Wassergehalt nach der Kalzinierung bei 800 °C

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine Erhöhung des Kaliumgehalts die Bildung von Rutil verzögert. Die Kristallitgrößen von Rutil und Anatas werden mit steigendem Kaliumgehalt deutlich geringer. Dieser Effekt zeigt sich sehr stark bei den Proben KC-10-1/100 und KC-15-2/100. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C wird keine Änderung der Kristallitgrößen der Modifikation Anatas beobachtet. Der Vergleich mit der Phasenumwandlung einer nicht modifizierten Probe zeigt eine deutliche Verzögerung des Phasenüberganges, sowie eine Verringerung der Kristallitgrößen der beiden Modifikationen. Die Kristallinität wird ebenso von Kaliumgehalt beeinflusst, eine steigende Menge Kaliumcarbonat führt zu geringeren Kristallinitäten (Vergleich der Abbildung 11-31, 11-32, 11-9 im Anhang). Bei 800 °C ist Anatas komplett in Rutil umgewandelt worden, bei hohen Kaliumkonzentrationen entstehen Mischungen aus Titandioxid und Kaliumtitanoxid.

5.2.1.2 Bandlückenenergien der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben

Abbildung 5-22 zeigt die Bandlückenenergien der Proben KC-10-1/10 und KC-10-1/100 bei Kalzinierungstemperaturen zwischen 400 und 600 °C. Als Referenz ist eine Probe ohne den Kaliumzusatz (N4-10Vol-H₂O) gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung des Kaliumgehalts eine Vergrößerung der Bandlückenenergie bewirkt. Im Vergleich zur Referenz verringert die Zugabe von Kalium im Verhältnis von 1/10 zunächst die Energie. Die Verzehnfachung des Kaliumgehalts führt zu einer Erhöhung des benötigten Energieeintrages.

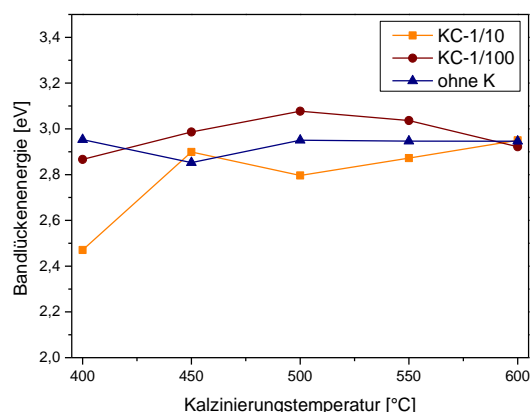


Abbildung 5-22: Bandlückenenergien der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben KC-10-1/10, KC-10-1/100 und der Referenz in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

5.2.1.3 Photokatalytische Aktivität der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben

Für die photokatalytischen Untersuchungen wurden Proben mit K/Ti-Verhältnissen von 1/100 und 1/10 ausgewählt. Die Proben wurden bei 480 und 495 °C kalziniert, um die Phasenzusammensetzung von P25 zu erhalten. Die Kalzinierung von KC-10-1/10 bei 480 °C ergibt ein Phasenverhältnis von 85/15, die Kristallitgrößen betragen 12 und 29 nm. Das Phasenverhältnis des zweiten Katalysators (KC-10-1/100_495°C) beträgt 89/11. Die Kristallitgröße von Anatas liegt bei 6 nm und die von Rutil bei 14 nm.

Tabelle 5-4: Eigenschaften der mit Kalium modifizierten TiO₂-Katalysatoren sowie deren Referenz (TiO₂-10)

Probenbezeichnung	Kalziniertemperatur [°C]	A/R-Verhältnis [-]
KC-10-1/10	480	85/15
KC-10-1/100	495	89/11
Referenz	450	77/23

Die Bandlückenenergien der Proben KC-1/10 und KC-1/100 betragen für beide Proben 3,1 eV. Sie sind damit höher als die der Referenz (2,95 eV). Die photokatalytischen Aktivitäten der Proben mit einem K/Ti-Verhältnis von 1/100 und 1/10 sind in Abbildung 5-23 dargestellt, zum Vergleich ist eine Probe ohne Kaliumcarbonat dargestellt.

Die mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben sind photokatalytisch aktiver als die Referenz ohne den Zusatz von Kalium. Mit steigendem Kaliumgehalt nimmt die photokatalytische Aktivität zu. Die Umsätze an MB nach einer Bestrahlungsdauer von 5 h betragen 94,5 (1/10) und 93,4 %, die Referenz erzielt einen Umsatz von 78,6 %. Die Zersetzung von Methylenblau schreitet bei der Probe KC-10-1/100_495°C deutlich schneller voran, deren Halbwertszeit liegt

bei 90 s. die Halbwertszeit von KC-10-1/10_480°C beträgt 540 s, die der Referenz 4690 s. Die schnellen Abbauraten zu Beginn der Reaktionen spiegeln sich ebenfalls in den dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wieder, sie betragen $1,05 \cdot 10^{-4}$, $4,89 \cdot 10^{-5}$ und $3,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

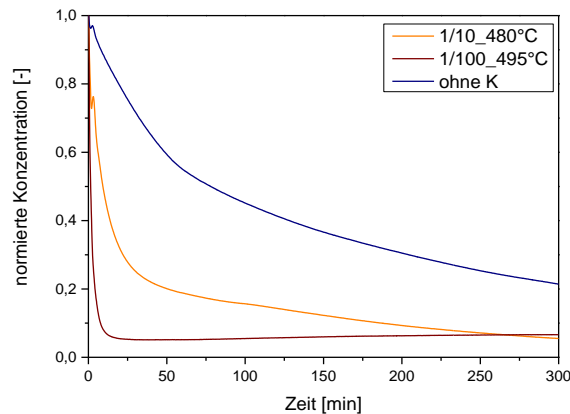


Abbildung 5-23: Vergleich des photokatalytischen Abbaus von Methylblau der mit Kaliumcarbonat modifizierten Proben (KC-1/10_480°C und KC-1/100_495°C) und der Referenz ohne Kaliumcarbonatzugabe

5.2.2 Modifizierung mit Kaliumnitrat

Die Modifizierung des Sol-Gel-Ansatzes mit Kaliumnitrat erfolgte auf der Grundlage der Ergebnisse aus 5.2.1. Für die Untersuchungen wurde ein Ti/K-Verhältnis von 1/10 (KN-10-1/10) gewählt. Die Probe wurde im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C in 50 K-Schritten kalziniert. Von diesen Proben wurden Röntgenpulverdiffraktogramme und UV/Vis-Messungen angefertigt. Die Auswertungen dieser Messungen lieferte die Kalzinierungstemperatur, bei der das Phasenverhältnis von P25 erreicht wurde. Die Probe wurde bei dieser Temperatur photokatalytisch untersucht. Zur Ermittlung des Einflusses von Kaliumcarbonat wurde zum Vergleich eine Probe ohne Kalium betrachtet.

5.2.2.1 Phasenzusammensetzung und Kristallitgrößenberechnung

Die Entwicklung des Phasenverhältnisses (Gl. (57)) von Anatas und Rutil ist in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur in Abbildung 5-24 dargestellt. Zum Vergleich ist die Phasenzusammensetzung einer Probe ohne Kaliumzusatz dargestellt. Bei beiden Proben beginnt die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil unterhalb von 400 °C. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 450 °C ist die Umwandlung bei der Probe mit Kaliumnitrat minimal weiter vorangeschritten. Bei 400 °C betragen die A/R-Verhältnisse 7/93 und 4/96, bei 450 °C 12/88 und 8/92. Ab 450 °C beschleunigt sich die Phasenumwandlung bei der Probe ohne Kalium sehr

stark. Die Probe KN-10-1/10 zeigt hingegen eine Verringerung der Phasenumwandlungsgeschwindigkeit. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C beträgt das Phasenverhältnis dieser Probe von Anatas zu Rutil 51/49. Bei der Referenzprobe ist hingegen die Phasenumwandlung mit einem Verhältnis von 99/1 fast vollständig abgeschlossen.

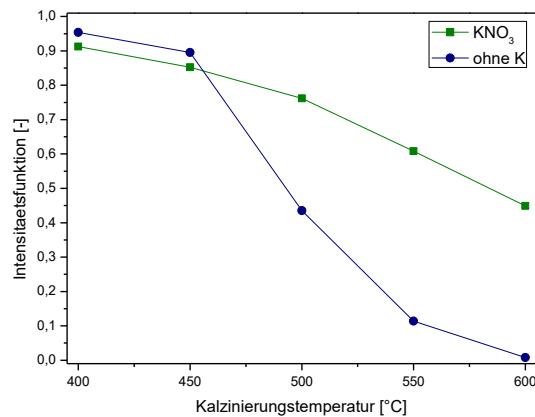


Abbildung 5-24: Intensitätsfunktionen der Phasenzusammensetzung einer mit Kaliumnitrat modifizierten Probe KN-10-1/100 und einer nicht modifizierten Probe in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

Die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur sind in Abbildung 5-25 und Abbildung 5-26 dargestellt. Die Zugabe von Kaliumnitrat verringert im Vergleich zur Referenz das Kristallitwachstum von Anatas, dessen Kristallitgrößen während der Kalzinierung im Bereich von 5 bis 20 nm liegen. Ohne die Zugabe von Kalium entstehen Kristallitgrößen zwischen 8 und 31 nm.

Die Kristallitgrößen der Modifikation Rutil betragen für beide Proben zu Beginn des Kalzinierungsvorganges 16 nm. Im weiteren Verlauf wachsen die Kristallite der Referenz stärker. Ab 500 °C ist der Unterschied zwischen den Kristallitgrößen konstant, dieser liegt bei 10 nm. Die Kristallitgrößen der Probe KN-10-1/10 und der Referenz betragen bei dieser Temperatur 30 und 39 nm. Am Ende des betrachteten Temperaturbereiches erreichen die Kristallite Werte von 36 und 46 nm. Durch die Zugabe von Kaliumnitrat werden Kristallitwachstum von Anatas und Rutil sowie Phasenumwandlung in Rutil stark gehemmt.

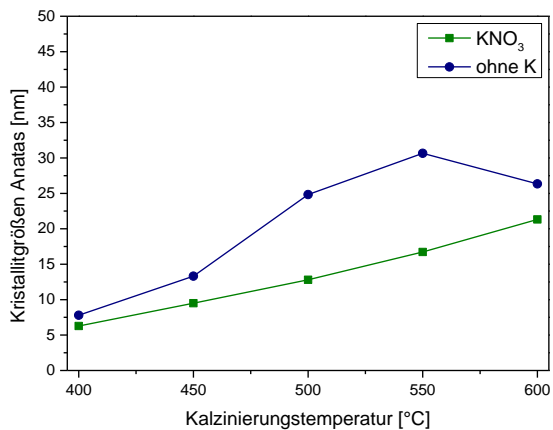


Abbildung 5-25: Vergleich des Kristallitwachstums von Anatase zwischen der Probe KN-10-1/10 und der Referenz ohne Kalium (N4-10Vol-H₂O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

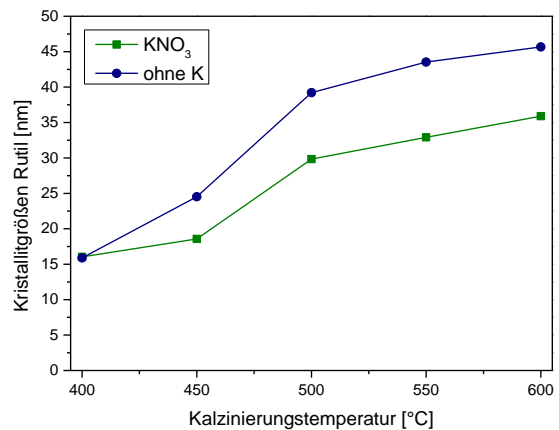


Abbildung 5-26: Vergleich des Kristallitwachstums von Rutil zwischen der Probe KN-10-1/10 und der Referenz ohne Kalium (N4-10Vol-H₂O) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

5.2.2.2 Bestimmung der Bandlückenenergien

Die Bandlückenenergien der mit Kaliumnitrat modifizierten Proben und einer nicht modifizierten Probe sind in Abbildung 5-27 dargestellt. Im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C sinken die Werte für die Modifizierung von 3,1 auf 3,0 eV. Bei der nicht modifizierten Probe liegen die Bandlückenenergien zwischen 2,9 und 2,95 eV. Im Vergleich zur Referenz führt eine Modifizierung mit Kaliumnitrat zu einem Anstieg der Bandlückenenergien.

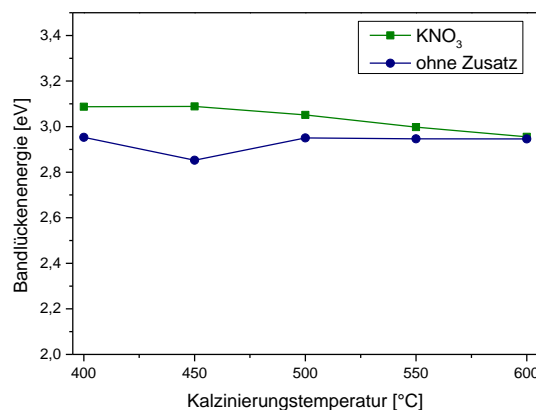


Abbildung 5-27: Vergleich der Bandlückenenergien einer mit KNO₃ modifizierten (KN-10-1/10) und einer nicht modifizierten Probe in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur

5.2.2.3 Ermittlung der photokatalytischen Aktivität

Die Probe KN-10-1/10 wurde für die photokatalytischen Untersuchungen bei 450 °C kalziniert. Bei dieser Temperatur entsteht ein Phasenverhältnis von 88/12, die Kristallitgrößen für Anatase

und Rutil betragen 10 und 19 nm. Zum Vergleich wurde eine nicht modifizierte Probe bei 460 °C kalziniert. Diese besitzt ein Phasenverhältnis von 66/34, die Kristallitgrößen betragen 13 und 25 nm. Die Bandlückenenergien der Katalysatoren liegen bei 3,1 für die modifizierte Probe und bei 2,95 eV für die Referenz. Die mit Kaliumnitrat modifizierte Probe erreicht trotz größerer Bandlücke einen deutlich höheren Umsatz als die nicht modifizierte Probe (78,6 %). Der Umsatz von MB nach 5 Stunden Bestrahlung beträgt 92,4 % (Abbildung 5-28). Die Halbwertszeit der Reaktion liegt bei 9 min und die initiale Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $4,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Referenzprobe erreicht eine Halbwertszeit von 78 min, dies entspricht fast dem zehnfachen Wert der Probe KN-10-1/10_450°C.

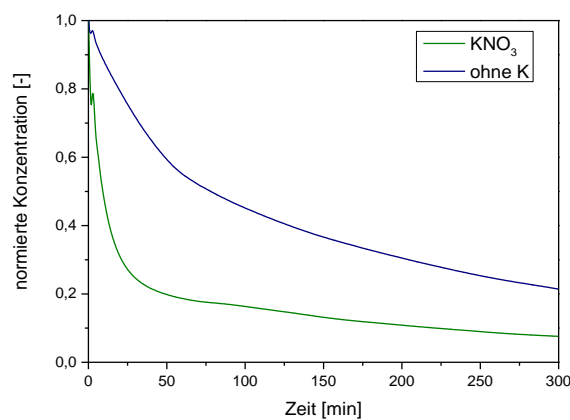


Abbildung 5-28: Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von der mit Kaliumnitrat modifizierten Probe KN-10-1/10_450°C und einer Probe ohne Kalium anhand des Abbaus von Methylenblau

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Referenz zu Beginn der Reaktion beträgt $3,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und ist damit um ein Zehntel langsamer. Die Zugabe von KNO_3 führt zu höheren Abbauraten, was auf Adsorption zurückzuführen ist. Zur Überprüfung wurde die spezifische Oberfläche des Katalysators mittels Stickstoffadsorption untersucht, sie beträgt $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Gegensatz dazu besitzen die Proben ohne den Zusatz von Kalium-Ionen keine nennenswerte spezifische Oberfläche. Die Unterschiede in den Oberflächen deuten darauf hin, dass es bei der Zugabe von Kalium, neben dem photokatalytischen Abbau von Methylenblau, zu einer vermehrten Adsorption des Farbstoffes oder zu einer besseren Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren kommt.

5.2.3 Vergleich und Zusammenfassung der Modifizierung mit Kalium-Ionen

Die Zugabe beider Kaliumverbindungen zur Sol-Gel-Synthese führt zu einer Verzögerung der Phasenumwandlung von Anatas in Rutil (Abbildung 5-29). Die Temperatur für den Beginn der

Phasenumwandlung liegt für die Kaliumverbindungen, die mit einem Verhältnis von 1/10 hergestellt wurden, wie auch bei der Referenz unterhalb von 400 °C. Eine Verzehnfachung der Menge Kaliumcarbonat hemmt die Umwandlung in Rutil und verschiebt die Umwandlungstemperatur in den Bereich von 400 bis 450 °C. Die Phasenumwandlung der Referenzprobe ist bei etwa 600 °C abgeschlossen, die Proben mit Kaliumcarbonat weisen bei dieser Temperatur noch deutliche Mengen an Anatas auf, (54/46 (KC-10-1/10) und 40/60 (KC-10-1/100)). Die Zugabe von Kaliumnitrat hemmt die Umwandlung geringfügig stärker, bei 600 °C wurde ein Phasenverhältnis von 51/49 erreicht. Da die Unterschiede der Phasenverhältnisse während des Kalzinierungsvorgangs konstant bleiben, ist auszuschließen, dass die Anionen den Phasenübergang beeinflussen (Abbildung 5-29).

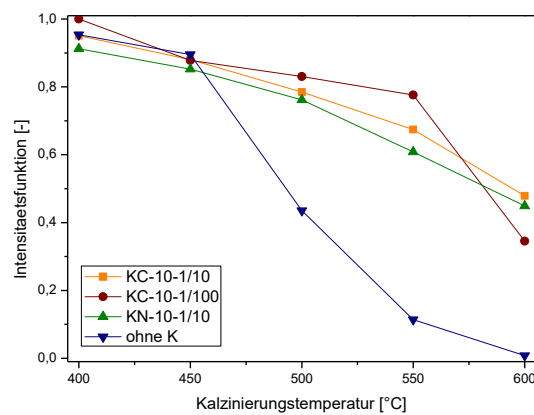


Abbildung 5-29: Intensitätsfunktion der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur bei der Zugabe verschiedener Kaliumverbindungen und 10 Vol.-% H₂O

Das Wachstum der Kristallite von Anatas wird ebenfalls durch die Zugabe von Kalium gehemmt. Die Wachstumsrate sinkt mit steigendem Kaliumgehalt. Die Proben KC-10-1/10 und KN-10-1/10 besitzen die gleichen Kristallitgrößen bei demselben Ti/K-Verhältnis. Bei der Probe KC-10-1/100 bleiben die Kristallitgrößen der Modifikation Anatas im Temperaturbereich von 400 bis 550 °C konstant. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallitgröße von Anatas nur vom Ti/K-Verhältnis beeinflusst wird, die enthaltenen Anionen besitzen keinen Einfluss.

Für die Kristallitgrößen von Rutil gilt wie bei Anatas, dass nur das Titan/Kalium-Verhältnis die Kristallitgrößen von Rutil beeinflussen. Die Anionen Carbonat und Nitrat haben keinen Einfluss auf die Phasenumwandlung und das Kristallitwachstum.

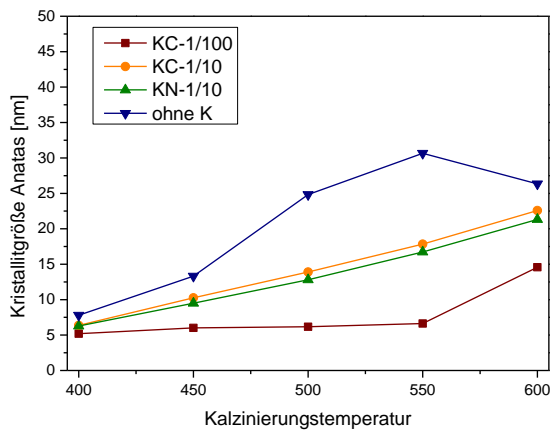


Abbildung 5-30: Kristallitwachstum von Anatase in Abhängigkeit von der K-Quelle und -gehalt sowie der Kalzinierungstemperatur

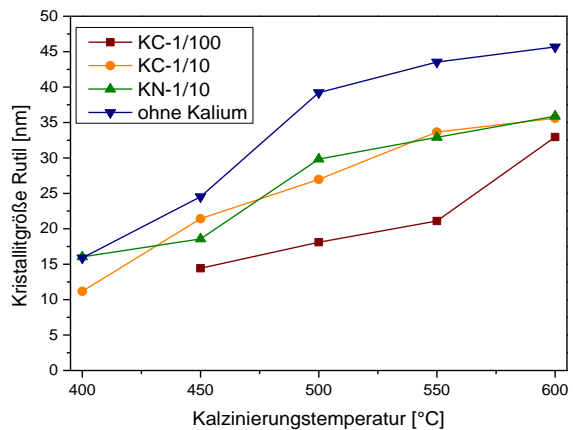


Abbildung 5-31: Kristallitwachstum von Rutil in Abhängigkeit von K-Quelle und -gehalt sowie der Kalzinierungstemperatur

Die Bandlückenenergien erhöhen sich durch die Zugabe von Kalium. Bei den Katalysatoren ist der Wert um mindestens 0,1 eV höher als bei der Probe ohne Kalium (Tabelle 5-5). Die Zusammensetzung von P25 wird von allen Proben im Temperaturbereich von 450 bis 495 °C erreicht. Die höchste Aktivität besitzt die Probe KC-10-1/100_495°C, die Aktivitäten der Proben KC-10-1/10 und KN-10-1/10 sind vergleichbar. Die Modifizierungen mit Kalium führen zu einer Verbesserung der Aktivität, was durch die Menge an Kalium gesteigert werden kann. Die spezifische Oberfläche der Probe KN-10-1/10_450°C und der Verlauf des Abbaus von Methylblau der Probe KC-10-1/100_495°C deuten darauf hin, dass die Proben den Farbstoff adsorbieren.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Kalium-Ionen zu einem Sol-Gel-Ansatz die Bildung von Rutil behindert, die Zusätze stabilisieren die Modifikation Anatase. Die Zugabe der Kaliumquellen verringert auch die Kristallitgrößen Modifikationen Anatase und Rutil. Die Ursache für die Verzögerung des Phasenübergangs liegt in dem Eintrag der Kalium-Ionen. Diese lagern sich in den Fehlstellen und in den Zwischenräumen des TiO₂-Gitters an, was laut Vargas et al. [108] ab einem Atomradius von 73 pm der Fall ist. Aufgrund ihres Durchmessers von 220 pm behindern sie dadurch die Phasenumwandlung von Anatase in Rutil. Die Packungsdichte des Materials nimmt zu, dadurch wird die Phasenumwandlung gehemmt, da die Ti-Zentren durch die K-Ionen voneinander abgeschottet werden und die Verteilung der zur Umwandlung nötigen Energie behindert wird. Bei sehr geringen Ti/K-Verhältnissen wurde die Entstehung von Kaliumtitanoxid beobachtet. Dies führt wiederum zu einer Blockierung der Nukleationszentren, da die Titanatome zum Teil anderweitig gebunden sind und durch die Fremdatome durch Veränderung der Orientierung am Wachstum gehindert werden. Dies erklärt

die Verschiebung der Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen bei hohen Kaliumgehalten. Dieses Verhalten konnte beispielsweise ebenfalls bei der Modifizierung von TiO₂ mit Al₂O₃ nachgewiesen werden [153]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Art der Anionen weder das Phasenverhältnis noch die Kristallitgrößen der beiden Modifikationen beeinflusst. Ebenso konnte kein Einfluss auf die photokatalytische Aktivität durch die Anionen nachgewiesen werden. Die photokatalytischen Aktivitäten der modifizierten Proben sind deutlich besser als die der nicht modifizierten Probe, obwohl deren Bandlückenenergien deutlich höher liegen.

Tabelle 5-5: Zusammenfassung der Eigenschaften und der katalytischen Daten von TiO₂-Proben, welche mit unterschiedlichen Kaliumquellen modifiziert wurden

<i>Ti/K</i>	<i>K₂CO₃</i>		<i>KNO₃</i>	<i>Referenz</i>
	<i>1/100</i>	<i>1/10</i>	<i>1/10</i>	-
Phasenumwandlung in °C	400-450	<400	<400	<400
*T Katalyse in °C	495	480	450	460
Phasenzusammensetzung	88/12	85/15	88/12	66/34
d_{KA} Katalyse in nm	6	12	10	13
d_{KR} Katalyse in nm	14	29	18	25
Bandlückenenergie in eV	3,08	3,05	3,09	2,95
Umsatz in %	93,4	94,5	92,4	78,6
Halbwertszeit in s	90	540	550	4690
initiale Reaktionsgeschwindigkeit in 10⁻⁶ mol m⁻³ s⁻¹	105	48,9	46,9	3,31

* Die Bezeichnung „T Katalyse“ entspricht der Kalzinierungstemperatur des für die Testung verwendeten Katalysators

Die Modifizierungen mit Kalium-Ionen führen bei den katalytischen Untersuchungen zu gesteigerten Aktivitäten. Untersuchungen der Oberflächen ergaben, dass in diesem Fall neben der photokatalytischen Zersetzung des Farbstoffes auch eine Adsorption des Farbstoffs vorliegt.

6. Beschichtung von Glassubstraten

Die Beschichtung von Glassubstraten erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Als Beschichtungsmethoden kamen das Dip-Coating und die Wirbelschicht (WBS) zum Einsatz. Als Trägermaterialien wurden Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0,75 bis 1 mm verwendet. Die Beschichtungslösungen waren P25-Suspensionen und TiO₂-Gele. Die Probenbezeichnungen sind im Anhang in Tabelle 11-6 und 11-7 zusammengefasst.

6.1 Beschichtung mittels Dip-Coating-Verfahren

Für die Beschichtungen mittels Dip-Coating wurden zwei unterschiedliche Trägersysteme untersucht. P25 wurde in drei verschiedenen Konzentrationen mit Ethanol vermengt. Mit diesen Suspensionen wurden unbehandelte und mit NaOH angeätzte Glaskugeln beschichtet. Weiterhin wurden Glaskugeln mit einem TiO₂-Gel beschichtet. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Schichten wurden XRD-Messungen durchgeführt. Der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Phasenzusammensetzung wurde untersucht. Dazu wurden die Proben mit drei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten einfach oder mehrfach beschichtet.

6.1.1 Beschichtung von Suspensionen aus P25 und Ethanol

Tauchbeschichtungen mit drei verschiedenen Konzentrationen einer Suspension von P25 in Ethanol wurden durchgeführt. Die Beschichtung erfolgte auf unbehandelte und im Vorfeld mit NaOH angeätzte Glaskugeln. Die beschichteten Kugeln wurden mittels Ramanspektroskopie und photokatalytisch untersucht. Die Verwendung zweier verschieden behandelte Träger sollte klären, ob das Ätzen der Kugeln und die dadurch entstandene größere Oberfläche die photokatalytische Aktivität steigert.

6.1.1.1 Mikroskopische Aufnahmen der beschichteten Glaskugeln

Abbildung 6-1 und 6-2 zeigen mikroskopische Aufnahmen einer unbehandelten Glaskugel und einer mit 50%-iger NaOH-Lösung angeätzten Glaskugel. Die Kugeln wurden mit drei Suspensionen beschichtet. Die Suspensionen wurden mit den Ziehgeschwindigkeiten von 2,5, 5 und 10 mm/s auf die Kugeln aufgetragen. Durch das Ätzen entsteht eine poröse Struktur. Dadurch kommt es zu einer Vergrößerung der Oberfläche, was die Strahlungsausbeute vergrößern soll. Allerdings zeigen die Abbildungen auch, dass durch das Ätzen der Kugeln Transparenz verloren geht.

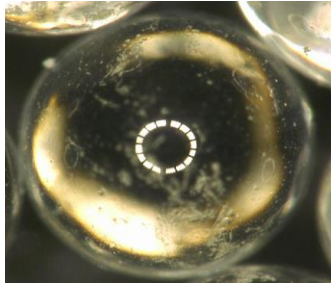


Abbildung 6-1: Mikroskopische Aufnahme einer unbehandelten Glaskugel

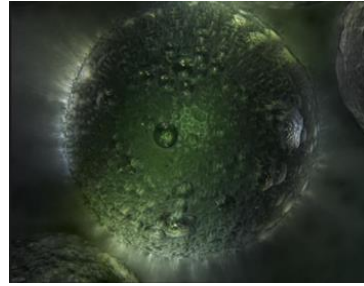


Abbildung 6-2: Mikroskopische Aufnahme einer angeätzten Glaskugel

In Abbildung 6-3 bis 6-5 sind Glaskugeln dargestellt, die mit der Suspension 3 ($c = 3 \text{ g/l}$) bei den drei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten beschichtet wurden. Mit steigender Ziehgeschwindigkeit nehmen, optisch gesehen, die Schichtdicke und auch der Bedeckungsgrad der Titandioxid-Schicht auf den Glaskugeln zu. Die Abbildungen zur Beschichtung mit Suspension 3 sind exemplarisch für alle Beschichtungen in diesem Kapitel dargestellt. Die Bilder der übrigen Proben befinden sich im Anhang (Abbildung 11-41 bis 11-46).

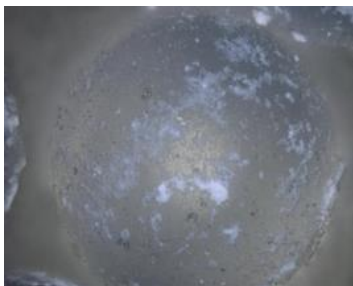


Abbildung 6-3: Mikroskopische Aufnahme einer Glaskugel, die mit S3 bei 2,5 mm/s beschichtet wurde

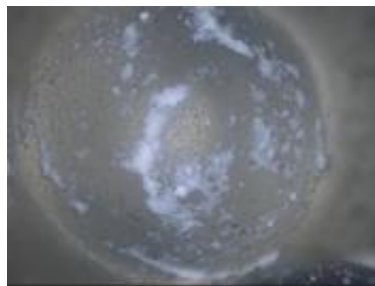


Abbildung 6-4: Mikroskopische Aufnahme einer Glaskugel, die mit S3 bei 5 mm/s beschichtet wurde



Abbildung 6-5: Mikroskopische Aufnahme einer Glaskugel, die mit S3 bei 10 mm/s beschichtet wurde

Für alle beschichteten Träger gilt laut der Theorie nach Landau-Levich (Gl. (15)), dass mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit und Konzentration von P25 die Menge von P25 auf den Kugeln steigen soll. Die Abbildungen zeigen allerdings, dass die Tauchbeschichtung bei Kugeln nicht zu homogenen Oberflächen führt. Die Bereiche, an denen die Kugeln auf dem Sieb liegen und an denen ihre Oberflächen aneinander liegen, werden nicht mit TiO_2 beschichtet.

6.1.1.2 Schichtdickenbestimmung mittels Ramanmikroskopie

Die Schichtdicken der mit P25 beschichteten Glaskugeln wurden mit Hilfe eines Tiefenscans der Ramanmikroskopie ermittelt. Abbildung 6-6 stellt die Schichtdicken der mit P25 beschichteten unbehandelten Kugeln dar. Die Schichtdicken der geätzten Kugeln sind in Abhängigkeit von der Suspensionskonzentration in Abbildung 6-7 gezeigt. Die Schichtdicken liegen im Bereich von 2,5 bis 5,5 μm . Die TiO_2 -Schichten auf den unbehandelten Glaskugeln liegen im Bereich von 4 bis 5,5 μm . Die Schichtdicken der Proben DC-S3 ($c = 3 \text{ g/l}$) und DC-S4 ($c =$

10 g/l) verringern sich mit steigender Ziehgeschwindigkeit. Die Beschichtungen mit der Suspension 5 ($c = 15$ g/l) zeigt eine Zunahme der Schichtdicke. Die größten Schichtdicken werden beim Aufbringen der Suspension 4 erreicht.

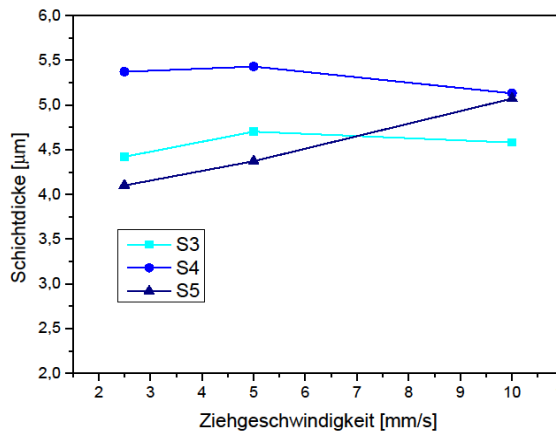


Abbildung 6-6: Schichtdicken von in unterschiedlichen Konzentrationen (3 (S3), 10 (S4) und 15 g/l (S5)) mit P25 beschichteten Glaskugel in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

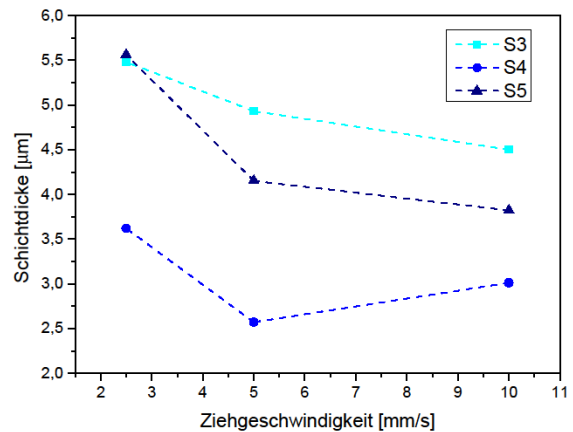


Abbildung 6-7: Schichtdicken von in unterschiedlichen Konzentrationen mit P25 (3 (S3), 10 (S4) und 15 g/l (S5)) beschichteten und angeätzten Glaskugeln in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

Die Ergebnisse der Schichtdicken von geätzten Kugeln sind widersprüchlich. Theoretisch sollte mit steigender Ziehgeschwindigkeit die Schichtdicke ansteigen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die größten Schichtdicken aller Proben bei Ziehgeschwindigkeiten von 2,5 mm/s erreicht werden. Die Proben DC-S3 und DC-S5 besitzen die maximalen Schichtdicken von 5,5 μm bei 2,5 mm/s. Mit steigender Ziehgeschwindigkeit werden die Schichtdicken geringer. Das Verhalten ist bei DC-S5 stärker ausgeprägt als bei DC-S3. Die Schichtdicken der Proben DC-S4 sind im Vergleich zu den übrigen Ergebnissen deutlich geringer. Die Schichtdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/s ist um 0,5 μm größer als bei 5 mm/s. Die Schichtdicken der Proben DC-S4 liegen zwischen 2,5 mm/s mit 3,5 μm.

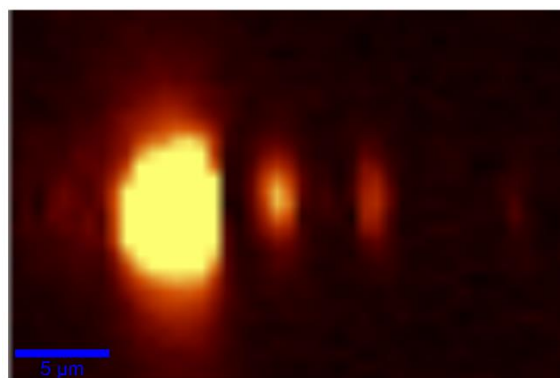


Abbildung 6-8: Ramanspektroskopie der TiO₂-Schicht (gelb) der Probe DC-S4_5, Maßstab 5 μm

Bei der Anwendung des Dip-Coatings entstehen inhomogene Schichten auf den Kugeln (Abbildung 6-3 bis 6-5). Die Ramanmikroskopie ist eine orts aufgelöste Methode, deshalb können die Schichtdicken nur exemplarisch für einen bestimmten Bereich ermittelt werden. Wie in Abbildung 6-8 zu sehen ist, handelt es sich nicht um konstante Werte. Die Schichtdicken können folglich nicht einwandfrei bestimmt werden. Zum einen sind die Schichten aufgrund der Beschichtungsmethode inhomogen und zum anderen misst die Analysemethode nur punktuell.

6.1.1.3 Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von unbehandelten und angeätzten Glaskugeln

In Abbildung 6-9 ist der photokatalytische Abbau an Glaskugeln, welche mit der Suspension 3 ($c_{P25} = 3 \text{ g/l}$) beschichtet wurden, dargestellt. Die Darstellung ermöglicht den Vergleich zwischen den angeätzten und unbehandelten Oberflächen sowie zwischen den unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

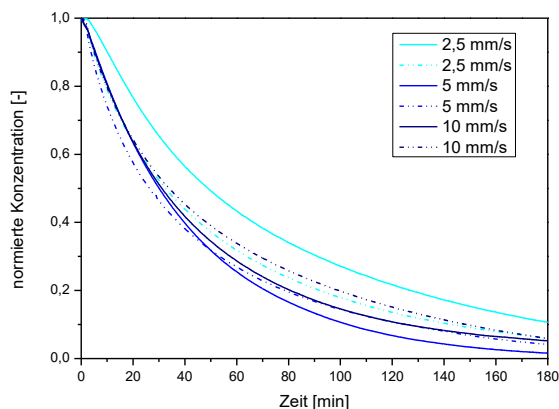


Abbildung 6-9: Abbau von Metylenblau der angeätzten(---) und unbehandelten (—) Proben DC-S3 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

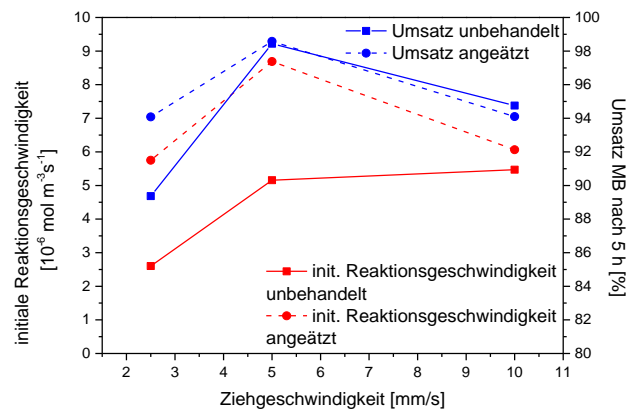


Abbildung 6-10: initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz der Proben DC-S3 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

Die photokatalytische Aktivität wurde anhand des Abbaus einer Metylenblau-Lösung ($c_0 = 5 \text{ mg/l}$) untersucht, die 3 Stunden bestrahlt wurde. Abbildung 6-9 und 6-10 zeigen die photokatalytischen Aktivitäten der Proben DC-S3. Einzig bei der Probe DC-S3_2,5 zeigt die angeätzte Probe eine höhere photokatalytische Aktivität als die unbehandelten Kugeln (Abbildung 6-9). Bei den übrigen Proben DC-S3_5 und DC-S3_10 sind die angeätzten Proben weniger aktiv als die unbehandelten. Die Betrachtung der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten und der dazugehörigen Umsätze von Metylenblau zeigen, dass es zunächst mit steigender Ziehgeschwindigkeit zu einer Steigerung beider Parameter kommt. Die Proben DC-S3_5 erzielen die besten Aktivitäten. Die Umsätze fallen bei einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/s. Die

initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der unbehandelten Kugeln bleiben konstant und sinken im Fall der angeätzten Kugeln.

Die Abbaureaktionen von Metylenblau der Proben DC-S4, unbehandelt und angeätzt, sind in Abbildung 6-11 dargestellt. Die Daten zeigen, dass das Ätzen der Proben die photokatalytische Aktivität nicht steigert, sondern verringert. Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die Umsätze sind im Vergleich zu denen der unbehandelten Proben deutlich geringer (Abbildung 6-12). Die Umsätze aller sechs Proben steigen mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit. Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der unbehandelten Proben sind für alle drei Versuche konstant. Bei den angeätzten Trägern ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 5 mm/s etwas verringert, bei den restlichen beiden Proben bleibt der Wert konstant.

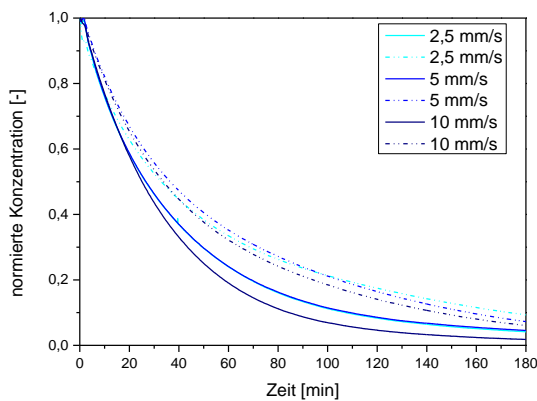


Abbildung 6-11: Abbau von Metylenblau der angeätzten (---) und unbehandelten (—) Proben DC-S4 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

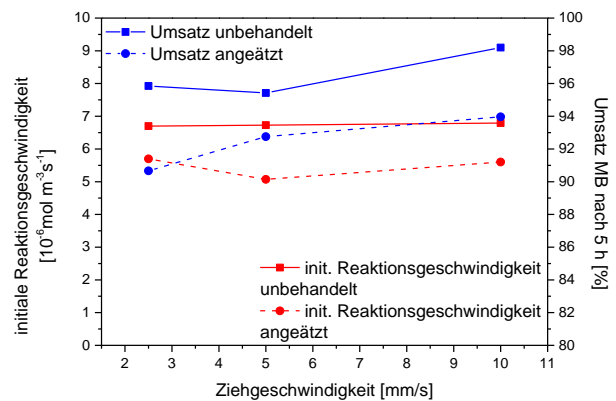


Abbildung 6-12: initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz der Proben DC-S4 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

Die Abbaureaktionen von Metylenblau der Proben DC-S5 sind in Abbildung 6-13 dargestellt. Mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit nimmt die photokatalytische Aktivität der drei Proben, deren Träger unbehandelt waren, ab. Die Aktivitäten der Beschichtungen auf angeätzten Trägern zeigen keine Verbesserung. Die Umsätze und initialen Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbildung 6-14) verdeutlichen die Erkenntnisse aus Abbildung 6-13. Die Ätzung der Glaskugeln erhöht nicht die photokatalytische Aktivität. Die Umsätze der unbehandelten Träger fallen deutlich mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit, gleiches gilt für die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten.

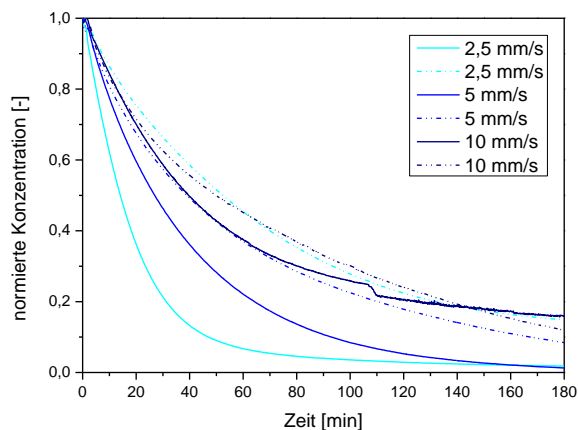


Abbildung 6-13: Abbau von Methylenblau der angeätzten (- -) und unbehandelten (—) Proben DC-S5 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

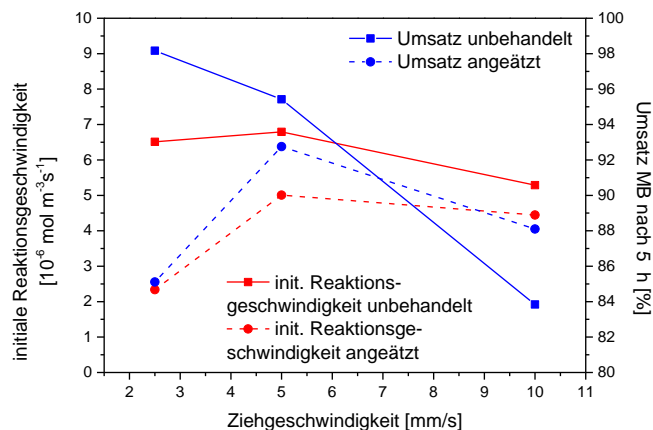


Abbildung 6-14: initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz der Proben DC-S5 in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit

Das Anätzen der Glaträger steigert die photokatalytische Aktivität der beschichteten Glaskugeln nicht. Ein direkter Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit und Aktivität konnte nicht nachgewiesen werden. Tendenziell nimmt die Aktivität bei den unbehandelten Trägern bei den Versuchen DC-S3 und DC-S4 mit steigender Ziehgeschwindigkeit zu. Bei den Proben, die mit der Suspension 5 ($c_{P25} = 15 \text{ g/l}$) beschichtet wurden, sinkt die Aktivität mit steigender Ziehgeschwindigkeit. Für dieses Verhalten kommen zwei mögliche Ursachen in Betracht. Zum einen könnte die maximale Schichtdicke der TiO_2 -Schicht erreicht sein, sodass sich die Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle der Beschichtung mit S5 nicht mehr steigern lassen, da nicht mehr genügend Strahlung durch die Schicht kommt. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Beschichtungen bei der Suspension 5 so dünn sind, dass weniger Material auf den Kugeln vorhanden ist.

Die verringerte photokatalytische Aktivität der angeätzten Kugeln kann durch den verminderten Lichteintrag erklärt werden. Durch die Ätzung entstehen trübe Bereiche auf den Glaskugeln. Werden diese beschichtet und photokatalytisch getestet wird die Effektivität der Strahlung herabgesetzt. Die Eindringtiefe der Strahlung wird minimiert, da nach dem Ätzen der Weg der einfallenden Strahlung verändert wird. Folglich kann die vorher erreichte photokatalytische Aktivität nicht mehr eingestellt werden.

6.1.2 Beschichtungen mit TiO₂ aus einem Sol-Gel-Ansatz

6.1.2.1 Phasenanalyse und Kristallitgrößen auf Glasoberflächen

In Abbildung 6-15 sind die Pulverdiffraktogramme von TiO₂-Beschichtungen auf Glaskugeln aus einer Sol-Gel-Synthese (10 Vol.-% H₂O) dargestellt. Dazu wurden zunächst mittels Dip-Coating Glaskugeln mit dem TiO₂-Gel bei einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm/s beschichtet. Anschließend wurden die beschichteten Glaskugeln in fünf Tiegel aufgeteilt und bei fünf verschiedenen Temperaturen im Ofen kalziniert. Da die Schichten nicht stabil waren, entstand beim Sieben pulverförmiges TiO₂, welches röntgendiffraktometrisch analysiert wurde. Die Ergebnisse in Abbildung 6-15 zeigen, dass die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil im Temperaturbereich zwischen 550 - 600 °C startet. Rutil wird erst bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C nachgewiesen, das Intensitätsverhältnis zwischen Anatas und Rutil beträgt 94/6.

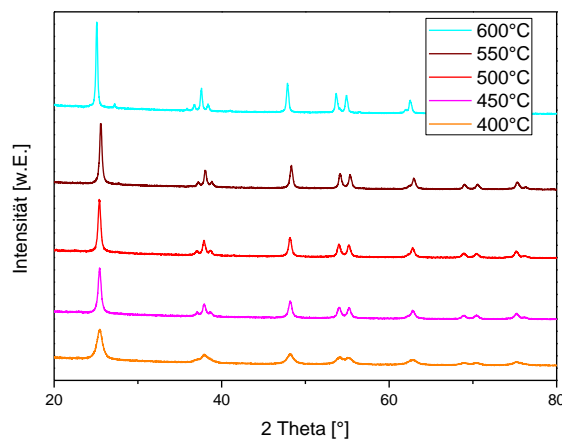


Abbildung 6-15: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von TiO₂-Beschichtungen (Sol-Gel) auf Glaskugeln in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

Abbildung 6-16 stellt die Abhängigkeit der Kristallitgrößen der Modifikationen Anatas und Rutil von der Kalzinierungstemperatur dar. Die Abschätzung der Kristallitgrößen zeigt, dass die Kristallitgrößen von Anatas über dem gesamten Temperaturbereich 10 bis 32 nm betragen. Das Wachstum der Kristallite erfolgt im Bereich von 450 bis 550 °C langsamer, sie vergrößern sich von 19 auf 24 nm. Bei einer Temperaturspanne von 100 K wachsen die Kristallite gleichmäßig um durchschnittlich 0,05 nm/K. Im Vergleich dazu wachsen die Kristallite im Temperaturbereich von 400-450 °C und 550-600 °C deutlich schneller. Zu Beginn der Kalzinierung liegt die Wachstumsrate bei 0,176 und am Ende bei 0,162 nm/K. Bei 600 °C wird Rutil in der Probe nachgewiesen, dessen Kristallitgröße 48 nm beträgt.

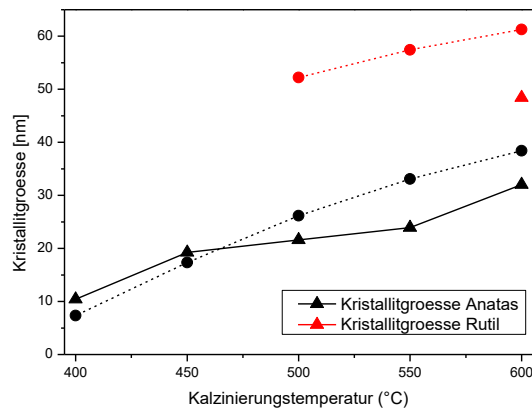


Abbildung 6-16: Vergleich der Kristallitgrößen von Anatase und Rutile in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur zwischen beschichteten Glaskugeln (—Δ—) und einer pulverförmigen Probe (---•---)

Die Proben der Messung DC-SG-0,83, DC-SG 1,67 und DC-SG-2,5, welche unterschiedlich oft beschichtet wurden, wurden aufgrund der Ergebnisse aus Abbildung 6-15 für die photokatalytischen Untersuchungen bei 600 °C kalziniert. Die Pulver wurden wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, für die XRD-Untersuchungen vorbereitet. Die Glaskugeln wurden mit Ziehgeschwindigkeiten von 0,83, 1,67 und 2,5 mm/s beschichtet. Die Messergebnisse sind im Anhang (Abbildung 11-34 bis 11-36) in dargestellt. In Abbildung 6-17 ist der Anteil von Rutile in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit aufgetragen. Nur die Proben, die 5-fach beschichtet wurden, zeigen einen Anstieg vom Rutilegehalt mit steigender Ziehgeschwindigkeit. Bei der einfachen Beschichtung ist die Tendenz fallend. Die dreifache Beschichtung zeigt zunächst eine Zunahme von Rutile bei 1,67 mm/s, der Gehalt sinkt anschließend allerdings deutlich wieder ab.

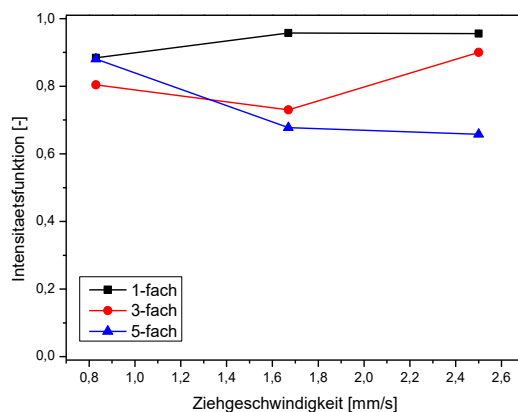


Abbildung 6-17: Intensitätsfunktion von Rutile und Anatase in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen (1-, 3- und 5-fach) und der Ziehgeschwindigkeit

Die Kristallitgrößen von Anatase und Rutile für unterschiedlich oft beschichtete Glaskugeln in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit sind in Abbildung 6-18 und Abbildung 6-19 gezeigt.

Die Ergebnisse lassen keine eindeutigen Aussagen zu. Es ist davon auszugehen, dass kein Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit und Kristallitgröße existiert.

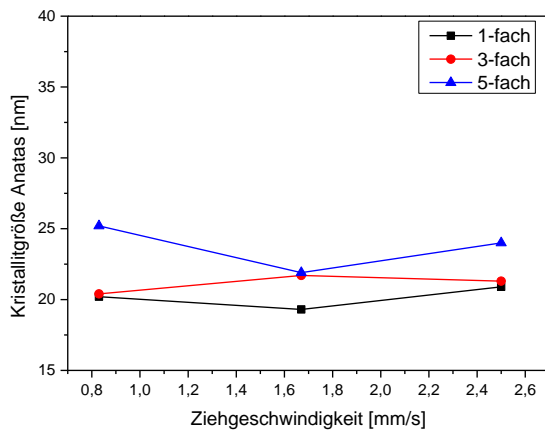


Abbildung 6-18: Vergleich der Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen (1-, 3- und 5-fach) und der Ziehgeschwindigkeit

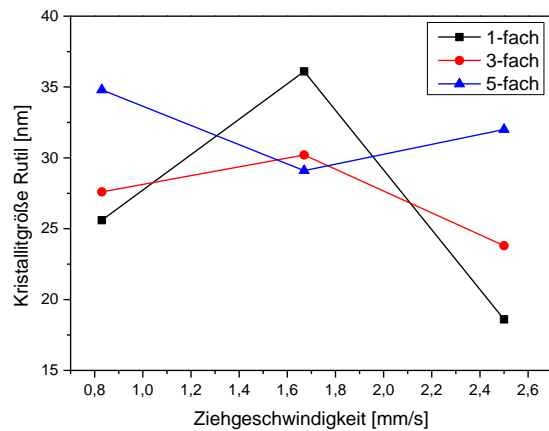


Abbildung 6-19: Vergleich der Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen (1-, 3- und 5-fach) und der Ziehgeschwindigkeit

Um weitere Einflussfaktoren zu überprüfen, wurden die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil in Abhängigkeit des Rutilanteils aufgetragen (Abbildung 6-20 und Abbildung 6-21). Bei den Kristallitgrößen von Anatas wird deutlich, dass eine Abhängigkeit zwischen den Werten und dem Anteil von Rutil besteht. Zudem führt eine höhere Ziehgeschwindigkeit und eine häufigere Beschichtung bei den Proben DC-SG-1,67 und DC-SG-2,5 zu größeren Kristalliten. Die Probe, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,83 mm/s beschichtet wurde, folgt diesem Trend für die fünffache Beschichtung nicht. Die Ziehgeschwindigkeit ist zu gering gewählt, um in diesem Falle eindeutige Aussagen zu treffen.

Bei den Kristallitgrößen von Rutil zeigt die Probe, die mit 0,83 mm/s beschichtet wurde bei der fünffachen Beschichtung ebenfalls ein deutliches Kristallitwachstum bei Verringerung des Rutilgehalts. Ursache dafür ist wahrscheinlich die geringe Ziehgeschwindigkeit, die wiederum zu geringen Schichtdicken führt. Bei den Proben DC-SG-1,67 und DC-SG-2,5 wird ein gegenläufiger Trend beobachtet. Die Kristallitgrößen der Probe DC-SG-1,67 sinken mit zunehmendem Rutilgehalt. Bei der Beschichtung mit 2,5 mm/s steigen die Kristallitgrößen mit dem Rutilgehalt.

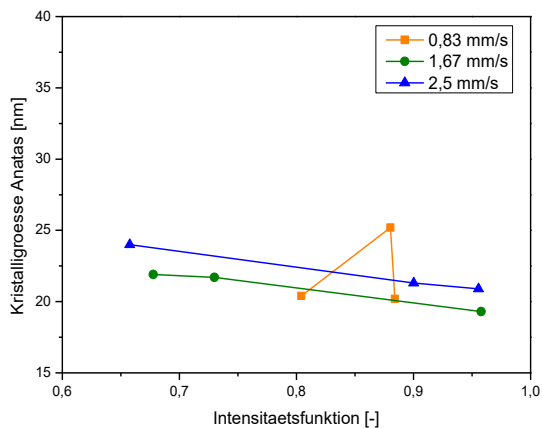


Abbildung 6-20: Vergleich der Kristallitgrößen von Anatase in Abhängigkeit von Rutilgehalt und unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeiten

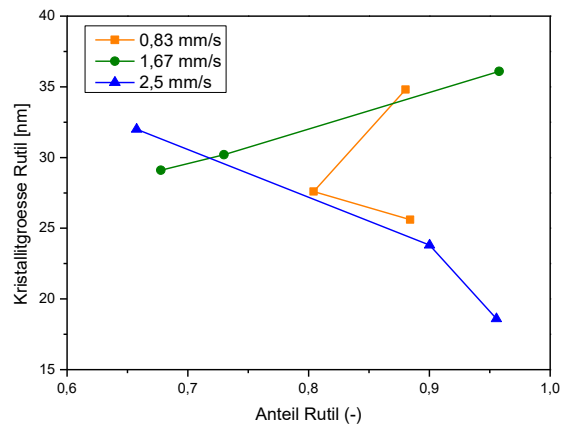


Abbildung 6-21: Vergleich der Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit von Rutilgehalt und unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeiten

Die Phasenanalyse zeigt, dass der Phasenübergang bei den beschichteten Glaskugeln im Bereich zwischen 550 und 600 °C stattfindet. Eine Kalzinierung bei höheren Temperaturen ist mit diesen Trägern nicht möglich, da das Glas zu Schmelzen beginnt. Ein Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit und Phasenzusammensetzung bzw. Kristallitwachstum konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Methode des Dip-Coatings ungeeignet für die Beschichtung sphärischer Körper ist. Aufgrund ihrer Form kommt es zum einen zu unterschiedlichen Benetzungen und zum anderen kann sich an den Kontaktpunkten zwischen den Kugeln keine Beschichtungslösung anlagern.

6.1.2.2 Schichtdickenbestimmung mittels Ramanspektroskopie

Die Ergebnisse zu den Schichtdicken sind in Abhängigkeit von der Anzahl der Wiederholungen und der Ziehgeschwindigkeit in den Abbildung 6-22 und Abbildung 6-23 dargestellt. Bei beiden Abbildungen können keine eindeutigen Zusammenhänge gefunden werden. Die Schichtdicken steigen weder wie erwartet mit der Ziehgeschwindigkeit noch mit der Anzahl der Wiederholungen. Die Proben zeigen komplett unterschiedliche Trends.

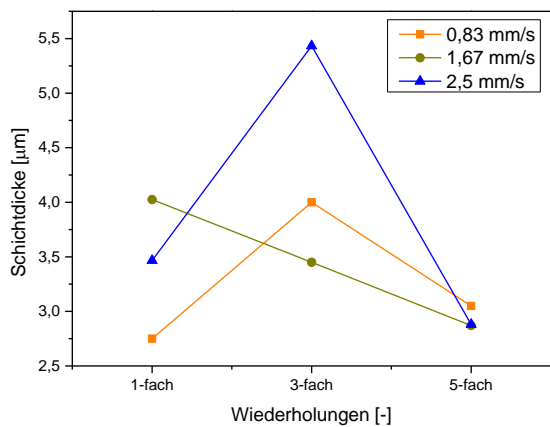


Abbildung 6-22: Schichtdicke beschichteter Glaskugeln (Dip-Coating) in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeiten und Anzahl der aufgetragenen Schichten

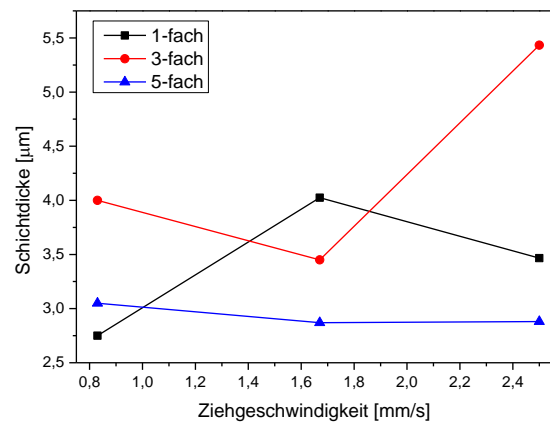


Abbildung 6-23: Schichtdicke beschichteter Glaskugeln (Dip-Coating) in Anhängigkeit von der Anzahl der aufgetragenen Schichten und der Ziehgeschwindigkeit

6.1.2.3 Photokatalytischer Abbau von Methylenblau

Abbildung 6-24 und Abbildung 6-25 stellen den photokatalytischen Abbau von Methylenblau ($c_0 = 5 \text{ mg/l}$) von Proben, die mit 0,83 und 1,67 mm/s beschichtet wurden, über ein Zeitintervall von 5 Stunden dar. In Abbildung 6-26 ist Gleiches für die Probe DC-SG-2,5 dargestellt.

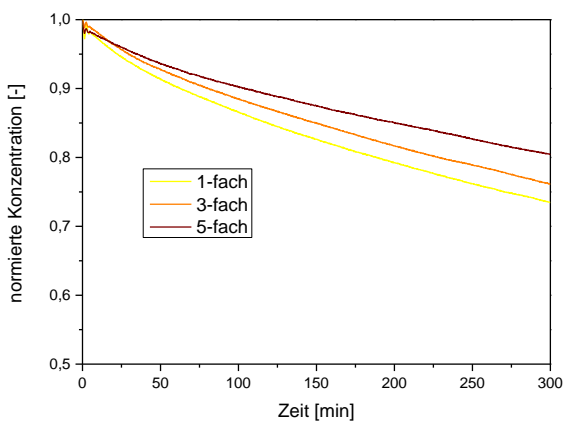


Abbildung 6-24: Abbau von Methylenblau der Proben DC-SG-0,83 in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Schichten über 5 Stunden

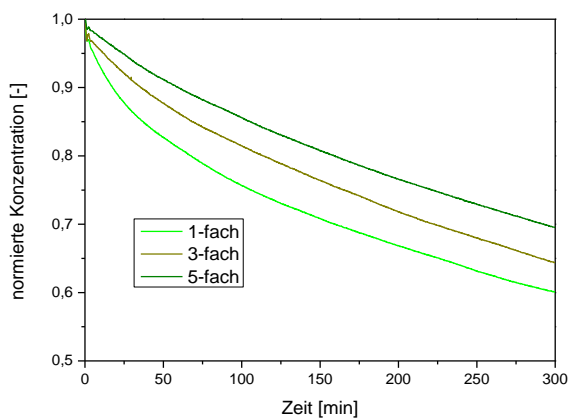


Abbildung 6-25: Abbau von Methylenblau der Proben DC-SG-1,67 in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Schichten über 5 Stunden

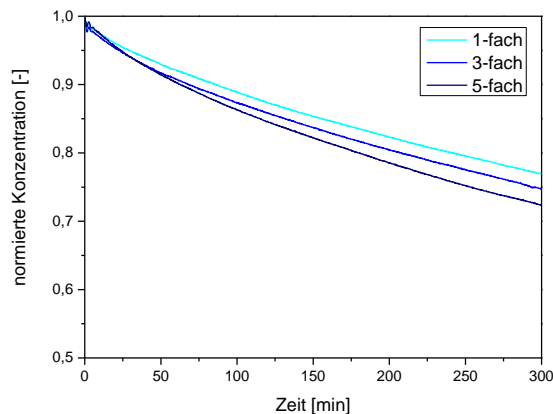


Abbildung 6-26: Abbau von Methylenblau der Proben DC-SG-2,5 in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Schichten über 5 Stunden

Die Abbildung 6-27 und Abbildung 6-28 zeigen den Zusammenhang der initialer Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes nach 5 in Abhängigkeit zur Ziehgeschwindigkeit. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Beschichtungen über das Tauchverfahren ungeeignet für Glaskugeln sind. Die gewünschten Ergebnisse zu den Mehrfachbeschichtungen führten nicht zum gewünschten Effekt.

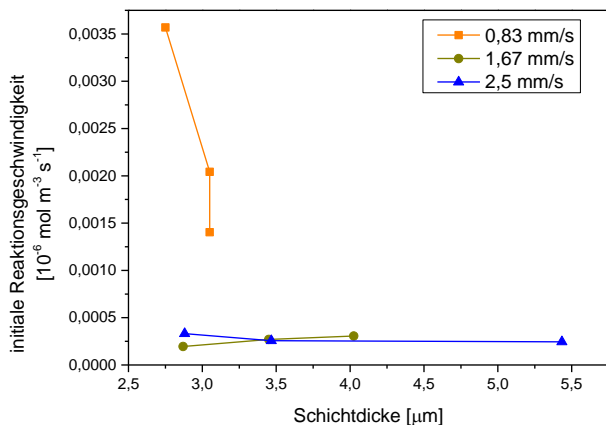


Abbildung 6-27: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke

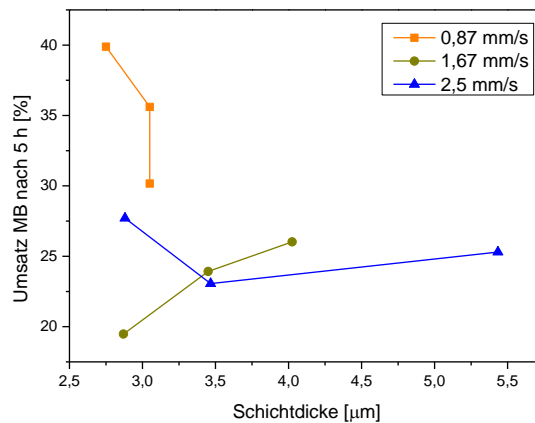


Abbildung 6-28: Umsatz von MB nach 5 h in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke

6.1.3 Zusammenfassung und Auswertung der Ergebnisse

Ein Vergleich der Schichtdicken von P25 auf den unterschiedlich vorbehandelten Trägern zeigt, dass insgesamt eine maximale Schichtdicke von 5,5 μm erreicht wird. Mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit schwanken die Schichtdicken der angeätzten Glaskugeln sehr stark und nehmen ab. Dieses Verhalten wurde bei den unbehandelten Glaskugeln nicht beobachtet. Die unterschiedliche Verteilung der Schichtdicken zwischen den beiden Trägersystemen ist zum Teil

der Methode geschuldet, die zur Auswertung herangezogen wurde. Die angeätzten Glaskugeln besitzen eine stark zerklüftete Oberfläche, dadurch kann sich in den Poren theoretisch mehr Titandioxid anlagern. Da die Ramanmikroskopie ortsgebunden ist, lassen die ausgewählten Werte der Schichtdicken keine validierten Aussagen hinsichtlich der durchschnittlichen Schichtdicken auf den Kugeln zu. Ursache dafür, dass die Schichtdicken der angeätzten Glaskugeln bei Ziehgeschwindigkeit ab 2,5 mm/s nicht ansteigen, könnte auch das Erreichen einer maximalen Schichtdicke sein, die in diesem Fall bei ca. 5,5 μm liegt. Wenn dickere Schichten aufgetragen werden, könnte dies ein Abplatzen der Schichten zur Folge haben, sodass die Schicht nicht weiterwächst. Bei den unbehandelten Glaskugeln beträgt die maximale Schichtdicke ebenfalls 5,5 μm , was die vorherige Theorie nochmal bekräftigen würde.

Eine Ätzung der Glasoberfläche führt zu keiner verbesserten photokatalytischen Aktivität der Proben. Bis auf eine Ausnahme waren die Ergebnisse schlechter als die der unbehandelten Glasoberflächen. Durch das Ätzen wird eine größere Oberfläche geschaffen, allerdings geht dadurch auch die Transparenz der Glaskugeln verloren. Durch die veränderten Brechungsverhältnisse des Lichts kommt nicht mehr genügend Strahlung in die Katalysatorpackung, was wiederum eine Verringerung der Aktivität mit sich bringt. Zudem ist die Methode des Dip-Coatings für die Beschichtung von Kugeln ungeeignet. Bei den Proben S3 und S4 steigt die Aktivität mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit, bei der Probe S5 ist das Verhalten gegenteilig. Die Schichtdicken von S5 steigen mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit von 4 auf 5,5 μm , die photokatalytische Aktivität nimmt hingegen ab. Da die maximal erreichte Schichtdicke aller untersuchten Proben 5,5 μm nicht überschreitet und es Proben mit höheren Aktivitäten gibt, könnte darauf geschlossen werden, dass die verwendeten P25-Mengen zu hoch für die Beschichtung ist. Möglicherweise kommt es zu weniger punktuellen Anlagerungen, sodass die Gesamtmenge an TiO_2 abnimmt.

Die Beschichtung mit einem TiO_2 -Sol auf Glasträgern und der anschließenden Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 $^\circ\text{C}$ erzeugt Anataskristallite mit einer Größenordnung von 10 bis 32 nm. Die Modifikation Rutil entsteht zwischen 550 und 600 $^\circ\text{C}$ mit einer Kristallitgröße von 48 nm. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Pulvern, die durch die Trocknung bei Raumtemperatur (Abbildung 6-16) hergestellt wurden, zeigt eine Verschiebung der Phasenübergangstemperatur um 200 $^\circ\text{C}$. Mögliche Ursache für dieses Verhalten ist, dass TiO_2 als Schicht auf den Glaskugeln aufgetragen ist. Es ist bekannt, dass Glas eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Im Vergleich zu den pulverförmigen Proben, die im Bulk getrocknet wurden ist die Über-

tragung der zur Umwandlung benötigten Energie schlechter. Die durch das Kalzinieren entstandene Wärmeenergie kann sich nicht in alle Richtungen durch die Probe verteilen, sondern ihr Transport wird durch Schichtdicke und Glasoberfläche limitiert.

Eine Abhängigkeit zwischen Phasenzusammensetzung, Kristallitgröße, Ziegeschwindigkeit und Mehrfachbeschichtungen konnte nicht beobachtet werden. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die verwendete Beschichtungsmethode, das Dip-Coating, die Ergebnisse sehr stark verfälscht, da keine gleichmäßigen Schichten aufgetragen werden können. Die Mehrfachbeschichtungen haben nicht zum gewünschten Effekt geführt.

6.2 Beschichtung mittels Wirbelschicht

Die Beschichtungen mittels Wirbelschicht wurden im Rahmen der Masterarbeit von Benjamin Krüger durchgeführt [155]. Zunächst wurden Glaskugeln ($d = 0,75\text{-}1\text{ mm}$) mit einer wässrigen P25-Suspension beschichtet. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde getestet, ob dieses Beschichtungsverfahren mit einer Sol-Gel-Synthese realisiert werden kann. Da die Explosionsgrenze von Ethanol im Bereich von 3,1 bis 27,7 Vol.-% [155] liegt, wurde Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet. Um eine Erhöhung der Schichtdicke an P25 zu erzielen, wurde für wässrige Suspensionen Methylcellulose als Binder eingesetzt.

In Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer erfolgte die Charakterisierung der Proben anhand von REM, um die Oberflächenbeschaffenheit der beschichteten Träger zu betrachten. Mit Hilfe der Ramanmikroskopie nach vorherigem Einbetten der Kugeln in Harz, sowie das darauffolgende Anschleifen der Kugeln, wurden die Schichtdicken der TiO_2 -Schichten bestimmt. Anhand des photokatalytischen Abbaus von Metylenblau wurde die Aktivität der TiO_2 -Schichten ermittelt. Dazu wurde eine Metylenblau-Lösung ($c_0 = 10\text{ mg/l}$) drei Stunden bestrahlt. Eine Übersicht zu den Proben befindet sich im Anhang in Tabelle 11-7.

6.2.1 Beschichtung von Glaskugeln mit einer wässrigen P25-Suspension

6.2.1.1 Charakterisierung der Oberfläche und der Schichtdicken

Glaskugeln aus Kalknatronglas wurden mit einer Suspension von P25 in Wasser mittels Wirbelschichtverfahrens beschichtet. Nach einer Beschichtungsdauer von 5, 10, 20, 30, 50 und 140 min wurden Proben entnommen und mit Hilfe verschiedener Methoden charakterisiert. Mit zunehmender Beschichtungsdauer kommt es zum Wachstum der TiO_2 -Schicht. Die REM-Aufnahmen nach einer Beschichtung von 5, 50 und 140 min sind in Abbildung 6-29 dargestellt.

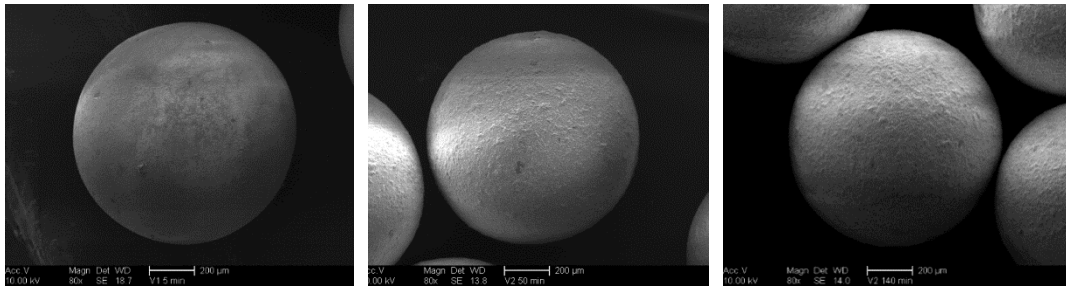


Abbildung 6-29: REM-Aufnahmen der TiO_2 -Schichten der mit der Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 nach 5, 50 und 140 min; Maßstab 200 μm .

Die Aufnahmen zeigen, dass mit Zunahme der Beschichtungszeit die Schichtdicke von P25 ansteigt. Die entstandenen Schichten sind nicht homogen. Beim Beschichtungsvorgang bilden sich Ansammlungen von TiO_2 (Abbildung 6-30).

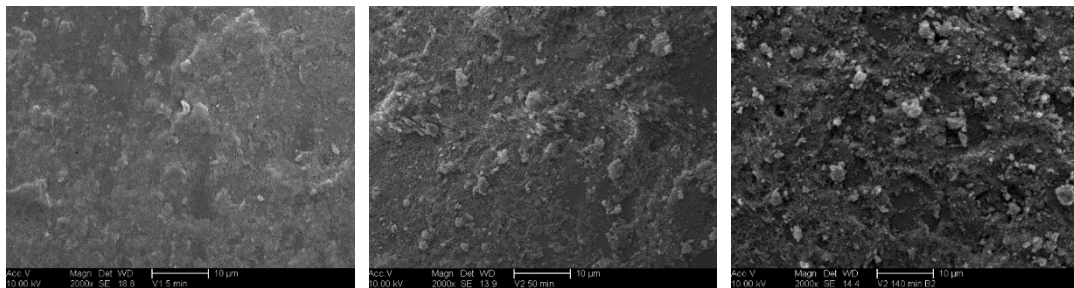


Abbildung 6-30: REM-Aufnahmen mit vergrößerter Oberfläche der TiO_2 -Schichten, der mit der Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 nach 5, 50 und 140 min; Maßstab 10 μm

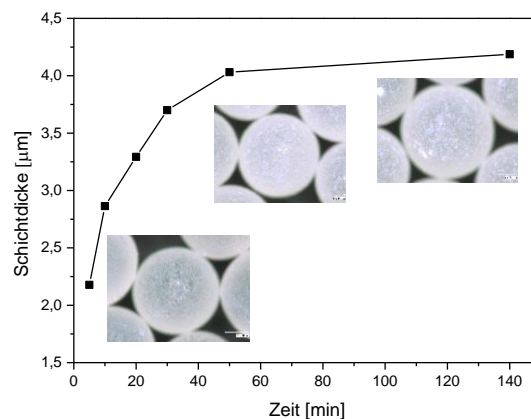


Abbildung 6-31: Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit

Für die Ermittlung der Schichtdicken wurden Teile der Proben in Harz eingebettet und angeschliffen. Die angeschliffenen Proben wurden mittels Ramanmikroskopie analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-31 dargestellt. Mit Zunahme der Beschichtungsdauer steigt die Schichtdicke innerhalb von 50 min von 2,2 auf 4 μm . Nach 50 min wächst die Schicht nur noch geringfügig auf 4,3 μm . Es wird davon ausgegangen, dass die Schichtdicke zum Ende des Beschichtungsvorgangs nicht weiterwächst und die maximale Schichtdicke bei ca. 4 μm liegt.

6.2.1.2 Photokatalytische Aktivität der TiO₂-Schichten

Die photokatalytische Aktivität der TiO₂-Schichten, bestehend aus P25, wurden anhand des Abbaus einer Methylenblau-Lösung ($c_0 = 10 \text{ mg/l}$) ermittelt (Abbildung 6-32). Die Probenentnahme erfolgte nach 5, 10, 20, 30, 50 und 140 min.

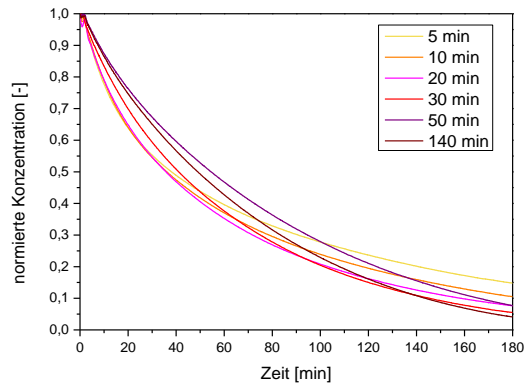


Abbildung 6-32: Abbau von MB an mittels Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer

Die Ergebnisse aus Abbildung 6-32 zeigen, dass die initiale Reaktionsgeschwindigkeit und die Umsätze von MB nicht proportional zueinander verlaufen. Anhand der Daten aus Abbildung 6-32 wurden die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten sowie der Umsatz von Methylenblau nach drei Stunden in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet und in Abbildung 6-33 dargestellt. Mit zunehmender Beschichtungszeit wird eine Verringerung der initialen Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Der Abbau von Methylenblau zu Beginn der Reaktion wird mit zunehmender Schichtdicke gehemmt. Zwischen Schichtdicken von 2,2 und 4 μm halbiert sich die initiale Reaktionsgeschwindigkeit von 13 auf $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im Gegensatz dazu steigen die Umsätze deutlich an. Die Werte liegen zwischen 85 und 96 %. Nach 3 Stunden Belichtungszeit erreichen die Proben mit den höchsten Schichtdicken die größten Umsätze. Die Proben, die nach 50 und 140 min entnommen wurden, besitzen ähnliche Schichtdicken. Die Umsätze der beiden Proben unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, sodass an diesem Punkt vermutlich die maximale Schichtdicke erreicht ist.

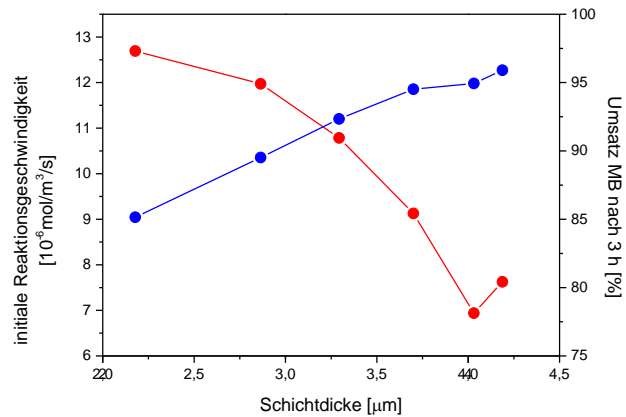


Abbildung 6-33: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz nach 3 h beim Abbau von MB in Abhängigkeit der Schichtdicke

Bei den geringen Schichtdicken ist die initiale Reaktionsgeschwindigkeit zunächst größer als bei den dickeren Schichten, da es mit zunehmender Schichtdicke zur Verringerung der Transparenz kommt. In Folge dessen nimmt die initiale Reaktionsgeschwindigkeit ab. Im weiteren Verlauf der Reaktion kommt es zu einer zunehmenden Desaktivierung des Katalysators. Ursache dafür ist die Bildung des Abbauproduktes Thionin. Nach Tschirch et al. lagert sich Thionin an die Reaktionszentren von TiO_2 an und verhindert somit den weiteren Abbau von Methylenblau [35]. Die Proben mit den größeren Schichtdicken besitzen hingegen mehr aktives Material, sodass dort die Desaktivierung länger dauert.

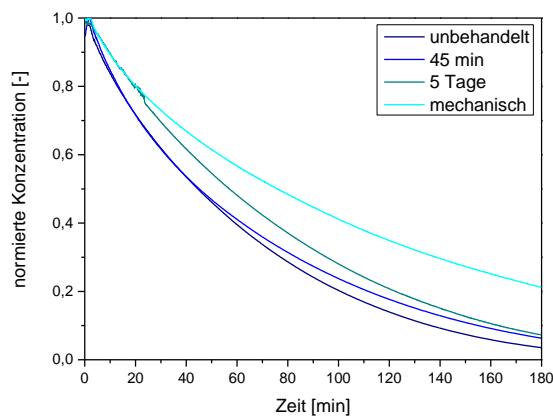


Abbildung 6-34: Abbau von MB an mittels Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 nach unterschiedlichen Vorwaschversuchen

Die Festigkeit der Schicht einer Probe wurde untersucht, indem die photokatalytische Aktivität nach verschiedenen Spülversuchen mit H_2O bestimmt wurde. Unter verschiedenen Bedingungen wurde der Abrieb von Proben einer Charge getestet. Wie in Abbildung 6-34 dargestellt,

wurden unbehandelte Proben mit Proben verglichen, die mechanisch (unter Rühren) gespült bzw. über verschiedene Zeiten mit Wasser gespült wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durch den Spülvorgang zu einer Verringerung der photokatalytischen Aktivität kommt. Der Umsatz verringert sich nach 45-minütigem und 5-tägigem Spülvorgang von 96,5 auf 93,7 bzw. 92,7 %. Eine Spülung mit mechanischem System verringert den Umsatz sogar auf 78,8 %. Bei der Verwendung der photokatalytischen Testapparatur kommt es zu keiner mechanischen Beanspruchung, bei der die Kugeln bewegt werden. Nach 45-minütigem Spülen wird ein geringer Abrieb erreicht. Der Umsatz verringert sich bei mechanischer Beanspruchung fast um 20 %, dies zeigt, dass es zum Abplatzen der Schichten kommt, wenn die Kugeln aufeinandertreffen. Dadurch wird die Schichtdicke stark reduziert. Das einfache Spülen mit Wasser hat einen geringeren Einfluss auf die Schichtdicken. Der Umsatz verringert sich lediglich um ca. 3 %, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Schichtdicken der Proben während des Prozesses nur minimal schrumpft und sich für diese Anwendung als stabil erweisen.

6.2.2 Beschichtung mit einem Sol-Gel und Ethylenglykol als Lösungsmittel

Da die Explosionsgrenze von Ethanol sehr gering und die Wirbelschicht nicht explosionsgeschützt ist, wurde Ethylenglykol anstelle von Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt. Nach der Beschichtung wurden die beschichteten Kugeln bei 600 °C kalziniert und anschließend charakterisiert.

6.2.2.1 Charakterisierung der Oberfläche und Ermittlung der Schichtdicken

In Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer wurden Glaskugeln, die mit einem TiO_2 -Sol beschichtet wurden, hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit (REM) sowie deren Schichtdicke (Raman) charakterisiert. Als Lösungsmittel wurde Ethylenglykol eingesetzt, um die Explosionsgrenze von Ethanol zu umgehen. Die REM-Aufnahmen der Kugeln sind in Abbildung 6-35 und Abbildung 6-36 dargestellt. Die Aufnahmen erfolgten nach Beschichtungszeiten von 10, 60 und 140 min. Abbildung 6-35 lässt erkennen, dass die beschichteten Oberflächen nicht homogen sind. Die Beschichtung nach 10 min zeigt noch unbeschichtete Stellen, auch nach 140 min sind immer noch Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche zu erkennen. Mit steigender Beschichtungsdauer nimmt die Schichtdicke zu.

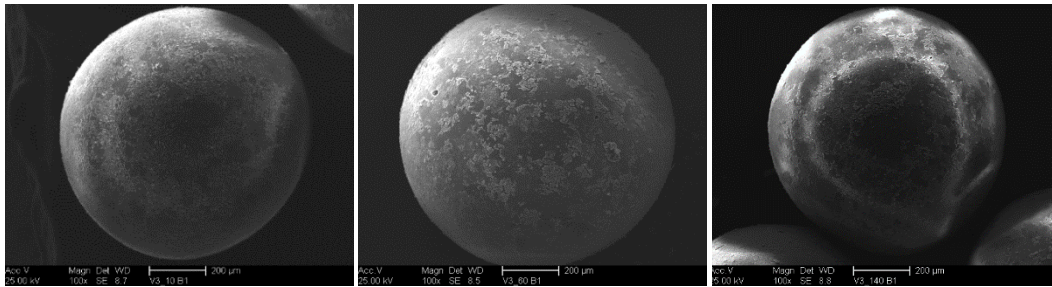


Abbildung 6-35: REM-Aufnahmen der Oberflächen von mit Wurbelschicht beschichteten Glaskugeln der Proben WBS-SG nach einer Beschichtungsdauer von 10, 60 und 140 min; Maßstab 200 µm

Abbildung 6-36 zeigt vergrößerte Aufnahmen der Oberflächenbeschaffenheit der Kugeln aus Abbildung 6-35. Die TiO_2 -Schichten sind unregelmäßig verteilt und eine Zunahme der Schichtdicke ist deutlich zu erkennen. Die aufgetragenen Schichten, deren Kristallstrukturen auf unterschiedliche Art gewachsen sind, lagern sich bevorzugt an bereits bestehende Schichten an. Nach dem Kalzinieren kommt es aufgrund der Aufheizrate durch einen zu großen Wärmeeintrag, zu unterschiedlich starkem Kristallwachstum und zu einem „Aufbrechen“ der Schicht. Sie unterscheiden sich strukturell stark von den P25-Schichten (Auftrag durch Suspension), was an der Art der Beschichtungslösung liegt.

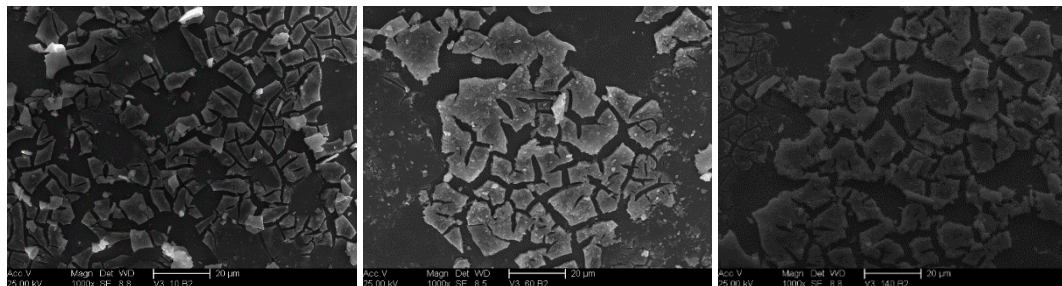


Abbildung 6-36: Vergrößerung der Oberflächen mittels REM von mit Wurbelschicht beschichteten Glaskugel der Proben WBS-SG nach einer Beschichtungsdauer von 10, 60 und 140 min; Maßstab 20 µm

Abbildung 6-37 stellt die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer dar. Nach Beschichtungszeiten von 10, 20, 30, 60, 90 und 140 min betragen die durchschnittlichen Schichtdicken 2 bis 3,2 µm. Ab einer Beschichtungsdauer von 30 min steigt die Schichtdicke linear. Im Vergleich zu den Beschichtungen mit P25 scheint das Maximum der Schichtdicke nach 140 min noch nicht erreicht zu sein.

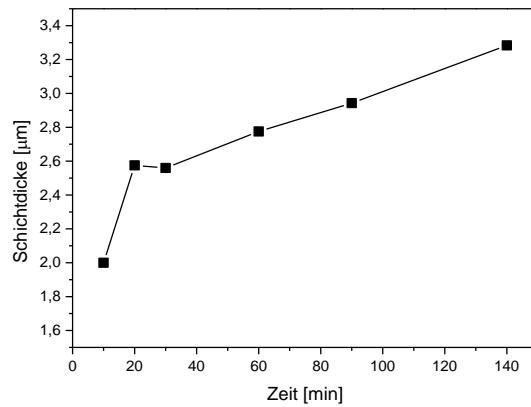


Abbildung 6-37: Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit

6.2.2.2 Photokatalytische Aktivität der TiO₂-Schichten

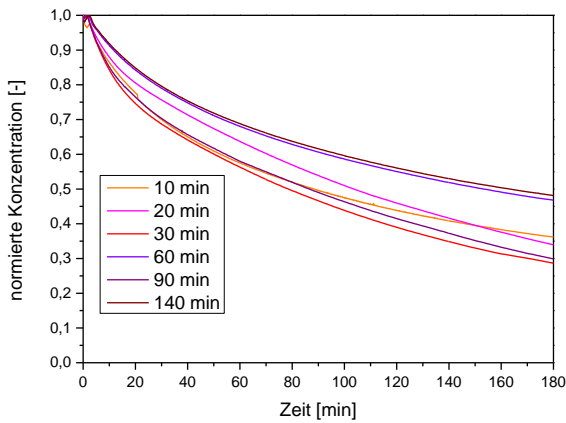


Abbildung 6-38: Abbau von MB an mittels Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer

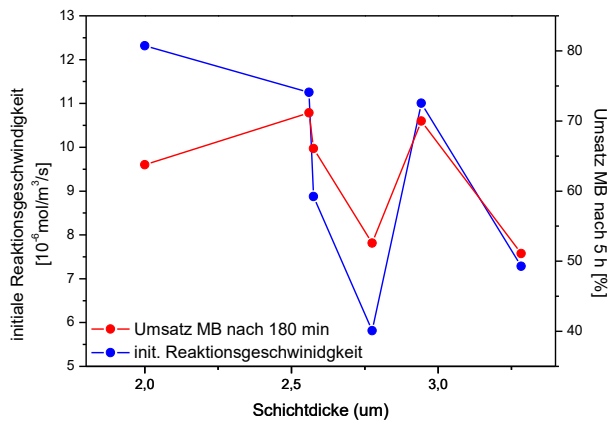


Abbildung 6-39: Initiale Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG in Abhängigkeit der Schichtdicke

Abbildung 6-38 stellt den photokatalytischen Abbau der Methylenblau-Lösung ($c_0 = 10 \text{ mg/l}$) dar. Als Katalysatoren wurden Glaskugeln verwendet, die mit einem TiO₂-Sol beschichtet wurden. Die Proben für die Katalyse wurden 10, 20, 30, 60, 90 und 140 min beschichtet und anschließend für 2 h bei 600 °C kalziniert. Bis zu einer Beschichtungszeit von 30 min ist eine stetige Steigerung der photokatalytischen Aktivität sichtbar, wenn der Umsatz nach drei Stunden betrachtet wird. Die Proben mit Beschichtungszeiten von 60 und 140 min zeigen eine stark verringerte Aktivität.

Abbildung 6-39 zeigt die Abhängigkeit der initialen Reaktionsgeschwindigkeit sowie den Umsatz von MB nach 3 Stunden Bestrahlung von den Schichtdicken. Die Werte für den Umsatz liegen im Bereich von 50 bis 70 %. Bis zu einer Beschichtungsdauer von 30 min kommt es zu

einer Steigerung des Umsatzes. Die Probe, die 60 min beschichtet wurde, widerspricht diesem Trend. Der Umsatz dieser Probe ($d = 2,8 \mu\text{m}$) verringert sich deutlich. Nach 90-minütiger Beschichtung nimmt der Umsatz wieder zu. Nach einer Beschichtungsdauer von 140 min sinkt der Umsatz wieder deutlich. Die geringsten Umsätze erreichen die Proben WBS-SG nach 60 und 140 min. Die höchsten Umsätze wurden nach einer Beschichtungsdauer von 30 und 120 min erreicht. Die Daten lassen keine klaren Aussagen zu, inwieweit die katalytische Aktivität von der Schichtdicke beeinflusst wird, da in dem Verlauf keine eindeutige Tendenz erkannt werden kann. Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen dementsprechend ein ähnliches Verhalten wie die Umsätze. Steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, kommt es ebenfalls zum Anstieg des Umsatzes. Einzig zwischen den Proben, die nach 5 und 10 min entnommen wurden, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit leicht an. Werden die Schichtdicken der Proben mit den initialen Reaktionsgeschwindigkeiten und den Umsätzen korreliert wird deutlich, dass die Schichtdicke, welche die maximale photokatalytische Aktivität besitzt bei $2,6 \mu\text{m}$ erreicht wird. Inhomogene Beschichtungen könnten die Ursache für das widersprüchliche Verhalten der Proben sein. Diese könnten bereits beim Beschichtungsprozess oder aber auch erst bei der Kalziumierung entstehen, wenn die Kristallite so stark wachsen, dass Teilschichten abplatzen. Möglicherweise könnte auch während der Beschichtung dazu kommen, dass die bereits vorhandene Schicht noch nicht bzw. nur zum Teil getrocknet ist und dadurch im weiteren Verlauf Inhomogenitäten entstehen.

Aufgrund der verringerten Aktivitäten der Proben, die 60 und 140 min beschichtet wurden, wurden die Versuche wiederholt (Abbildung 6-40). Für die Wiederholungsmessungen wurde ein neuer Katalysator aus derselben Charge präpariert. Bei allen drei Wiederholungen zeigte sich eine deutliche Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.

Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der Wiederholungsversuche sind in Abbildung 6-41 dargestellt. Bei dem Wiederholungsversuch der Probe, die 10 min beschichtet wurde (WBS-SG-V2-10) verringert sich der Wert nur geringfügig. Die Proben, die nach 60 und 140 min entnommen wurden, zeigen einen starken Anstieg der initialen Reaktionsgeschwindigkeit. Bei letzterer Probe kommt es nahezu zu einer Verdopplung des Wertes von $7,2$ auf $13,5 \text{ mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$. Die Umsätze von Metylenblau nach drei Stunden Bestrahlung steigern sich für alle Proben auf ca. 70 %. Die Daten zeigen, dass die Proben der Wiederholungsmessungen eine höhere photokatalytische Aktivität aufweisen, obwohl das Vorgehen und die Temperaturbehandlung identisch waren. Möglicherweise könnte es durch die längere Lagerung zu einer Aktivitätssteigerung gekommen sein.

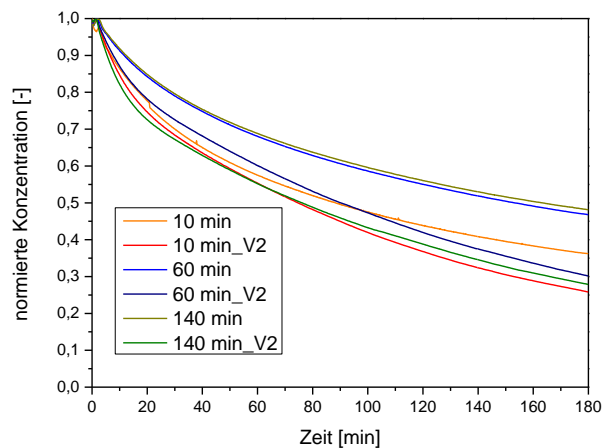


Abbildung 6-40: Abbau von MB der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-SG und deren Wiederholungsversuchen WBS-SG_V2 in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer

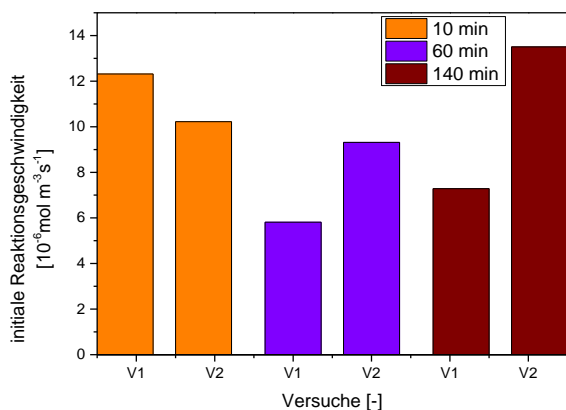


Abbildung 6-41: Vergleich der Initialen Reaktionsgeschwindigkeiten der mit Wirbelschicht beschichteten Proben (V1) und deren Wiederholungsversuche (V2) in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer

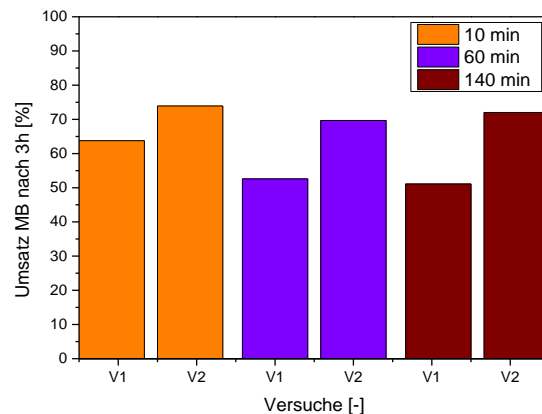


Abbildung 6-42: Vergleich der Umsätze von MB nach 3 h der mit Wirbelschicht beschichteten Proben (V1) und deren Wiederholungsversuche (V2) in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer

Die Beschichtungen mit einem Sol-Gel führen im Vergleich zu P25-Beschichtungen zu keiner verbesserten photokatalytischen Aktivität. Die Untersuchungen der pulverförmigen Proben, bei denen der Wassergehalt variiert wurde (Kapitel 4.3), hatte bereits gezeigt, dass die photokatalytische Aktivität dieser Proben nicht an die von P25 heranreicht. Zudem wurde Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet, welches im Vergleich zum Ethanol zu einem weniger aktiven Katalysator führte.

6.2.3 Beschichtungen mit P25 und Methylcellulose als Bindersystem

Um größere Schichtdicken zu erzeugen, wurde ein Binder zur TiO_2 -Suspension dazugegeben. Als Bindersystem wurde Methylcellulose gewählt, da sie gut in Wasser löslich ist und die Viskosität der Suspension deutlich erhöht. Die Proben wurden 5, 10, 20, 30, 60, 90 und 140 min

beschichtet und hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit sowie Schichtdicke charakterisiert. Die Proben werden mit WBS-MC bezeichnet (Tabelle 11-7 im Anhang).

6.2.3.1 Charakterisierung und Ermittlung der Schichtdicken

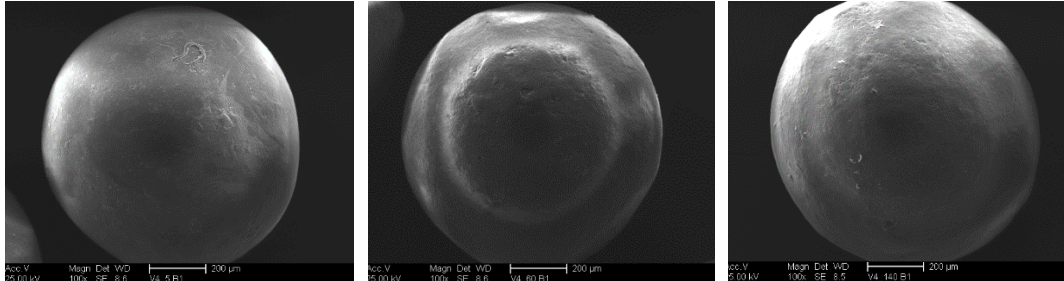


Abbildung 6-43: REM-Aufnahmen der TiO₂-Oberflächen der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC nach 5, 60 und 140 min, die mit Methylcellulose modifiziert wurden; 200 µm

Vergrößerte REM-Aufnahmen von beschichteten Kugeln, die 5, 60 und 140 min beschichtet wurden, befinden sich in Abbildung 6-43. Die Oberflächen wirken nach dem Beschichten unter Zugabe eines Bindersystems homogener. Optisch ist ein Anstieg der Schichtdicke bereits deutlich zu erkennen.

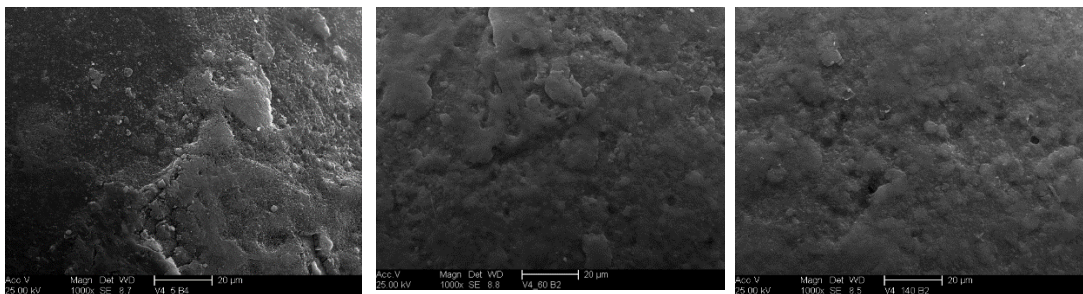


Abbildung 6-44: REM-Aufnahmen mit vergrößerter Darstellung der Oberflächen von mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC nach 5, 60 und 140 min, die mit Methylcellulose modifiziert wurden; 20 µm

Abbildung 6-44 zeigt eine vergrößerte Darstellung von Kugeln, die mit einer P25-Suspension und dem Binder Methylcellulose, beschichtet wurden. Nach einer Beschichtungsdauer von 5 min wirkt die Oberfläche zum Teil zerklüftet. Im Vergleich zur Beschichtung ohne Methylcellulose wirkt die Oberfläche insgesamt glatter. Nach einer Beschichtungszeit von 140 min wird die Schicht homogener und weist nur noch geringfügige Zerklüftungen auf.

Die ermittelten Schichtdicken sind in Abbildung 6-45 in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit gezeigt. Bei der Zugabe von Methylcellulose zur P25-Suspension kommt es bis zu einer Beschichtungszeit von 30 min zu einem geringen Anstieg der Schichtdicke von 1,5 auf 4 µm. Nach weiteren 30 min nimmt die Schichtdicke deutlich zu, sie beträgt 13 µm. Die Schichtdicken nach 90 und 140 min liegen im Bereich von 16 bis 17 µm. Vermutlich wird nach 140 min die

maximale Schichtdicke erreicht, da sich die Werte in den letzten 50 min nur noch geringfügig ändern.

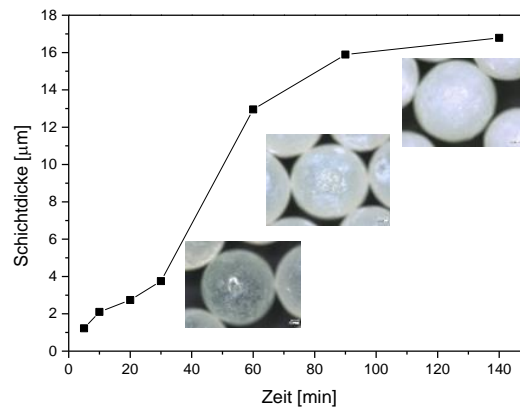


Abbildung 6-45: Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten und mit Methylcellulose modifizierten Proben WBS-MC in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit

6.2.3.2 Ermittlung der photokatalytischen Aktivität

Die photokatalytische Aktivität wurde anhand des Abbaus einer Methylenblau-Lösung charakterisiert. Methylcellulose löst sich sehr gut in Wasser, da sie in Verbindung mit Wasser aufquillt, wurde eine thermische Vorbehandlung vor der photokatalytischen Testung durchgeführt. Die Proben wurden bei einer Heizrate von 2 K/min und einer Zieltemperatur von 350 °C kalzinieren.

Das Kalzinieren der Proben führt zu einer Vergrößerung der BET-Oberfläche sowie zur Entstehung von Mesoporen. Ohne Zugabe von Methylcellulose entsteht nach einer Beschichtungszeit von 140 min eine BET-Oberfläche von 7 m²/g. Bei einer Beschichtung mit Methylcellulose wird bereits nach 10 min eine Oberfläche von 8 m²/g erreicht, nach einer Beschichtungsdauer von 140 min verdoppelt sich die Oberfläche auf 15 m²/g.

Abbildung 6-46 zeigt den Abbau von Methylenblau im Fall von TiO₂-Katalysatoren, die mit P25 und dem Binder Methylcellulose beschichtet wurden. Die Proben mit geringeren Schichtdicken, welche bei 5, 10 und 20 min beschichtet wurden, weisen im Zeitraum von 17 bis 34 min ein Desaktivierungsverhalten auf, der Abbau von Methylenblau stagniert. Dieser Effekt steigert sich mit der Schichtdicke bis zu 2,5 µm (Beschichtungsdauer 20 min). Im weiteren Verlauf wird Methylenblau gleichmäßig abgebaut. Die Probe, die 20 min beschichtet wurde, erzielt nach drei Stunden Bestrahlung den geringsten Umsatz, gefolgt von 10 und 5 min. Eine Beschichtung bei 30 und 140 min führt zu nahezu 100 % Umsatz von Methylenblau.

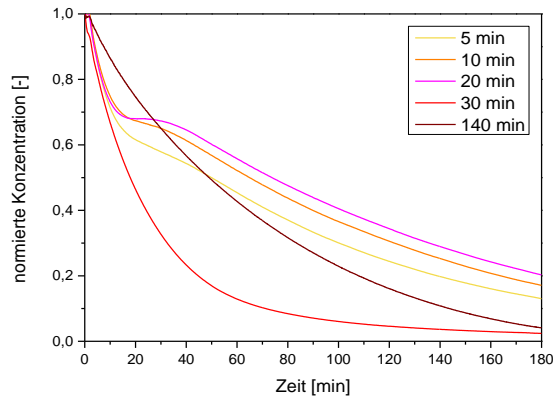


Abbildung 6-46: Abbau von MB der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC nach 3 h

In Abhängigkeit von der Schichtdicke lassen sich die initiale Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie der Umsatz von MB nach einer Bestrahlungszeit von 180 min darstellen (Abbildung 6-47). Die Auswertung der initialen Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, dass es mit steigender Schichtdicke (bis zu 4 μm) zunächst zu einer Verringerung der Werte kommt. Die initiale Reaktionsgeschwindigkeit liegt im Bereich von 20 bis 25 $\cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei steigenden Schichtdicken liegen die Werte im Bereich von 8 $\cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Wie bereits bei der Beschichtung ohne Methylcellulose zu beobachten war, korreliert die initiale Reaktionsgeschwindigkeit mit den Schichtdicken. Die Werte fallen mit zunehmender Schichtdicke. Im Gegensatz dazu kommt es beim Umsatz von MB nach 3 h zunächst zu einer Verringerung der Werte. Im Bereich von 1 bis 3 μm sinken die Umsätze von 87 auf 77 %. Der Umsatz von Methylenblau steigt ab einer Schichtdicke von 3,8 μm an und erreicht Werte von über 95 %. Die Ergebnisse zeigen, dass ab einer Schichtdicke von 3,8 μm die maximalen Umsätze erreicht werden. Der Vergleich mit den Reaktionsverläufen sowie mit der initialen Reaktionsgeschwindigkeit weisen darauf hin, dass sich die höchste photokatalytische Aktivität bei einer Schichtdicke von 3,8 μm einstellt. Schichtdicken von über 10 μm sind nicht für die gesamte Strahlung durchlässig. Zusätzlich wirkt sich die durch die Kalzinierung entstandene poröse Struktur positiv auf die photokatalytische Aktivität aus.

Neben der Absorption kommt es während der Bestrahlung auch zur Adsorption des Farbstoffes. Dies wurde vor allem bei den Proben beobachtet, die länger als 30 min kalziniert wurden. In diesem Fall überlagern sich die Effekte der Absorption und Adsorption. Durch die Oberfläche der beschichteten Kugeln wird dieser Effekt verstärkt. Im Verlaufe der photometrischen Untersuchung führt das zu einer Veränderung der Kurvenverläufe.

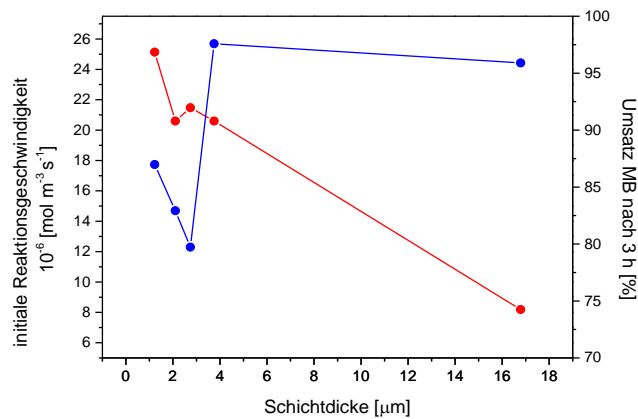


Abbildung 6-47: Initiale Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz von MB nach 3h der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-MC in Abhängigkeit der Schichtdicke

6.2.4 Voruntersuchungen zur Modifizierung des TiO_2 -Sol-Gels mit Methylcellulose (MC)

Wie in Kapitel 6.2.3 gezeigt führt die Zugabe von Methylcellulose zu Erhöhung der Schichtdicke. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Zugabe des Binders auf die Sol-Gel-Synthese betrachtet. Der Einfluss verschiedener Konzentration auf die rheologischen Eigenschaften sowie auf die Auswirkungen auf die Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße wurden untersucht. Methylcellulose wurde nach Auswertung der rheologischen Daten in drei verschiedenen Konzentrationen zum Sol-Gel-Ansatz gegeben. Die Proben werden mit MC1, MC2 und MC3 (Tabelle 6-1) bezeichnet.

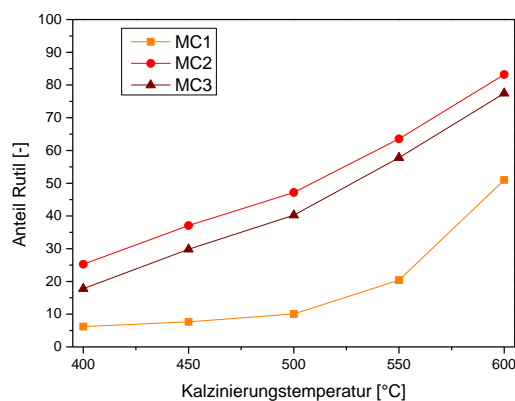


Abbildung 6-48: Anteil von Rutil in Abhängigkeit der Methylcellulose-Konzentration und der Temperatur

Der Beginn der Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil findet für alle Proben unterhalb von 400°C statt. Proben mit den höheren Konzentrationen Methylcellulose, MC2 und MC3, besitzen bereits bei 400°C eine Phasenverhältnis von 75/25 bzw. 85/15 (Abbildung 6-48). Das Wachstum des Rutilanteils verläuft für MC2 und MC3 parallel, wobei MC2 den höheren

Rutilanteil aufweist. Der Rutilgehalt von MC1 nimmt nur sehr langsam zu, bei 550 °C wird derselbe Anteil erreicht, der sich bei MC3 bereits bei 400 °C einstellt. Bei 600 °C ist der Phasenübergang für keine der drei Proben abgeschlossen. MC1 besitzt ein Phasenverhältnis von 49/51, die Proben MC2 und MC3 besitzen mit 17/83 und 23/77 deutlich mehr Rutil.

In Abbildung 6-49 und 6-50 sind die Kristallitgrößen von Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur aufgetragen. Die Kristallitgrößen von Anatas liegen im Bereich von 7 bis 30 nm. Für die Probe MC1 sind sie geringfügig größer. Die Kristallitgrößen der Proben MC2 und MC3 sind für alle Temperaturen identisch.

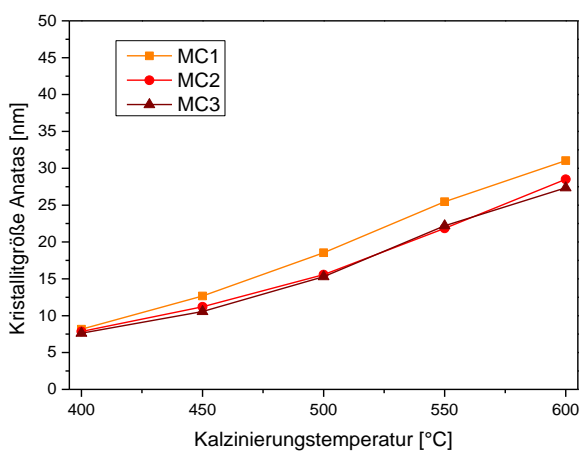


Abbildung 6-49: Kristallitgrößen von Anatas in Abhängigkeit der Methycellulose-Konzentration und Kalzinierungstemperatur

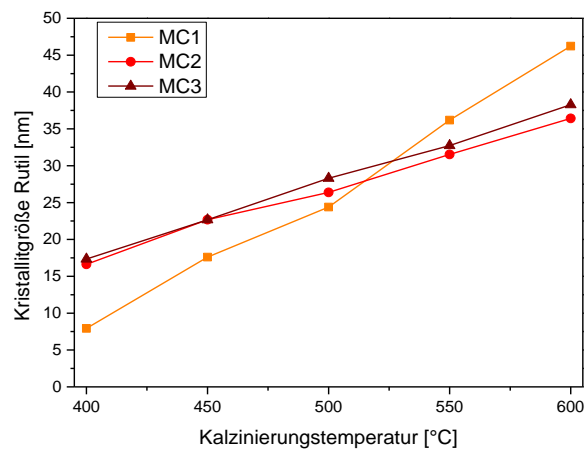


Abbildung 6-50: Kristallitgrößen von Rutil in Abhängigkeit der Methycellulose-Konzentration und Kalzinierungstemperatur

Die Rutilkristalle der Probe MC1 sind bis zu einer Temperatur von 500 °C kleiner als die der übrigen Proben. Ab dieser Temperatur nimmt das Kristallitgrößenwachstum rapide zu, sodass die Kristallite von MC1 am Ende der Kalzinierung, bei 600 °C, 46 nm groß sind. Im Vergleich zu den anderen beiden Proben ist dieser Wert um 10 nm größer. Ursache dafür ist die verzögerte Phasenumwandlung, aus größeren Anataskristalliten entstehen größere Rutilkristallite.

Zusammenfassend verringert die Zugabe von Methycellulose bis zu einer bestimmten Menge von $m = 2,95$ g die Phasenübergangstemperatur. Eine weitere Erhöhung um 0,73 g erhöht die Übergangstemperatur wiederum leicht. Bei allen drei Proben konnte bereits bei 400 °C Rutil nachgewiesen werden. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C ist die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil nicht komplett abgeschlossen. Im Vergleich zu den Proben ohne Methycellulose findet der Übergang von Anatas zu Rutil bei geringeren Temperaturen statt. Das Ende des Phasenüberganges wird bis zu einer Temperatur von 600 °C nicht erreicht, die

Geschwindigkeit der Phasenumwandlung wird durch die Zugabe von Methylcellulose verringert. Der Temperaturbereich des Phasenüberganges dehnt sich deutlich aus. Die Kristallitgrößen unterscheiden sich für die Proben MC2 und MC3 nicht voneinander. Bei MC1 sind die Kristallite von Anatas größer als bei den übrigen beiden Proben, bei Rutil sind sie zunächst kleiner wachsen ab 500 °C aber deutlich stärker.

Abbildung 6-51 stellt die Viskositäten in Abhängigkeit von den Scherraten dar. Zu einem Sol-Gel-Ansatz ($V = 25$ ml), welcher zusätzlich 10 Vol.-% H_2O beinhaltet, wurden 10, 50, 500 und 100 mg Methylcellulose gegeben. Die Viskosität dieser 4 Proben im Vergleich zu einer Probe ohne Methylcellulose, ist in Abhängigkeit von der Scherrate in Abbildung 6-51 dargestellt.

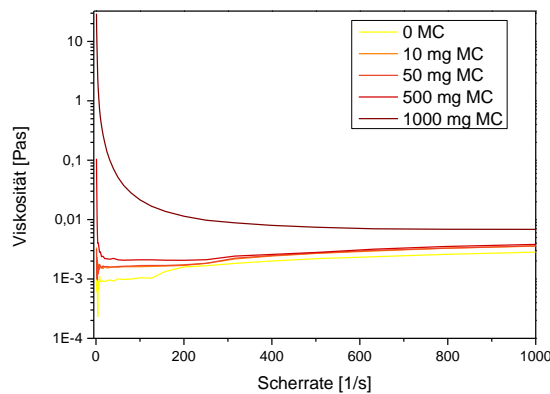


Abbildung 6-51: Viskosität der TiO_2 -Sole in Abhängigkeit der Methylcellulose-Konzentration und der Scherrate bei einer Sol-Gel-Synthese mit 10 Vol.-% H_2O im Lösungsmittel

Mit steigender Menge an Methylcellulose steigt die Viskosität deutlich an. Die Zugabe von 10 und 50 mg MC führt im Vergleich zur Probe ohne Zusätze bereits zu einer geringen Steigerung der Viskosität. Die Zugabe der 10-fachen Menge Methylcellulose (500 mg) führt zu einer Steigerung der Viskosität. Wird dieser Wert nochmals verdoppelt, steigt die Viskosität wiederum stark an. Für die Beschichtung von Glaskugeln sind nach [161] die Scherraten unterhalb von $6 s^{-1}$ interessant, da diese Scherkräfte beim Dip-Coating auf die Kugeln wirken, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von 8,3 mm/s beschichtet werden.

Abbildung 6-52 bis 6-54 zeigen REM-Aufnahmen von Glaskugeln, die mit TiO_2 aus einem Sol-Gel-Ansatz und verschiedenen Konzentration von Methylcellulose beschichtet wurden. Die Beschichtungen erfolgten mittels Dip-Coating. Methylcellulose wird in diesem Fall als Binder zur Synthese gegeben, um höhere Viskositäten und damit höhere Schichtdicken zu erzeugen. Die TiO_2 -Oberfläche auf der Kugel ist nicht gleichmäßig, durch das Aneinanderlagern der Kugeln während des Beschichtens, kommt es an diesen Stellen zu keiner Beschichtung. Die

Abbildung 6-55 bis 6-57 zeigen vergrößerte REM-Aufnahmen von einzelnen TiO₂-Schichten. Die Schichtdicken liegen im Bereich zwischen 1 und 2 µm. Neben den abgebildeten Schichten ist eine Zunahme der Porosität mit erhöhter Zugabe an Methylcellulose zu erkennen. Die Proben MC2 und MC3 besitzen ausgeprägte Poren.

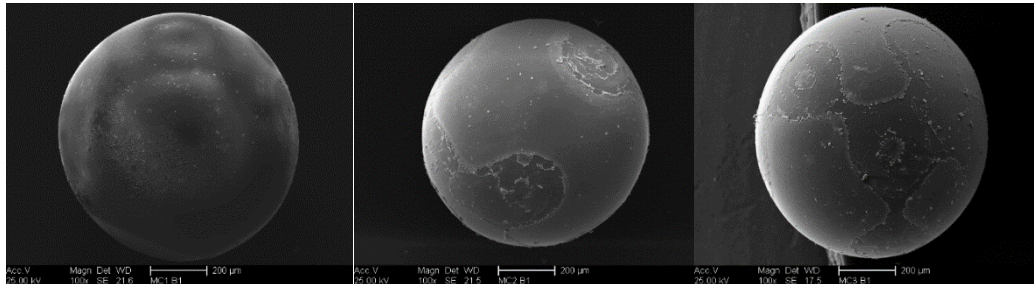


Abbildung 6-52: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel der Probe MC1; — 200 µm

Abbildung 6-53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel der Probe MC2; — 200 µm

Abbildung 6-54: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel der Probe MC3; — 200 µm

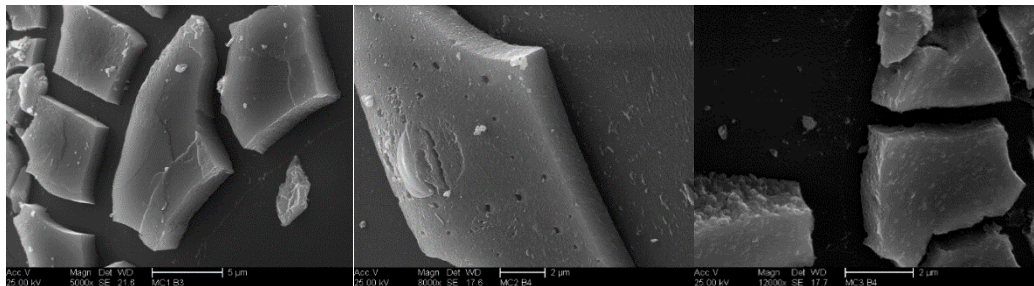


Abbildung 6-55: REM-Aufnahme der vergrößerten Oberfläche einer Kugel der Probe MC1; — 5 µm

Abbildung 6-56: REM-Aufnahme der vergrößerten Oberfläche einer Kugel der Probe MC2; — 5 µm

Abbildung 6-57: REM-Aufnahme der vergrößerten Oberfläche einer Kugel der Probe MC3; — 5 µm

Die photokatalytische Aktivität der Glaskugeln wurde anhand des Abbaus einer Methylenblaulösung ($c = 5 \text{ mg/l}$) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 dargestellt. Die Proben unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Ziehgeschwindigkeiten, sie wurden bei 600 °C kalziniert. Die Zersetzung von Methylenblau der Probe MC1 beginnt im Vergleich zu den Proben MC2 und MC3 verzögert, deren Zersetzungskurven über den gesamten Versuch hinweg parallel verlaufen. Die drei Kurven der Abbauraten schneiden sich bei circa 1000 s. Die Probe MC1 erreicht den größten Umsatz der drei Proben. Die Abbaureaktionen der Probe MC2 und MC3 verlaufen bis zu einem Zeitpunkt von 8000 s identisch, die Probe MC2 erzielt einen geringfügig besseren Umsatz.

Die Umsätze (nach 5 h) der Proben liegen im Bereich von 36 (MC3), 38 (MC2) und 43 %, die Halbwertszeiten wurden nicht erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten zu Beginn der Reaktion betragen $2,61 \cdot 10^{-7}$, $6,60 \cdot 10^{-7}$ und $6,53 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabelle 6-1: Übersicht kinetischer Parameter des photokatalytischen Methylenblau-Abbaus durch die Verwendung von mit Methylcellulose

beschichteten Glaskugeln

Probe	initiale Reaktionsgeschwindigkeit 10^{-7} $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Umsatz nach 5 h in %
MC1	2,61	43,48
MC2	6,60	38,39
MC3	6,53	36,40

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass eine Zugabe von Methylcellulose eine Porosität in den TiO_2 -Schichten schafft. Bei der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau ($c = 5 \text{ mg/l}$) führt die Zugabe von Methylcellulose zu einer geringen Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.

6.2.5 Zusammenfassung Vergleich der Ergebnisse

Die Zugabe von Methylcellulose zu einer wässrigen P25-Suspension führt zu einer deutlichen Erhöhung der Schichtdicke. Die erhaltenen Schichtdicken liegen im Bereich von 1,5 bis 16,9 μm . Die maximal erreichte Schichtdicke beträgt somit das Vierfache der Beschichtung ohne zusätzlichen Binder (Abbildung 6-58).

Die Proben, die länger als 30 Minuten beschichtet wurden, zeigen ein sehr starkes Adsorptionsverhalten. Es ist anzunehmen, dass sich die Prozesse der Adsorption und der Zersetzung von Methylenblau durch die photokatalytische Aktivität stark überlagern. Dieser Effekt fällt für die beschichteten Glaskugeln besonders stark aus, da sie aufgrund ihrer Größe und der daraus resultierenden Durchströmbarkeit die Adsorption des Farbstoffes begünstigen. Die Zugabe von Methylcellulose und das anschließende Kalzinieren führen zusätzlich zu einer höheren Porosität. In Kombination mit den größeren Schichtdicken wird der Adsorptionseffekt stark begünstigt. Die Schichtdicke, bei der die höchste photokatalytische Aktivität festgestellt wurde, beträgt 4 μm , bei größeren Schichtdicken kommt es zu einer Abschwächung der photokatalytischen Aktivität. Die Ergebnisse decken sich mit denen von Carbonell et al. [156] Sie berichten von Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivitäten von mit TiO_2 beschichteten Trägern, die speziell gefertigt wurden um eine hohe Lichtdurchlässigkeit zu erreichen. Es wurden Schwämme aus verschiedenen Latexschichten und P25-Schichten untersucht. Sie kamen zu den Ergebnissen, dass die Schwämme aufgrund der Porosität photokatalytisch aktiver sind. Die

Schichtdicke, bei der die höchste photokatalytische Aktivität beobachtet wurde, beträgt 3 μm , bei 5 und 7 μm sank die Aktivität.

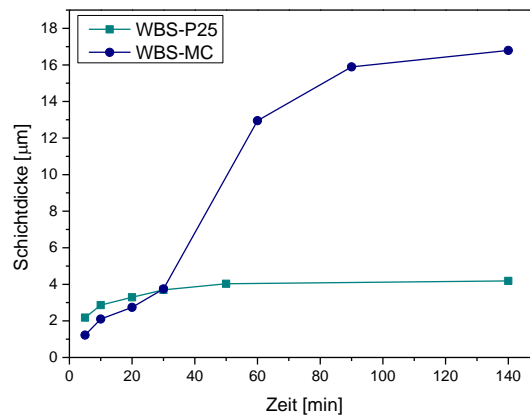


Abbildung 6-58: Vergleich der Schichtdicken der mit Wirbelschicht beschichteten Proben WBS-P25 und der mit Methylcellulose modifizierten Proben WBS-MC in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer

Weiterhin zeigten die Versuche, in denen mit P25 beschichtet wurde, ein deutliches Desaktivierungsverhalten der beschichteten Träger mit zunehmender Schichtdicke. Thionin ist ein Zwischenprodukt beim Abbau von Methylenblau und besitzt sein Absorptionsmaximum bei 600 nm. Während des Abbaus von Methylenblau kommt es folglich zu einer Überlagerung beider Signale, was die Messergebnisse beeinflusst. Weiterhin besteht der Verdacht, dass Thionin sich in den Reaktionszentren anlagert und somit den weiteren Abbau von Methylenblau behindert [35]. Die Beschichtung von Glaskugeln führt dazu, dass eine größere Oberfläche für die ablaufenden Reaktionen zur Verfügung steht. Dadurch werden Effekte wie die Anlagerung von Thionin oder auch die Adsorption von Farbstoffen deutlich verstärkt.

Die Beschichtungen mit einem TiO_2 -Sol konnten problemlos in der Wirbelschicht durchgeführt werden. Die erreichte Aktivität ist jedoch deutlich geringer als bei den P25-Schichten. Die pulverförmigen Proben einer Sol-Gel-Synthese zeigen eine verringerte photokatalytische Aktivität im Vergleich zu P25. Die Ursache dafür liegt in den Partikelgrößen, der Kristallinität und der spezifischen Oberfläche. Hinzu kommt, dass Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet wurde, was die Aktivität nochmals verringert.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

7.1 Charakterisierung des Einflusses der Synthesebedingungen

Die strukturellen Eigenschaften der Titandioxide, welche mittels Sol-Gel-Synthese hergestellt werden, zeigen eine starke Abhängigkeit von Alterung, Säure- und Wassergehalt. Ausgehend von einem Sol-Gel-Ansatz mit absolutem Ethanol als Lösungsmittel, erfolgte die Untersuchung der Alterung. Je länger die Proben im flüssigen Zustand aufbewahrt werden, desto höher ist die Phasenübergangstemperatur. Die Kristallitgrößen und Bandlückenenergien werden nicht beeinflusst. Nur das Phasenverhältnis von Anatas zu Rutil wird beeinflusst, längere Standzeiten des Sols führen zu einer Stabilisierung von Anatas.

Die Variation verschiedener Säuremengen ergab, dass mit Erhöhung dieser die Modifikation Anatas stabilisiert und die Temperatur der Phasenumwandlung von Anatas in Rutil erhöht wird. Die Bandlückenenergien steigen ebenfalls mit zunehmendem Säuregehalt. Neben der Säuremenge nahm damit ebenfalls die Menge an Wasser zu. Wird ein Wasser/TIPOT-Verhältnis unterhalb von 2 verwendet, findet bevorzugt eine lineare Vernetzung der Ti-Atome statt. Verhältnisse oberhalb von 2 führen zu Quervernetzungen und zur Entstehung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Dabei wird die Übertragung der thermischen Energie gehemmt, weil die Atome im Gitter stärker gebunden sind. Deshalb erhöht sich die für die Phasenumwandlung benötigte Energiemenge und der Phasenübergang verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

Die Variation des Wassergehaltes wirkt sich stark auf die Phasenumwandlungstemperatur und damit auf die Phasenzusammensetzung, die Kristallinität sowie auf die Kristallitgrößen und deren Verteilung in der Probe aus. Diese Faktoren beeinflussen wiederum die photokatalytische Aktivität der Materialien. Die durchgeführten XRD-Messungen zeigen, dass die Erhöhung des Wassergehaltes zu einer Destabilisierung der Modifikation Anatas führt. Die Phasenumwandlung beginnt mit zunehmendem Wassergehalt bei geringeren Temperaturen. Die Kristallitgrößen von Anatas werden vom steigenden Wassergehalt geringfügig beeinflusst, die der Modifikation Rutil fallen deutlich geringer aus. Zusätzlich kommt es zu einem Absinken der Kristallinität der Proben. Durch die Zugabe von Wasser in einem höheren stöchiometrischen Verhältnis als $R_w = 4$ in Bezug auf den Precursor TIPOT kommt es zu einer direkten Fällung von TiO_2 -Partikeln. Die O-C₃H₇-Gruppen werden vollständig durch OH-Gruppen ersetzt. In Abhängigkeit vom Wassergehalt kann es zur partiellen oder vollständigen Hydrolyse (Abbildung 2-12

und 2-13) kommen. Bei der im Anschluss ablaufenden Kondensation kommt es in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad zur Bildung von zum Teil stark verzweigten 3D-Strukturen und Clustern. Je größer der Grad der Verzweigung, desto mehr Energie wird für die Phasenumwandlung benötigt. Die Ti-Atome sind weniger beweglich und dies erhöht die zur Umwandlung benötigte Energie. Im Rahmen der Arbeit wurden Wasser/TIPOT-Verhältnisse von 2,85, bis 8,19 eingestellt. Ab einem Verhältnis von 3,92 verschiebt sich der Phasenübergang zu geringeren Temperaturen. Zwischen den Verhältnissen 2,85 und 3,38 konnte zunächst ein Anstieg der Phasenübergangstemperatur beobachtet werden. In der Theorie entsteht die 3-dimensionale Struktur bis zu einem Verhältnis von 4. Bei 3,92 ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass es zu einer Vermischung von partieller und vollständiger Hydrolyse kommt. Dies führt zu unterschiedlichen Kondensationsreaktionen, was wiederum Auswirkungen auf die Energieübertragung und die Phasenumwandlung hat. Dadurch findet der Phasenübergang bei einem Wasser/TIPOT-Verhältnis von 3,92 bei geringeren Temperaturen statt. Durch die Variation der Säuremenge, wobei auch indirekt die Wassermenge variiert wurde, und der Variation der Wassermenge konnte ebenfalls beobachtet werden, dass die Phasenübergangstemperatur von Anatas zu Rutil bis zu einem Wasser/TIPOT-Verhältnis von 4 zunächst ansteigt, was an der steigenden Vernetzung der Ti-Atome liegt. Die photokatalytische Aktivität von TiO_2 steigt mit zunehmendem Wassergehalt.

Nach Shannon et al. [111] wird die Kinetik der Phasenumwandlung von Anatas in Rutil durch Sauerstofffehlstellen und Anlagerungen in den Zwischenräumen des Kristallgitters beeinflusst. Sauerstofffehlstellen beschleunigen die Phasenumwandlung, eine Anlagerung in den Zwischenräumen des Kristallgitters behindert sie. Bei der Variation des Wassergehaltes finden partielle und vollständige Hydrolysen statt und die Kristallinitäten der Materialien sinken. Das führt dazu, dass die Materialien eine geringere Dichte besitzen, was wiederum die atomare Beweglichkeit erhöht und die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil begünstigt.

Die Verwendung von Ethylenglykol anstelle von Ethanol als Lösungsmittel führt zu einer Erhöhung der Phasenübergangstemperatur um etwa 75 °C. Die Kristallitgrößen von Anatas werden nicht durch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst. Die Kristallitgrößen von Rutil wachsen durch die höhere Temperatur schneller. Die Bandlückenenergien der Proben steigen unter der Verwendung von Ethylenglykol mit der Kalzinierungstemperatur. Dieses Verhalten ist eher untypisch, da in der Theorie die Bandlückenenergie mit Zunahme des Rutilanteils sinkt. Jedoch lassen sich die Bandlücken dieser Proben sehr schwer bestimmen, da das Absorptionsvermögen dieser Pulver deutlich geringer ausfällt als bei ethanolhaltigen Proben. Die Verschiebung der

Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen ist mit der Struktur des Lösungsmittels zu begründen. Mit zunehmender Größe des Moleküls kommt es zur sterischen Hinderung während der Hydrolyse, dies führt wiederum zu einer reduzierten Hydrolyserate, da die Ti-Zentren schwieriger zugänglich sind. Aufgrund dieser Hinderung werden weniger OR-Gruppen substituiert. Andere Untersuchungen von Behnjady et al. [87] und Loryebyong et al. [148] zeigten, dass mit steigender Polarität und Reaktivität des Lösungsmittels die Hydrolyse beschleunigt wird. Die photokatalytische Aktivität wird abgeschwächt, da durch den Phasenübergang bei höheren Temperaturen größere Kristallite entstehen, die weniger katalytisch aktiv sind.

Ein weiterer Aspekt ist die Oberflächenladung der Partikel, welche von der Polarität der Stoffe abhängt. Mit zunehmender Oberflächenladung kommt es zu einer größeren Abstoßung der Partikel, sie können weniger gut zusammenwachsen und die Oberflächengröße verändert sich. Dieser Effekt hat einen enormen Einfluss auf die Struktur und die photokatalytische Aktivität des Materials.

7.2 Chemische Modifizierung von Titandioxid

Die Modifizierung von Titandioxid kann dazu dienen die Bandkantenenergie in den sichtbaren Bereich des Lichtes zu verschieben oder die Phasenübergangstemperatur herabzusenken. Dabei spielen die Faktoren wie Atomradien und Sauerstofffehlstellen eine wichtige Rolle. Die Anlagerung von Atomen und Ionen kann in Zwischenräumen (interstitiell) oder an Sauerstofffehlstellen erfolgen. Welche Art der Anlagerung eintritt, ist vom Ionenradius abhängig. Ab einem Ionenradius größer 73 pm kommt es zur Anlagerung in den Zwischenräumen [108,109]. In dieser Arbeit wurde der Effekt von zwei unterschiedlichen Atomsorten untersucht, Stickstoff und Kalium.

Die Zugabe von Stickstoff erfolgte über zwei verschiedene Stickstoffquellen, Harnstoff und Guanidincarbonat. Als Lösungsmittel diente absoluter Ethanol. Das Wasser/TIPOT-Verhältnis betrug 2,85, sodass es zur partiellen Hydrolyse kam. Der Atomradius von N beträgt 65 pm, d.h. bei der Zugabe von Stickstoff kommt es zu einer Einlagerung der N-Atome an Sauerstofffehlstellen. Durch die Zugabe der N-Quellen wird die Phasenübergangstemperatur herabgesenkt. Im weiteren betrachteten Kalzinierungsrahmen kommt es allerdings bei der Verwendung von Guanidincarbonat zu einer deutlichen Reduzierung der Phasenumwandlungsgeschwindigkeit, wohingegen die Zugabe von Harnstoff die Phasenumwandlung beschleunigt. Die Kalzinierungstemperatur des Katalysators, der mit Guanidincarbonat hergestellt wurde, lag um ca. 100 °C höher als die der mit Harnstoff modifizierten Probe. Die ermittelten Kristallitgrößen waren

allerdings identisch. Die Ursache für den Anstieg der Phasenumwandlungstemperatur liegt möglicherweise in der Zersetzungstemperatur von Guanidincarbonat, die mit 198 °C um 65 °C höher als bei Harnstoff ist. Hinzu kommt, dass es sich bei Guanidincarbonat um ein größeres Molekül handelt, das somit sterisch die Reaktionszentren blockieren könnte, was wiederum zur Verschiebung der Temperatur führt, weil mehr Energie für die Phasenumwandlung benötigt wird. Keine der Modifizierungen mit Stickstoff führte zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität. Nach Shannon et al. [111] sind Sauerstofffehlstellen für die photokatalytische Aktivität verantwortlich, da N an diesen Stellen eingelagert wird kommt es dadurch zu einer Abnahme der Fehlstellen und folglich zu einer Abnahme der photokatalytischen Aktivität.

Als weitere Atomsorte zur Modifizierung wurde Kalium untersucht, es wurde in Form von K_2CO_3 und KNO_3 zur Synthese gegeben. Die Ti/K-Verhältnisse betragen 1/10 und 1/100 für K_2CO_3 und 1/10 für KNO_3 . Im Lösungsmittel waren 10 Vol.-% H_2O enthalten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Kalium zur Stabilisierung von Anatas führt und das Kristallitgrößenwachstum hemmt. Die Umwandlung von Anatas in Rutil beginnt für ein Ti/K-Verhältnis von 1/10 bei Temperaturen unterhalb von 400 °C. Eine Verzehnfachung führt zur Verschiebung der Temperatur in den Bereich zwischen 400 und 450 °C. Bei der Referenz, ohne Kalium, wurde der Beginn der Phasenumwandlung ebenfalls unterhalb von 400 °C beobachtet, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Umwandlung vom amorphen Material zu Anatas nicht durch die Modifizierung beeinflusst wird. Im weiteren Verlauf zeigte sich eine deutliche Verlangsamung der Umwandlungsgeschwindigkeit, die sich mit zunehmender K-Konzentration verstärkte. Bei den mit Kalium modifizierten Proben war Anatas noch bei Temperaturen von 600 °C deutlich nachweisbar. Ebenso wurde das Wachstum der Kristallitgrößen von Anatas und Rutil durch die Zugabe von Kalium deutlich gehemmt. Die Zugabe von Kaliumcarbonat und -nitrat in einem Verhältnis von 1/10 zeigten untereinander keine Unterschiede in der Phasenumwandlung und in den Kristallitgrößen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Anionen keinen Einfluss auf diese Parameter besitzen und nicht an der Reaktion teilnehmen.

Bei der Modifizierung mit K_2CO_3 entsteht bei Temperaturen von 800 °C die Verbindung Kaliumtitanoxid ($K_2Ti_6O_{13}$). Der atomare Durchmesser von Kalium beträgt 220 pm, ab 73 pm erfolgt die Anlagerung der Ionen in den Zwischenräumen des Kristallgitters. Daraus folgt eine Einschränkung in der Übertragung der zur Umwandlung benötigten Energie, da das Material kompakter wird und die Ti-Zentren durch die K-Ionen abgeschottet werden. Dadurch wird mehr Energie für die Phasenumwandlung von Anatas in Rutil benötigt und die Temperatur steigt

demensprechend. Zusätzlich sorgt $K_2Ti_6O_{13}$ dafür, dass die Umwandlungstemperatur erhöht wird, da die Ti-Atome, von denen die Umwandlung ausgeht, anderweitig gebunden sind.

Bei der Modifizierung mit Kalium werden poröse Oberflächen erzeugt, dadurch kommt es während der Bestrahlung neben der photokatalytischen Reaktion auch zur Adsorption von Methylenblau. Mit steigendem Anteil an Kalium wurde bei der photokatalytischen Betrachtung der Anstieg der Adsorption des Farbstoffes beobachtet.

Die photokatalytische Aktivität der modifizierten Proben erscheint zunächst besser als die der nicht modifizierten Probe, wobei die Bandlückenenergien deutlich höher liegen, welche sich durch die Zugabe von Kalium erhöhen.

7.3 Beschichtung von Glasobjekten

Die Beschichtung von Glaskugeln mit TiO_2 kann im Vergleich zur Festbettschüttung zu einer besseren Ausnutzung der photokatalytischen Aktivität des Materials führen, da die Eindringtiefe der Strahlung nicht limitiert ist. Als Trägermaterial bieten sich Glaskugeln an, da sie optisch transparent sind und aufgrund ihrer Form eine große Oberfläche für die Absorption bieten. Beschichtungen mittels Dip-Coating und in einer Wirbelschicht wurden untersucht. Als Beschichtungsmittel dienten Suspensionen von P25 in Wasser sowie ein TiO_2 -Sol.

Beim Dip-Coating-Verfahren wurde untersucht, welchen Einfluss die Kombination verschiedener Ziehgeschwindigkeiten, Suspensionskonzentrationen und der Oberflächenbeschaffenheit auf die Schichtdicke und die photokatalytische Aktivität besitzen. Die Trägermaterialien wurden dabei zum Teil angeätzt. Das führte jedoch im Vergleich zu den unbehandelten Proben zu keiner gesteigerten photokatalytischen Aktivität. In diesem Fall wirkte sich die Brechung des Lichtes ungünstig auf die photokatalytischen Eigenschaften aus. Die Schichtdicken konnten nicht mit der Konzentration der Suspensionen und den Ziehgeschwindigkeiten korreliert werden, da beim verwendeten Verfahren stark inhomogene Beschichtungen entstehen. An den Auflagestellen der Kugeln während der Beschichtung, sowie an den Berührungspunkten der Kugeln untereinander wurde zum großen Teil kein TiO_2 nachgewiesen. Allerdings weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die maximal einstellbare Schichtdicke bei 5 μm liegt.

In weiteren Versuchen wurden die Kugeln mit einem TiO_2 -Sol-Gel beschichtet. Aufgrund der instabilen Schichten konnte die Phasenzusammensetzung nach dem Kalzinieren der Kugeln durch anschließendes Sieben ermittelt werden. Auf Glasträgern wurde Rutil erst bei 600 °C nachgewiesen, im Vergleich zur pulverförmigen Probe verschiebt sich Phasenumwandlung um 200 °C. Da die Schicht aufgrund der Schichtdicken nach oben und unten begrenzt ist, kann die

Energie, die für die Umwandlung benötigt wird, sich nicht ungehindert verteilen und es kommt zu einem Energieverlust. Aus diesem Grund beginnt die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil bei höheren Temperaturen. Aufgrund der Phasenumwandlung im höheren Temperaturbereich entstehen größere Kristallite, was wiederum zu einer kleineren Oberfläche führt und die photokatalytische Aktivität verringert.

Als weitere Beschichtungsmethode wurde die Wirbelschicht verwendet. Da die Kugeln in einen Schwebezustand gebracht werden, besitzen sie keine Berührungspunkte untereinander und einem Abplatzen der Schicht wird vorgebeugt. Durch das schrittweise Auftragen der Schicht ist eine gleichmäßige Beschichtung möglich. Für die Beschichtungen wurden Suspensionen von P25 in Wasser verwendet sowie ein Sol-Gel, bei dem Ethylenglykol als Lösungsmittel diente. Die Beschichtungen mit der Suspension erfolgten bei einer Temperatur von 80 °C, die Schichtdicke stieg stetig an und erreichte nach einer Beschichtungsdauer von 140 min einen Wert von 4,3 µm. Nach einer Beschichtungszeit von 60 min betrug die Schichtdicke 4 µm. Der Verlauf der Schichtdicken lässt darauf schließen, dass diese Werte die maximal aufbringbare Schichtdicke darstellen. Um größere Schichtdicken zu erreichen, wurde der Binder Methylcellulose zum Ansatz gegeben. Durch den Binder wurden nach 140 min maximale Schichtdicken von 17 µm erreicht. Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen zeigte, dass durch das Kalzinieren der Kugeln eine zusätzliche Porosität erzeugt werden konnte, die die photokatalytische Aktivität verstärkte. Die höchsten photokatalytischen Aktivitäten wurden bei Schichtdicken von ca. 4 µm erreicht. Für die Probe mit Methylcellulose ($d = 3,75 \mu\text{m}$) war diese aufgrund der Porosität stärker. Laut Carbonell et al. [156], die offenporigen Schwämme aus Latex mit P25 beschichteten, wurde die höchste photokatalytische Aktivität bei 3 µm festgestellt, ab 5 µm nahm sie wieder ab. Es kann geschlossen werden, dass in diesem Fall ab Werten größer 4 µm die Strahlung durch eine zu große Schichtdicke limitiert wird.

Die photokatalytischen Ergebnisse der Proben, die mit P25 in wässriger Suspension beschichtet wurden, zeigten mit steigender Schichtdicke steigende Umsätze und sinkende initiale Reaktionsgeschwindigkeiten. Die beobachtete Desaktivierung hängt mit der Bildung von Thionin zusammen [35]. Es lagert sich an den Reaktionszentren an und behindert bzw. verzögert den weiteren Abbau von Methylenblau, was im Verlauf der Versuche zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Die Beschichtungen mit dem Sol-Gel, konnten erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings stellte sich die photokatalytische Aktivität der Schichten im Vergleich zu P25 als stark verringert heraus, was auf die Verwendung von Ethylenglykol sowie auf das Kalzinieren der Schicht

zurückgeführt werden kann. Es wurde gezeigt, dass Ethylenglykol aufgrund seiner Größe die Phasenumwandlung behindert. Bei TiO₂-Schichten werden ebenfalls größere Energiemengen benötigt, um die Umwandlung von Anatas in Rutil zu ermöglichen. Zudem kommt es aufgrund der hohen Temperaturen zur Entstehung von großen Kristalliten, die die photokatalytische Aktivität herabsetzen. Die maximale Kalzinierungstemperatur beträgt 600 °C, allerdings wird bei dieser Temperatur das Phasenverhältnis von A/R der Referenzprobe P25 nicht erreicht.

Die Beschichtung mit wässrigen P25-Suspensionen bietet im Vergleich zur Sol-Gel-Synthese deutliche Vorteile. Der Aufwand für die Probenvorbereitung ist deutlich geringer. Durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel werden weniger Energiekosten verbraucht und das Material ist kommerziell in großen Mengen erhältlich. Die photokatalytische Aktivität von P25 konnte bei den pulverförmigen Proben nicht erreicht werden. Bei den Beschichtungen waren sie ebenfalls weniger aktiv, allerdings wurden nicht die gleichen Mengen an photokatalytisch aktivem Material verglichen.

8 Fazit und Ausblick

Die Herstellung von TiO_2 mit Hilfe der Sol-Gel-Synthese sollte unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgen, da die Synthese sehr stark von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird. Die Betrachtung der Wasservariationen ergab jedoch, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes zu einer Verschiebung des Phasenverhältnisses von Anatas und Rutil zu geringeren Temperaturen führt. In der Theorie liegt das optimale Phasenverhältnis von Anatas zu Rutil bei 88/12. Die Herabsetzung der Phasenübergangstemperatur wirkt sich bei großtechnischen Anwendungen positiv auf die Energiekosten aus. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität wurden bei der Zugabe von 7,5 und 10 Vol.-% H_2O zu absolutem Ethanol erreicht. Eine längere Trocknung bei Raumtemperatur sollte vermieden werden, da sich die Phasenübergangstemperatur erhöht und dadurch größere Rutil-Kristallite entstehen.

Die photokatalytische Aktivität des Referenzmaterials P25 konnte nicht erreicht werden. Allerdings erhöht die Zugabe von Wasser indirekt die photokatalytische Aktivität und ermöglicht somit die Herstellung von Katalysatoren mit vergleichbaren Phasenverhältnissen (88/12) und Kristallitgrößen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Wassergehalts nur bis zu bestimmten Konzentrationen sinnvoll ist, über einem Wert von 7,5 Vol.-% H_2O wurden keine Einflüsse auf die Phasenübergangstemperatur beobachtet.

Die Modifizierungen mit zwei unterschiedlichen Stickstoffquellen führten nicht zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität. Jedoch lässt sich die Phasenzusammensetzung durch die Zugabe von Harnstoff beeinflussen, sodass die Phasenübergangstemperatur sinkt. Die Modifizierungen mit Kalium steigerten zunächst die photokatalytischen Umsätze. Allerdings vergrößert sich die Oberfläche der Katalysatoren enorm, sodass es neben der Zersetzung des Farbstoffes auch zu einer verstärkten Adsorption des Farbstoffs kommt, was die Ergebnisse der photokatalytischen Messungen beeinflusst.

Es konnte eine Methode zur Trägerung der Katalysatoren auf Glaskugeln mittels Wirbelschicht entwickelt werden. Die Trägerung führt zu einer optimalen Ausnutzung der photokatalytischen Wirkung bei einer Schichtdicke von ca. $3,75 \mu\text{m}$. Die Anwendung des Dip-Coating-Verfahrens eignet sich nicht für die Beschichtung von Glaskugeln.

Für katalytische Untersuchungen wird Methylenblau genutzt, da es vergleichbar mit vorhandenen Literaturquellen ist. In weiteren Untersuchungen sollte geklärt werden, ob Methylenblau eine geeignete Testsubstanz für die Photokatalyse ist. Laut Literatur entsteht bei der Zersetzung des Farbstoffes Thionin, welches bei 600 nm ein Wellenlängenmaximum besitzt. Dadurch

kommt es zu Überlagerungen mit dem Peak von Methyleneblau und zur Verfälschung der gemessenen Absorption. Des Weiteren wird vermutet, dass sich Thionin an die Reaktionszentren von TiO_2 bindet und damit den Abbaumechanismus von Methyleneblau limitiert und somit zu einer Desaktivierung des Katalysators führt [35]. Farbstoffe wie beispielsweise Rhodamin B [157,158], Malachitgrün [159] oder auch Acid Red [160] werden als Testsubstanzen genutzt und sollten bei dem verwendeten System verwendet werden.

Um den Einfluss der Oberflächenladungen und der Polaritäten auf die Phasenzusammensetzung zu bestimmen, sollte in weiteren Versuchen der Isoelektrische Punkt bestimmt und mit den Eigenschaften der Katalysatoren verglichen werden.

In weiteren Versuchen sollte das Lagerungsverhalten der Glaskugeln, die mit einem Sol-Gel beschichtet wurden, eingehend getestet werden. Die Ergebnisse der Arbeit liefern Hinweise, dass nach dem Kalzinieren Prozesse ablaufen, die die photokatalytische Aktivität verstärken.

Schichtdicken von 3 bis 10 μm sollten genauer untersucht werden. Dabei sollte getestet werden, ob sich durch die Erhöhung des Binderanteils die Porosität weiter steigern lässt. Neben dem Einsatz von Bindern für wässrige Suspensionen ist auch der Einsatz von Bindersystemen bei Sol-Gel-Systemen denkbar. Die ersten Versuche wurden bereits mit Methylcellulose durchgeführt. In Verbindung mit Wasser stellt Methylcellulose ein wirksames Mittel zur Steigerung der Viskosität dar, im Bereich der Wirbelschichttechnik wird häufig von Methylcellulose als Bindersystem Gebrauch gemacht [162]. Weiterhin ist es möglich, Bindersysteme mit u.a. Hydroxylpropylcellulose HPMC und Carboxymethylcellulose (CMC) [163] zu versetzen, um die Schichtdicken zu erhöhen [162].

Neben Glaskugeln sind auch Glasschäume als Trägermaterialien denkbar. Durch ihre Beschaffenheit erfüllen sie exzellente Voraussetzung hinsichtlich Durchströmbarkeit und Oberfläche [164]. Die Beschichtung dieser Träger könnte über Chemical Vapour Deposition (CVD) oder Dip-Coating erfolgen. Die Einstellung der optimalen Schichtdicke, im Bereich von 3 - 5 μm , müsste bei den Untersuchungen eine zentrale Rolle spielen, um eine möglichst hohe Lichtausbeute zu erreichen. Für die Beschichtungen mittels CVD würde es sich anbieten, TiCl_4 als Precursor zu verwenden.

9 Literaturverzeichnis

- 1 Umweltbundesamt "Arzneimittel in der Umwelt – vermeiden, reduzieren, überwachen"
http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/01.08.2014_hintergrundpapier_arzneimittel_final_.pdf Stand: 29.01.2015.
- 2 Wikipedia "Kläranlage"
<https://de.wikipedia.org/wiki/Kl%C3%A4ranlage#Reinigungsprozesse>, Stand: 12.10.2016.
- 3 D. Zang, G. Li and C.Y, *J. Mater. Chem.* **20** (2010), S. 4529.
- 4 Prozesstechnik online „Ozon reinigt Industrieabwässer“,
http://www.prozesstechnik-online.de/chemie/-/article/5829525/25628220/Ozon-reinigt-Industrieabw%C3%A4sser/art_co_INSTANCE_0000/maximized/, Stand: 29.01.2015.
- 5 Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe. NRW, „Einsatz von Ozon zur Wasser-/Abwasserbehandlung“, http://www.masterplan-wasser.nrw.de/data/files/145/20140131_grontmij_bro_ozon_web.pdf, Stand: 29.01.2015.
- 6 M. Akarsu, „Herstellung undotierter und dotierter TiO₂-Partikel und Untersuchung ihrer photokatalytischen Aktivität“, Naturwissenschaftliche-Technische Fakultät III, Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes, *Dissertation* **2006**.
- 7 S. Kermadi, N. Agoudjil, S. Sali, *Chemical Physics Research Journal* **2** (2007), S. 223.
- 8 H. Kisch, S. Sakthivel, „Photokatalytisches Gelbpigment“, *DE 10 2006 049 69A1*, **2006**.
- 9 R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), S. 5994.
- 10 V.A. Nadtochenko, A.G. Ricon, S.E. Stanka, J. Kiwi, *Photochem. Photobiol. A.:Chem.* **169** (2004), S. 133.
- 11 T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, K. Suzuki, Y. Taga, *R&D Review of Toyota CRDL* **40** (2005), S.45.
- 12 H. Kisch, W. Lindner, *Chemie in unserer Zeit* **35** (2001), S. 250.

- 13 P. Suppan, *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, S.5.
- 14 R. I. Bickley, F. S. Stone, *Journal of Catalysis* **31** (1973), S. 389.
- 15 T. Wilke, „Entwicklung neuartiger Katalysatoren zur Wasserspaltung“, Mathematische-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, *Dissertation* **2012**.
- 16 A. Perret, *J. Chim. Physics* **23** (1926) S. 97.
- 17 S. P. Pappas, R. M. Fischer, *Journal of Paint Technology* **46** (1974), S. 65.
- 18 A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, (1997), S. 1.
- 19 T. Sakata, T. Kawai, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981), S. 279.
- 20 P. Pichat, M.N. Mozzanega, J. Disdier, J.M. Herrmann, *Nouv. J. Chim.* **6** (1982), S. 559.
- 21 A. Mills, G. Porter, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **178** (1982), S.3659.
- 22 J.S. Curran, J. Domenech, N. Jaffrezic-Renault, R. Phillipe, *Journal of Physical Chemistry* **89** (1985), S. 957.
- 23 A.V. Bulatov, M. L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk SSSR Set. Khim.* (1976), S. 1902.
- 24 D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* **103** (1981), S. 4685.
- 25 P. Cruendet, K.K. Rao, M. Grätzel, D.O. Hall, *Biochemie* **68** (1986), S. 3659.
- 26 D. H. M. W. Thewissen, K. Timmer, E. A. Zouwen-Assink, A. H. A. Tinnemans, A. Mackor, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1985), S. 1485.
- 27 N. M. Dimitrijevic, S. Li, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* **106** (1984), S. 6565.
- 28 I. Lauer mann, D. Meissner, R. Memming, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **228** (1987), S. 45.
- 29 E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, D. Duonghong, M. Grätzel, *Angewandte Chemie* **20** (1981), S. 987.

- 30 M.M. Taqui Khan, R.C. Bhardwaj, C.M. Jadhav, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1985), S. 1690.
- 31 J. Darwent, A. Mills, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2* **78** (1982), S. 359.
- 32 J.M. Lehn, J.P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980), S. 623. K. Kayama, H. Arakawa, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1992), S.150.
- 33 K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angewandte Chemie* **52**, (2013), S. 2435.
- 34 M. Tausch, D. Wöhrle, *Praxis-Magazin* **3/38** (1989), S. 37.
- 35 J. Tschirch, D. Bahnemann, M. Wark, J. Rathouský, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **194** (2008), S. 181.
- 36 G. Sivaligam, K. Nagaveni, M.s. Hegde, G. Madras, *Applied Catalysis B: Environmental* **45** (2003), S. 23.
- 37 DIN 52980, Photokatalytische Aktivität von Oberflächen-Bestimmung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth-Verlag, 2009.
- 38 B. M. Gensthaler, Ehrlichs Methylenblau - Blauer Farbstoff gegen Malaria, Pharmazeutische Zeitung. Nr. 39/2004. http://www.pharmazeutische-zeitung.de/index.php?id=pharm2_39_2004 Stand: 18.12.2015.
- 39 E. Wilkinson, Alzheimer's drug ,halts' decline, BBC News, 2008. <http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/7525115.stm> Stand: 19.12.2015.
- 40 A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui , C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* **31** (2001), S. 145.
- 41 T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **73** (2002) S. 287.
- 42 Z. Yu, S. S. C. Chuang, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 2007, S. 13813.
- 43 E. Riedel Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Berlin New York, 2004, S. 497, 770.
- 44 D. Rosenthal, „Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001)“, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, Freie Universität Berlin, *Dissertation* **2007**.

- 45 U. Gesenhues, T. Rentschler, *Journal of Solid State Chemistry* **143** (1999), S. 210.
- 46 A. Kato, Y. Takeshima, Y. Katatae, *Material Research Society, Symposium Proceeding* **155** (1989), S.13.
- 47 M.K. Akthar, S.E. Pratsinis, S. V. R. Mastrangelo, *Journal of American Ceramic Society* **75** (1992), S. 3408.
- 48 S.E. Pratsinis, W. Zhu, S. Vemury, *Powder Technology* **86** (1996), S.87.
- 49 U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissertel, *Nature* **395** (1998), S. 583.
- 50 B. O'Regane, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991), S. 373.
- 51 T. J. Saveninije, J. M. Warman, A. Goosens, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998), S. 148.
- 52 G. Montesperelli, A. Pumo, *Sens. Actuators B* **24-25** (1995), S. 705.
- 53 M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, *Applied. Catalysis B* **125** (2012), S. 331.
- 54 M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, *Energy and Environmental Science* **5** (2012), S. 8075.
- 55 S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today* **147** (2009), S. 1.
- 56 M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Water Research* **44** (2010), S. 2997.
- 57 T. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Chemistry of Materials* **22**, (2010), S. 2050.
- 58 B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **216** (2010), S. 179.
- 59 R. I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilleys, *Journal of Solid State Chemistry* **92** (1991), S. 178.
- 60 D. C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), S.4545.
- 61 B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, *Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997), S. 3746.

- 62 J. D. Brown, D. L. Williamson, A. J. Nozik, *Journal of Physical Chemistry* **89** (1985), S. 3076.
- 63 K. M. Schindler, M. Kunst, "Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders", *Journal of Physical Chemistry* **94** (1990), 8222.
- 64 M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chemical Reviews* **93** (1993), S.341.
- 65 H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, *Journal of Material Chemistry* **11** (2001), S. 1694.
- 66 R.J. Berr, M.R. Mueller, *Microchemical Journal* **50** (1994), S.28.
- 67 N. Hafizah, I. Sopyan, *International Journal of Photoenergy* **3** (2009), S. 1.
- 68 C.W. Oh, G.-D. Lee, S. S. Park, C.-S. Ju, S.-S. Hong, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **85** (2005), S.261.
- 69 M. Grezśkowiak, R. J. Wróbel, J. Grzechulska, J. Przepiórski *Materials Science-Poland* **32** (2014), S.71.
- 70 L. Jing, S. Li, S. Song, L. Xue, H. Fu, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92** (2008) S. 1030.
- 71 H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **35** (2001), S. 176.
- 72 C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- 73 R. K. Iler, *The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, J. Wiley & Sons, New York, 1979.
- 74 H. Dislich, *Angewandte Chemie* **10** (1971), S. 363.
- 75 O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte Physikalische Chemie* **30** (1924), S. 508.
- 76 T. Sasamoto, S. Enomoto, Z. Shimoda, Y. Saeki, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **101** (1993), S. 230.
- 77 R. Fandrich, R. Kümmel, *Chemie Ingenieur Technik* **12** (1999), S.1414.
- 78 M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabrane, *Physical Review E* **48** (1993), S.3692.
- 79 K. C. Song, S. E. Pratsinis, *Journal of Material Research* **15** (2000), S. 2322.

- 80 X.Z. Ding, Z.Z. Qi, Y.Z. He, *Journal of Materials Science Letter* **14** (1995), S.21.
- 81 S. Kermadi, N. Agoudjil, S. Sali, R. Tala-Ighil, M. Bourmaour, *Chemical Physics Research Journal* **2** (2010), S. 223.
- 82 K. Kato, *Chemical Society of Japan* **65** (1992), S.34.
- 83 H.-F. Yu, S.-M. Wang, *Journal of Non-Crystalline Solids* **261** (200), S. 260.
- 84 D. D. Dunuwila, C. D. Gagliardi, K. a. Berglund, *Chemical Materials* **6** (1994), S. 1556.
- 85 K. M. S. Khalil, M. I. Zaki, *Powder Technology* **92** (1997), S. 233.
- 86 K. M. S. Khalil, T. Baird, M. I. Zaki, a. A. El-Samahy, A. M. Awad, *Colloid Surface A* **13** (1998), S. 231-32.
- 87 M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri, *Desalination* **278** (2011), S. 10-17.
- 88 J.G. Yu, Y.R. Su, B. Cheng, *Advanced Functional Materials* **17** (2007), S. 1984.
- 89 A.L. Insebigler, G.Q. Lu, J.T. Tates Jr., *Chemical Reviews* **95** (1995), S. 735.
- 90 R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293** (2001), S. 269.
- 91 Z. Jin, X. Zhang, G. Lu, S. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **259** (2006), S. 275.
- 92 K. S. Yao, T. C. Cheng, S. J. Li, L. Y. Yang, K. C. Tzeng, C. Y. Chang, Y. Ko, *Surface and Coating Technology* **203** (2008), S. 922.
- 93 G. L. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* **277** (1996), S.277.
- 94 E. Bae, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003), S. 147.
- 95 K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Wanatabe, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), S.1676-.
- 96 R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), S. 5994.
- 97 S. Sakthivel, H. Kisch, *Angewandte Chemie International Edition* **42** (2003), S. 4908.

- 98 U. G. Akpan, B. H. Hameed, *Applied Catalysis A: General* **375** (2010), S.1.
- 99 C. Cantau, T. Pigot, J.-C. Dupin, S. Lacombe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216** (2010), S. 201.
- 100 J. A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchala, A. Sienkiewicz, L. Forró, J. Kiwi, J. Moser, E. Jques, C. Pulgarin, *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010), S. 2717.
- 101 Q. Xiao, L. Ouyang, L. Gao, C. Yao, *Applied Surface Science* **257** (2011), S.3652.
- 102 H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek, D. Mitoraj, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, (2007), S. 11445.
- 103 T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Applied Catalysis B: Environmental* **42** (2003), S.403.
- 104 Z. Wang, W. Cai., X. Hong, X. Zhao, F. Xu, C. Cai, *Applied Catalysis B: Environmental* **57** (2005), S.223.
- 105 D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Materials Science and Engineering: B* **117** (2005), S. 67.
- 106 M. Chekini, M.R. Mohammadizadeh, S.M. Vaez Allaei, *Applied Surface Science* **257** (2011), S. 7179.
- 107 B. Chi, Li Zhao, T. Jin, *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007), S. 6189.
- 108 S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, R. Rodríguez, *Journal of Material Research* **14** (1999), S. 3932.
- 109 M. Avrami, *Journal of Chemical Physics* **7** (1939), S.1103.
- 110 C.N.R. Rao, A. Turner, J. M. Honig, *Journal of Physical Chemistry Solids* **2**, (1959), S. 173.
- 111 R. D. Shannon, J. A. Pask, *Journal of American Ceramic Society* **48**, (1965), S. 391.
- 112 O. W. Flörke, *Mitteilungen des Vereins Deutscher Emailfachleute* **6**, (1958), S. 49.
- 113 Y. Iida, S. Ozaki, *Journal of the American Ceramic Society*. **44**, (1961), S. 120.
- 114 D. Bersani, R. Capelletti, P.P. Lottici, G. Gnappi, A. Montenero, *Materials Science Forums Vols.* **239-241** (1997), S. 87.
- 115 C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, *Applied Catalysis A: General* **338** (2008), S. 87.

- 116 A. Y. Shan, T. I. Ghazi, S. A. Rashid, *Applied Catalysis A: General* **389** (2010), S. 1.
- 117 F. Jin, J. Cao, H. Kishida, T. Moriya, H. Enomoto, *Carbohydrate Research* **342** (2007), S. 1129.
- 118 R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Catalysis Today* **62** (2000), S. 175.
- 119 Z. Zainal, K.H. Lee, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli, *Journal of Hazardous Materials B* **125** (2005), S. 113.
- 120 N.M. Mahmoodia, M. Arami, N.M. Mahmoodi, M. Arami, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **182** (2006), S. 60.
- 121 M. Bideau, B. Claudel, Dubien, L.H. Kazouan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **91** (1995), S. 137.
- 122 N. Serpone, E. Borgarello, R. Harris, P. Cahill, M. Borgarello, *Solar Energy Materials* **14** (1986), S. 121.
- 123 C. S. Ryu, M. S. Kim, B.W. Kim, *Chemosphere* **53** (2003), S. 765.
- 124 H. D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M. I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernandez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **181** (2006), S. 188.
- 125 S. Gelover, P. Mondragon, A. Jimenez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **165** (2004), S. 241.
- 126 G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Lame, *Applied Catalysis B* **47** (2004), S. 73.
- 127 T. Koch, „Modellierung der kontinuierlichen Wirbelschichtagglomeration.“
Fakultät für Brauwesen und Lebensmitteltechnologie, Technische Universität München, *Dissertation* **1995**.
- 128 Praktikumsversuch 3.6 Wirbelschichtreaktor, Friedrich-Schiller-Universität Jena. http://www.chemgeo.uni-jena.de/chegemediainstitute/ITUC/Praktikum+Versuche+/3_6Wirbelschicht.pdf
Stand: 18.12.2015.
- 129 J. Berànek, K. Rose, G. Winterstein, Grundlagen der Wirbelschichttechnik, Band 5, Krauskopf Verlag, 1975.
- 130 S. Gellejos Lopez, Praktikumsanleitung Wirbelschichttechnik, Fachlabor Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Bochum
http://www.fvt.rub.de/intern/php/wirbelschicht-fachlabor%20WS10_11.pdf Stand: 14.01.2015.

- 131 M. Tamer, *Journal of Modern Physics* **4** (2013), S. 1149.
- 132 CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995: Kristallstrukturanalyse.
- 133 Ullmann's Encyclopedia, 6th Edition, 2001, Wiley-VCH.
- 134 Material Analytischer Service, Rasterelektronenmikroskopie
[http://www.ma-
service.de/images/Mikroskopie_Rasterelektronenmikroskopie_img_3.gif](http://www.material-analytischer-service.de/images/Mikroskopie_Rasterelektronenmikroskopie_img_3.gif)
Stand: 21.12.2015
- 135 Wikipedia, Aufbau Rasterelektronenmikroskop
[http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmikroskop#/media/File:Funktionspri-
nzip_REM.gif](http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmikroskop#/media/File:Funktionsprinzip_REM.gif) Stand: 28.05.2015.
- 136 H.-D. Dörfler, Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002, S. 720-721.
- 137 Praktikumsanleitung Universität Regensburg, Dynamische Lichtstreuung an kolloidalen und makromolekularen Systemen [http://www.uni-
regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Schmeer/PDF_File
s/Lichtstreuung_n.pdf](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Schmeer/PDF_Files/Lichtstreuung_n.pdf) S. 9, Stand: 01.06.2015.
- 138 H.-H. Perkampus, UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, 1986, S. 84.
- 139 G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Weinheim VCH, 1987, S.553ff.
- 140 Lexikon der Kunststoffprüfung, Scherviskosität [http://wiki.polymerservice-
munich.de/index.php/Scherviskosit%C3%A4t](http://wiki.polymerservice-munich.de/index.php/Scherviskosit%C3%A4t) Stand: 01.06.2015.
- 141 T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch, Vincentz-Verlag Hannover, 2000 S. 52.
- 142 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik-Band 1 (1992), Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 202-208.
- 143 E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989, S.166.
- 144 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik-Band 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1992), S. 195.
- 145 C. Su, H.-Y. Hong, C.-M. Tsen *Catalysis Today* **96** (2004), S. 119.
- 146 R. A. Spurr, H. Myers, *Analytical Chemistry* **29** (1957), S.760.

- 147 T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz-Verlag Hannover, 2000 S. 202.
- 148 V. Loryuenyong, K. Kunmutta, J. Sukcharoenpong, A. Suwannasri, *Ceramics International* **38** (2012), S. 2233.
- 149 B. Krüger, Darstellung und Charakterisierung von modifizierten TiO₂-Katalysatoren für die photokatalytische Zersetzung von Methylenblau, Fakultät für Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Bachelorarbeit 2013.
- 150 J. C. Slater, *Journal of Chemical Physics* **41** (1964), S. 3199.
- 151 Sicherheitsdatenblatt Guanidincarbonat
- 152 Sicherheitsdatenblatt Harnstoff
- 153 X. Ding, L. Liu, X. Ma, Z. Qi, Y. He, *Journal of Material Science Letters* **13** (1994), S. 642.
- 154 B. Krüger, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Verfahrenstechnik Masterarbeit, Technische Chemie, nicht veröffentlicht.
- 155 Explosionsfähige Atmosphären -Ergänzung zum Seminar vom 30.03.2011, Stabstelle Sicherheit, Universität Freiburg.
<https://www.sicherheit.uni-freiburg.de/Dokumente/explosgrz> Stand:14.12.2015.
- 156 E. Carbonell, F. Ramiro-Manzano, I. Rodriguez, A. Corma, F. Meseguer, H. Garcia, *Photochemical and Photobiological Sciences* **7** (2008), S. 931.
- 157 C. Guo, J. Xu, Y. He, Y. Zhang, Y. Wang, *Applied Surface Science* **257** (2011), S. 3798.
- 158 D.S. Kim, Y.S. Park, *Chemical Engineering Journal* **116** (2006), S. 133.
- 159 C. C. Chen, X. Z. Li, W. H. Ma, J. C. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, (2002), S. 318.
- 160 S. Anandan, P. Sathish Kumar, N. Pugazhenthiran, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008), S. 929.
- 161 C. Rivinius, Untersuchungen zur Veredelung nichtmetallisch-anorganischer Oberflächen mittels CO₂-Lasertechnologie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, *Dissertation* **2009**, S. 45.
- 162 H. Uhlemann, L. Möhrl, *Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000, S.150.

163 P. Abrroomand Azar, *Tübitak* (2011), S. 37.

164 C. Ohl, M. Kappa, C. Olschewski, V. Wilker, S. Bhattacharjee, F. Scheffler, M. Scheffler, *Forum der Forschung* **22** (2009), S. 133.

10 Veröffentlichungen

S. Holze, B. Krüger, T. Hoffmann, A. Bück, M. Schwidder, *Chemical Engineering & Technology* 2017, 40No. 6, S. 1-9.

47. Jahrestreffen deutscher Katalytiker 2014

Posterbeitrag: N-doped TiO₂ photocatalysts prepared by the sol-gel method: Influence of N-source on phase transition, bandgap, and catalytic activity

48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2015

Posterbeitrag: Coating of glass beads with TiO₂ in a fluidized-bed reactor: impact of layer thickness on photocatalytic activity

11 Anhang

11.1 verwendete Chemikalien und Materialien

Tabelle 11-1: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Chemikalien	Hersteller
TIPOT	ABCR
Ethanol, abs.	VWR
Ethylenglykol	Grüssing
Salpetersäure	AppliChem
Harnstoff	k.A.
Guanidincarbonat	Sigma-Aldrich
Methylenblau	k.A.
Titandioxid/P25	Evonik
Methylcellulose	Carl Roth
Glaskugeln	Carl Roth

11.2 Probenbezeichnung

Tabelle 11-2: Übersicht der pulverförmigen nicht modifizierten Proben zur Untersuchung des Einflusses von Alterung und Haltezeiten

Probenbezeichnung	Vol.-% H ₂ O	Haltezeit	Alterung
Haltezeit			
TiO ₂ -10-H0	10	0	ohne
TiO ₂ -10-H30	10	30	ohne
TiO ₂ -10-H60	10	60	ohne
TiO ₂ -10-H90	10	90	ohne
TiO ₂ -10-H120	10	120	ohne
TiO ₂ -10-H180	10	180	ohne
Alterung			
TiO ₂ -0-H120	0	120	ohne
TiO ₂ -0-H120-1W	0	120	1 Woche
TiO ₂ -0-H120-5W	0	120	5 Wochen

Tabelle 11-3: Übersicht der pulverförmigen TiO₂-Proben zur Untersuchung der Vorbehandlung, des Wasser- und Säureeinflusses während der Synthese

Probenbezeichnung	Vol.-% H ₂ O	Vortrocknung in °C	HNO ₃ /TIPOT- Verhältnis	Kalzinierung Katalyse
Wasservariation				
TiO ₂ -0	0	RT	2/1	520
TiO ₂ -1	1	RT	2/1	540
TiO ₂ -2	2	RT	2/1	506
TiO ₂ -5	5	RT	2/1	478
TiO ₂ -7,5	7,5	RT	2/1	450
TiO ₂ -10	10	RT	2/1	450
insitu				
TiO ₂ -0-RT	0	RT	2/1	-
TiO ₂ -0-100	0	100	2/1	-
TiO ₂ -0-200	0	200	2/1	-
TiO ₂ -2-RT	2	RT	2/1	-
TiO ₂ -5-RT	5	RT	2/1	-
TiO ₂ -7,5-RT	7,5	RT	2/1	-
Säurevariation				
TiO ₂ -S1/3	0	RT	1/3	461
TiO ₂ -S2/3	0	RT	2/3	510
TiO ₂ -S2/1	0	RT	2/1	550

Tabelle 11-4: Übersicht der mit Stickstoff modifizierten TiO₂-Proben in Abhängigkeit von der Stickstoffmenge und dem Zugabezeitpunkt

Probenbezeichnung	Ti/N-Verhältnis	m _{Modifikator} [*] in g	Zeitpunkt der Zugabe
Harnstoff			
H-0-S1	2/1	1,58	direkt ins Lösungsmittel
H-0-S2	2/1	1,58	zu TIPOT und Lösungsmittel
H-0-S3	2/1	1,58	Ende der Synthese
H-0-S3-0,65	10/1	0,65	Ende der Synthese
H-0-S3-1,3	5/1	1,3	Ende der Synthese
Guanidincarbonat			
G-0-S1	2/1	4,73	direkt ins Lösungsmittel
G-0-S2	2/1	4,73	zu TIPOT und Lösungsmittel
G-0-S3	2/1	4,73	Ende der Synthese
G-0-S3-0,5	20/1	0,5	Ende der Synthese
G-0-S3-1	10/1	1	Ende der Synthese

*zugegebene Menge der Stickstoffverbindung

Tabelle 11-5: Übersicht der mit Kalium modifizierten TiO₂-Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Kalium-Menge

Probenbezeichnung	Vol.-% H ₂ O	Ti/K-Verhältnis	m _{Modifikator} in g
Kaliumcarbonat			
KC-15-2/10	15	2/10	0,725
KC-15-2/100	15	2/100	0,0725
KC-10-1/10	10	1/10	0,363
KC-10-1/100	10	1/100	0,0363
Kaliumnitrat			
KN-10-1/100	10	1/100	0,0535
KN-15-1/100	15	1/100	0,0535
Referenz	N4-10Vol-H ₂ O siehe Zusammensetzung TiO ₂ -10		

*zugegebene Menge der Kaliumverbindung

Tabelle 11-6: Übersicht der mittels Dip - Coating beschichteten Glaskugeln - Variation von TiO₂ Konzentration, Ziehgeschwindigkeit und Anzahl der Beschichtungen

Probenbezeichnung	c _{P25} in g/l	v _{auf} * in mm/s	Wiederholung der Beschichtung
Suspension			
DC-S3_2,5	3	2,5	
DC-S3_5	3	5	
DC-S3_10	3	10	
DC-S4_2,5	10	2,5	
DC-S4_5	10	5	
DC-S4_10	10	10	
DC-S5_2,5	15	2,5	
DC-S5_5	15	5	
DC-S5_10	15	10	
Sol-Gel			
DC-SG-0,83_1		0,83	1
DC-SG-0,83_3		0,83	3
DC-SG-0,83_5		0,83	5
DC-SG-1,67_1		1,67	1
DC-SG-1,67_3		1,67	3
DC-SG-1,67_5		1,67	5
DC-SG-2,5_1		2,5	1
DC-SG-2,5_3		2,5	3
DC-SG-2,5_5		2,5	5

*v_{auf}: Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating

Tabelle 11-7: Übersicht der mit WBS (Wirbelschicht) beschichteten Glaskugeln - Variation der TiO₂-Quelle und der Beschichtungszeit

Probenbezeichnung	Art des TiO ₂	Beschichtungszeit in min
WBS-P25-5	P25	5
WBS-P25-10	P25	10
WBS-P25-20	P25	20
WBS-P25-30	P25	30
WBS-P25-50	P25	50
WBS-P25-140	P25	140
WBS-SG-10	SG	10
WBS-SG-20	SG	20
WBS-SG-30	SG	30
WBS-SG-60	SG	60
WBS-SG-90	SG	90
WBS-SG-140	SG	140
WBS-SG-V2-10	SG	10
WBS-SG-V2-60	SG	60
WBS-SG-V2-140	SG	140
WBS-MC-5	P25 + MC	5
WBS-MC-10	P25 + MC	10
WBS-MC-20	P25 + MC	20
WBS-MC-30	P25 + MC	30
WBS-MC-60	P25 + MC	60
WBS-MC-90	P25 + MC	90
WBS-MC-140	P25 + MC	140

11.3 Pulverröntgendiffraktogramme

Röntgendiffraktogramme von TiO_2 -Proben bei Variation der Alterung und des Wassergehalts bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen - Kapitel 4.2.1 und 4.3.1

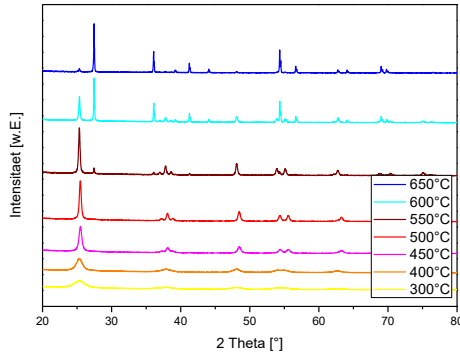


Abbildung 11-1: Diffraktogramme der Probe TiO_2 -0-H120 (ohne Alterung) nach Kalzinierung im Bereich von 300 bis 650 °C

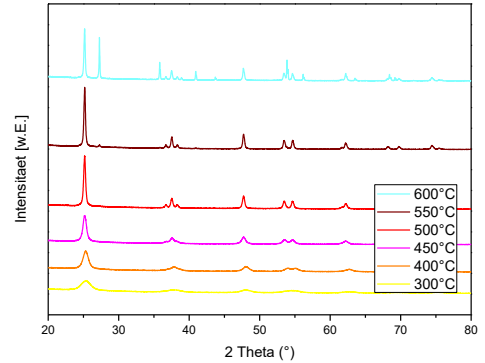


Abbildung 11-2: Diffraktogramme der Probe TiO_2 -0-H120-1W (1 Woche Alterung) nach Kalzinierung im Bereich von 300 bis 600 °C

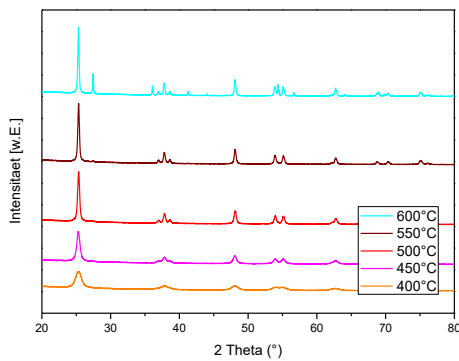


Abbildung 11-3: Diffraktogramme der Probe TiO_2 -0-H120-5W (5 Wochen Alterung) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C

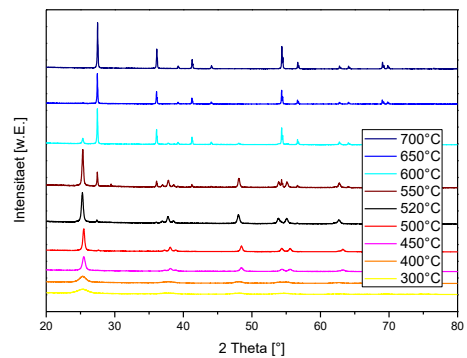


Abbildung 11-4: Diffraktogramme der Probe TiO_2 -0 (ohne H_2O -Zusatz) nach Kalzinierung im Bereich von 300 bis 700°C

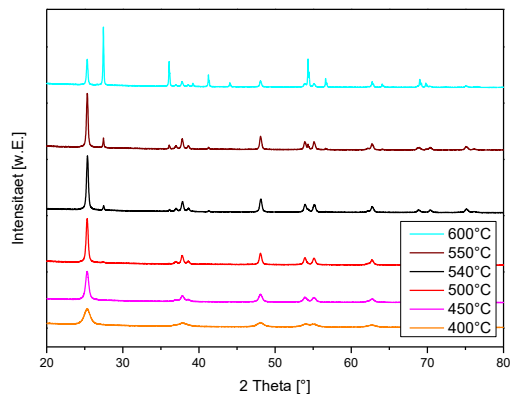


Abbildung 11-5: Diffraktogramme der Probe TiO_2 -1 (1 Vol.-% H_2O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C

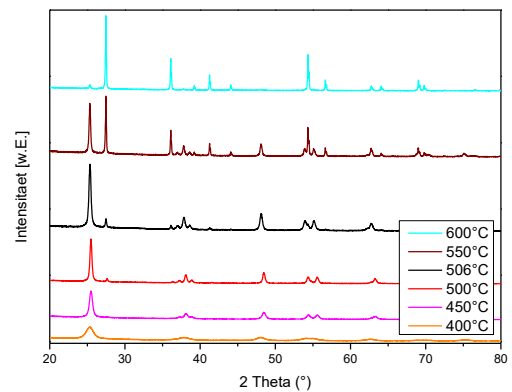


Abbildung 11-6: Diffraktogramme der Probe TiO_2 -2 (2 Vol.-% H_2O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C

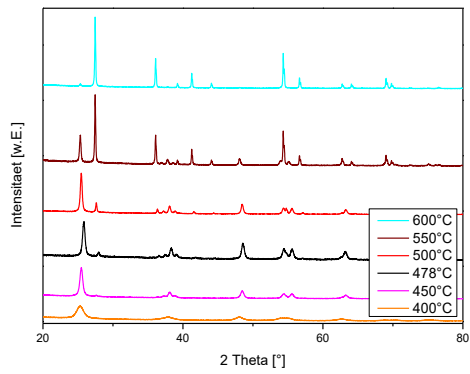


Abbildung 11-7: Diffraktogramme der Probe TiO₂-5 (5 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C

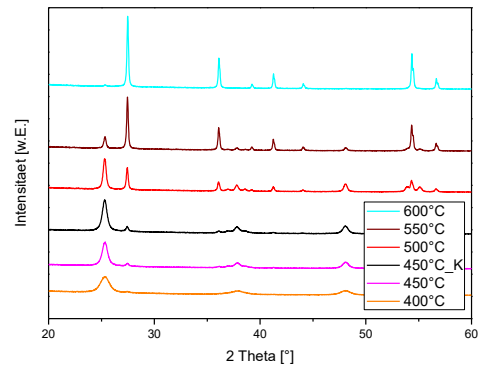


Abbildung 11-8: Diffraktogramme der Probe TiO₂-7,5 (7,5 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C

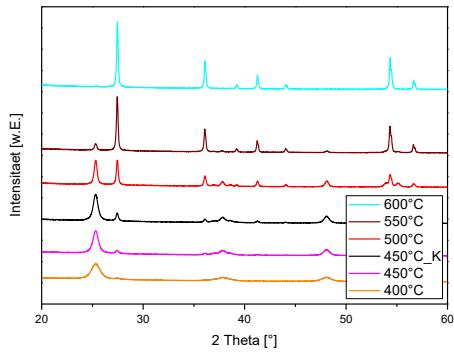


Abbildung 11-9: Diffraktogramme der Probe TiO₂-10 (10 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel) nach Kalzinierung im Bereich von 400 bis 600 °C

Röntgendiffraktogramme aus der Thermokammer von TiO₂-Proben bei Variation des Wassergehalts bei Kalzinierungstemperaturen von 30 bis 850 °C - Kapitel 4.3.2

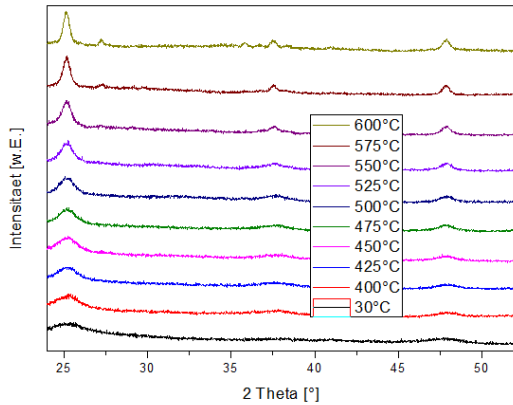


Abbildung 11-10: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-0-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 bis 600 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel

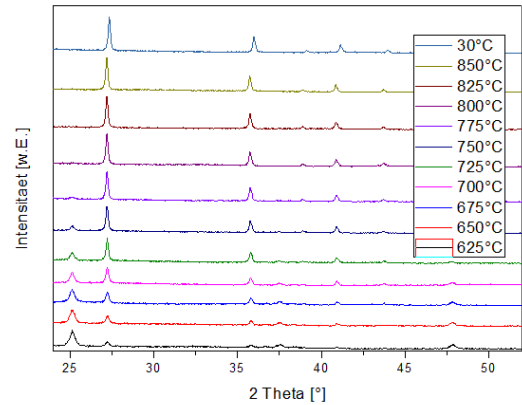


Abbildung 11-11: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-0-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel

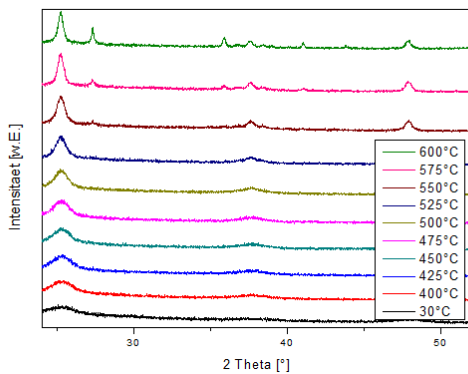


Abbildung 11-12: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-0-100 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 und 600 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel

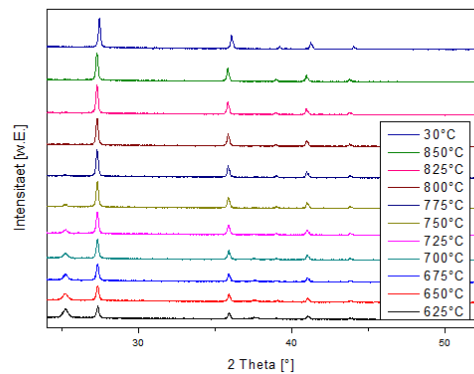


Abbildung 11-13: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-0-100 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 625 und 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel

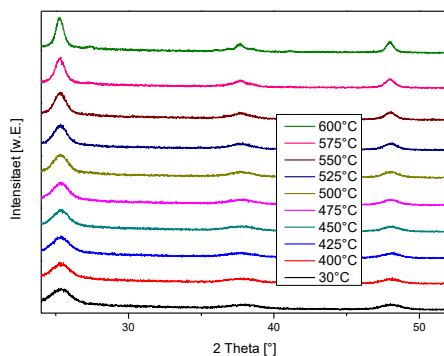


Abbildung 11-14: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-0-200 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 und 600 °C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel

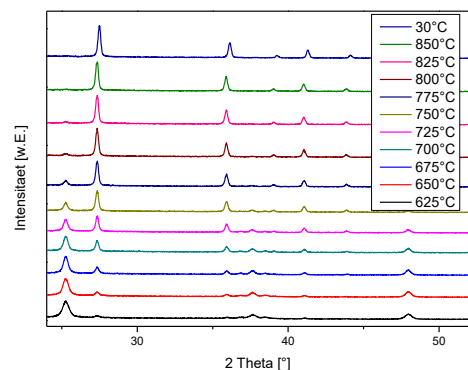


Abbildung 11-15: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-0-200 bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 625 und 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30°C; ohne Wasserzusatz im Lösungsmittel

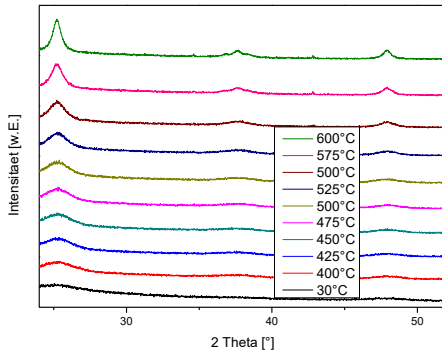


Abbildung 11-16: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-2-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 bis 600 °C; Probe enthält 2 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel

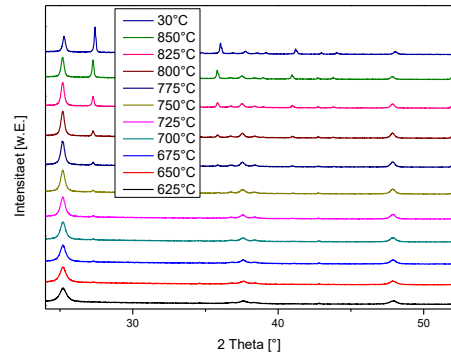


Abbildung 11-17: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-2-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30°C; Probe enthält 2 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel

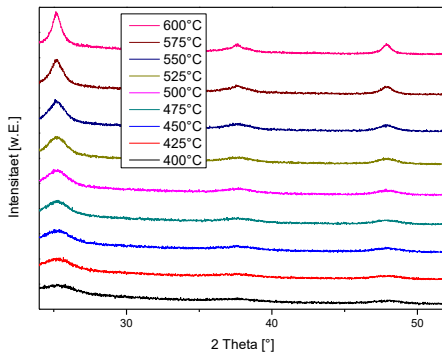


Abbildung 11-18: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO₂-5-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 30 bis 600 °C; Probe enthält 5 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel

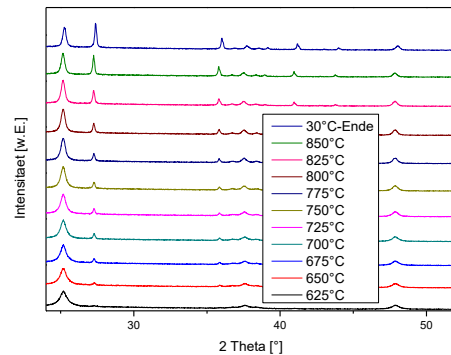


Abbildung 11-19: Diffraktogramme der in situ-Messungen der Probe TiO₂-5-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30°C; Probe enthält 5 Vol.-% H₂O im Lösungsmittel

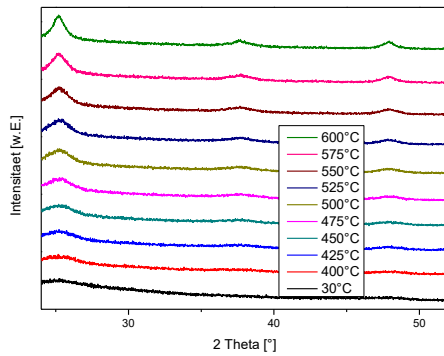


Abbildung 11-20: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO_2 -7,5-RT bei Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 30 und 600 °C; Probe enthält 7,5 Vol.-% H_2O im Lösungsmittel

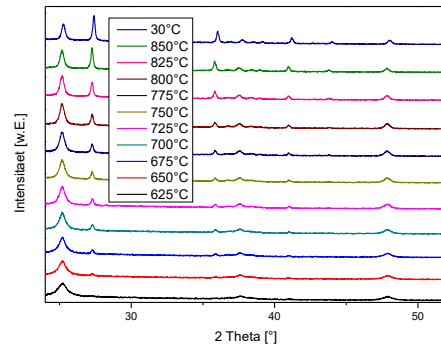


Abbildung 11-21: Diffraktogramme aus der Thermokammer der Probe TiO_2 -7,5-RT bei Kalzinierungstemperaturen von 625 bis 850 °C, sowie nach Abkühlung auf 30 °C; Probe enthält 7,5 Vol.-% H_2O im Lösungsmittel

Röntgendiffraktogramme von TiO_2 -Proben bei Variation der Säuremenge und des Lösungsmittels bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen - Kapitel 4.4.1 und 4.5.1

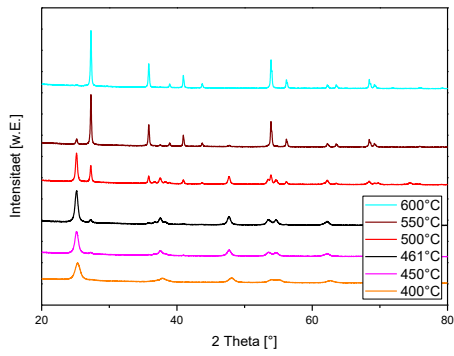


Abbildung 11-22: Diffraktogramme der Proben TiO₂-S1/2 zwischen 400 und 600°C

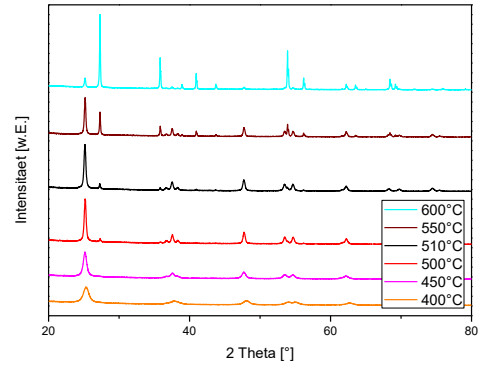


Abbildung 11-23: Diffraktogramme der Proben TiO₂-S1/1 zwischen 400 und 600°C

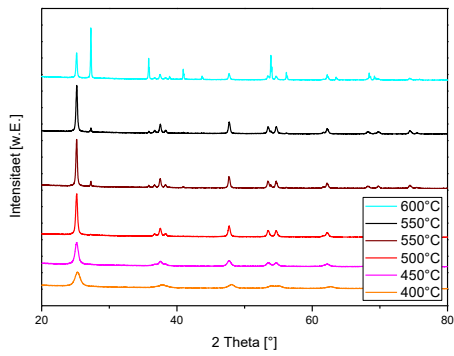


Abbildung 11-24: Diffraktogramme der Proben TiO₂-S2/1 zwischen 400 und 600 °C

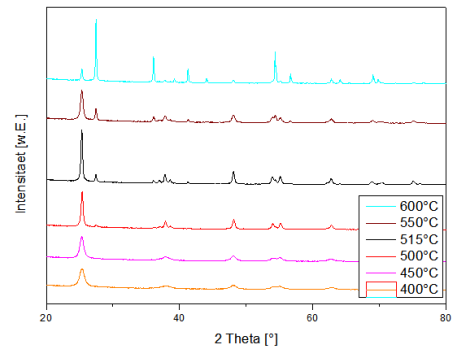


Abbildung 11-25: Diffraktogramme der Proben XRD Ethylenglykol zwischen 400 und 600 °C

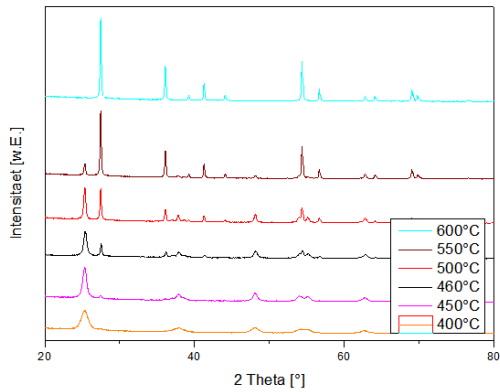


Abbildung 11-26: N4- 10Vol-H₂O, Vergleich Ethylenglykol

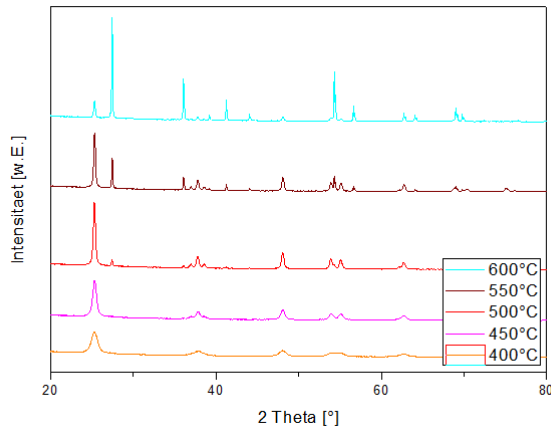


Abbildung 11-27: Diffraktogramme der Proben H-S3-0,65 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C

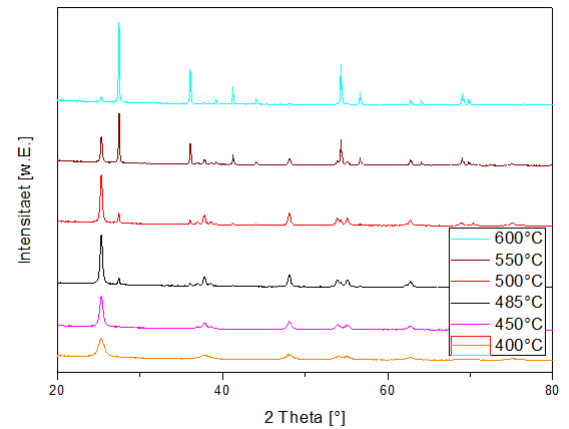


Abbildung 11-28: Diffraktogramme der Proben H-S3-1,3 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C

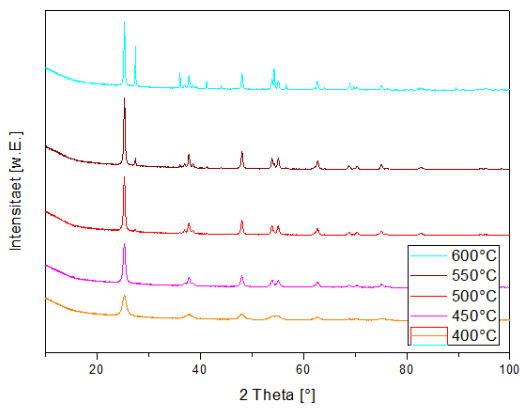


Abbildung 11-29: Diffraktogramme der Proben G-0-S3-0,5 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C

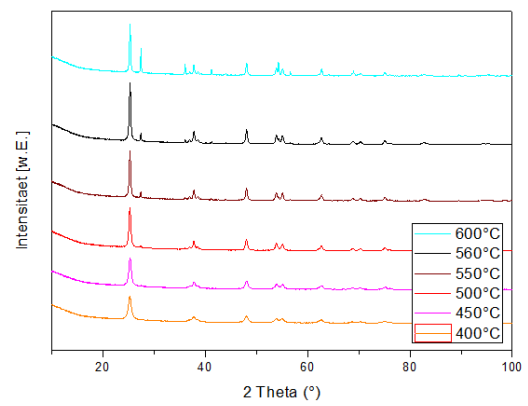


Abbildung 11-30: Diffraktogramme der Proben G-0-S3-1 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600 °C

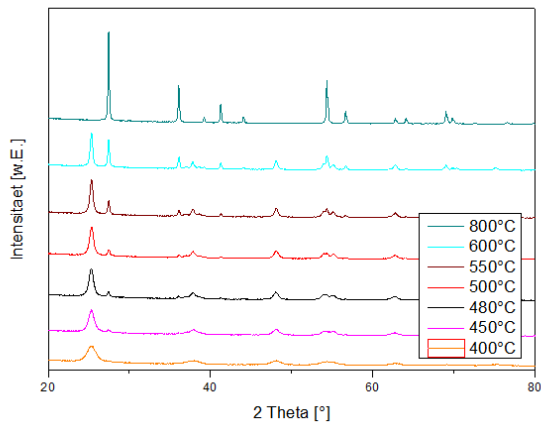


Abbildung 11-31: Diffraktogramme der Proben KC-10-1/10 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 800 °C

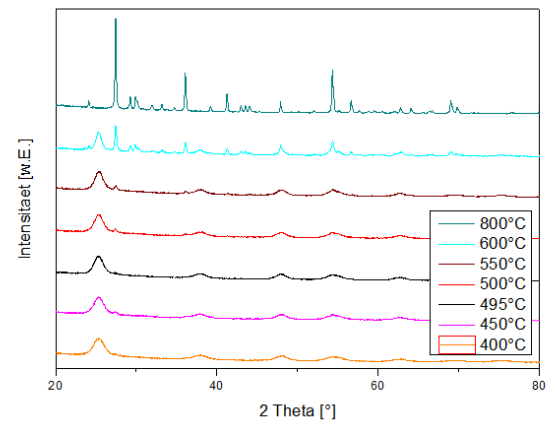


Abbildung 11-32: Diffraktogramme der Proben KC-10-1/100 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 800 °C

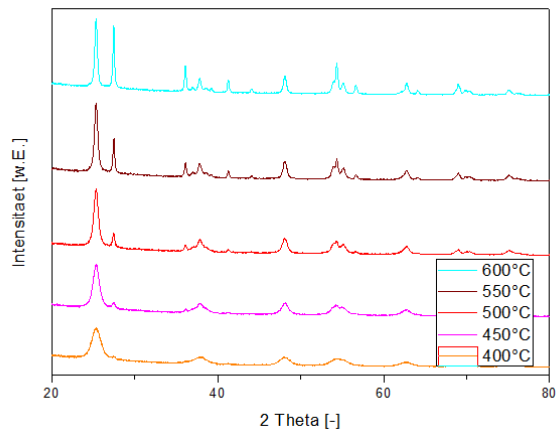


Abbildung 11-33: Diffraktogramme der Proben KN-10-1/100 bei Kalzinierungstemperaturen von 400 bis 600°C

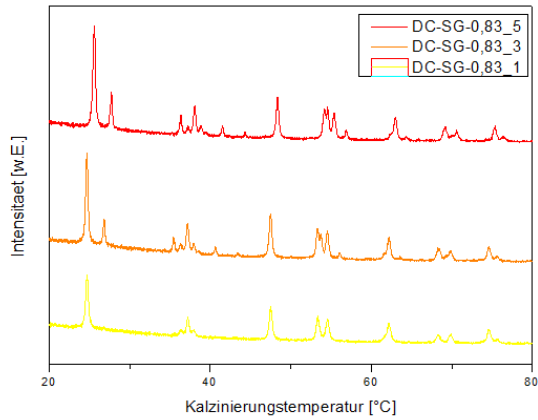


Abbildung 11-34: Diffraktogramme der Proben DC-SG-0,83 in Abhängigkeit von Anzahl der Beschichtungen (1, 3, 5) und bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C

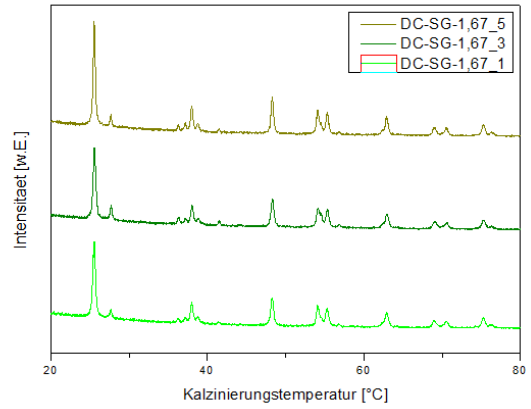


Abbildung 11-35: Diffraktogramme der Proben DC-SG-1,67 in Abhängigkeit von Anzahl der Beschichtungen (1, 3, 5) und bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C

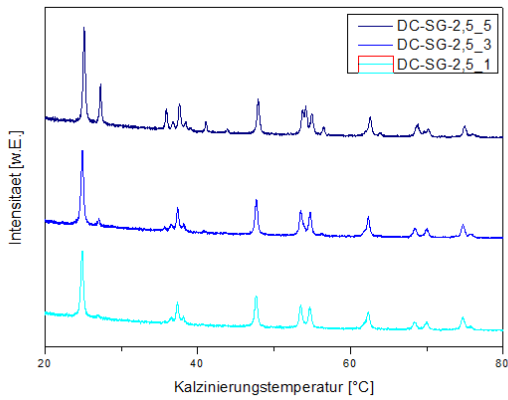


Abbildung 11-36: Diffraktogramme der Proben DC-SG-2,5 in Abhängigkeit von Anzahl der Beschichtungen (1, 3, 5) und bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C

11.4 UV/Vis-Spektren

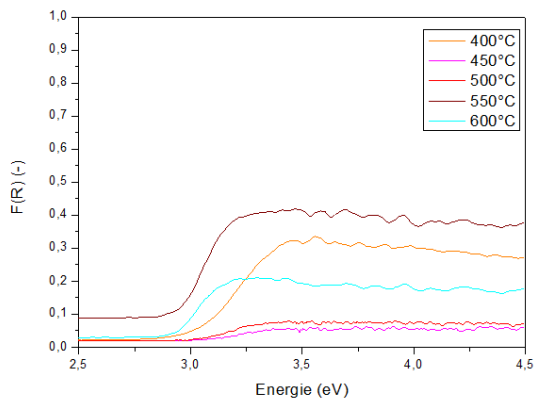


Abbildung 11-37: UV/Vis-Spektren der Proben H-S3-0,65 zwischen 400 und 600 °C

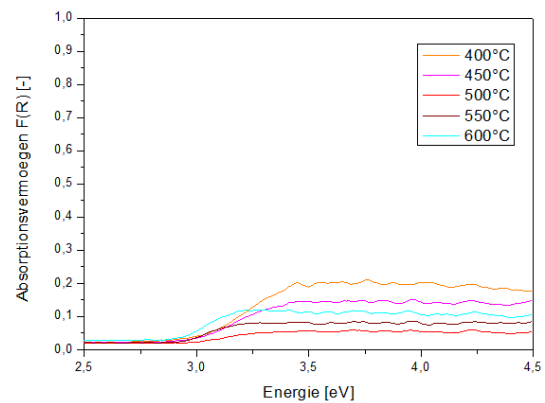


Abbildung 11-38: UV/Vis-Spektren der Proben H-S3-1,3 zwischen 400 und 600 °C

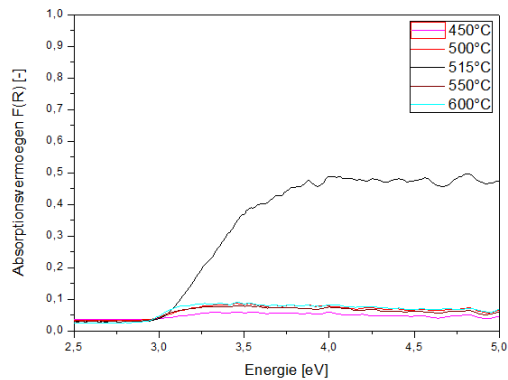


Abbildung 11-39: UV/Vis-Spektren der Proben mit Ethylenglykol als Lösungsmittel zwischen 450 und 600 °C

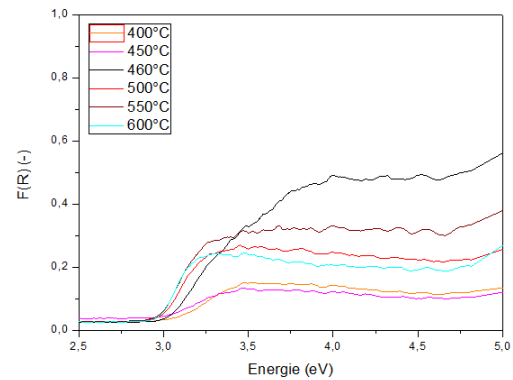


Abbildung 11-40: UV/Vis-Spektren der Proben mit Ethanol als Lösungsmittel zwischen 450 und 600 °C

11.5 Aufnahmen Lichtmikroskopie



Abbildung 11-41: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S4-2,5

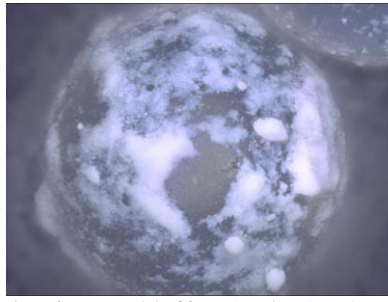


Abbildung 11-42: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S4-5

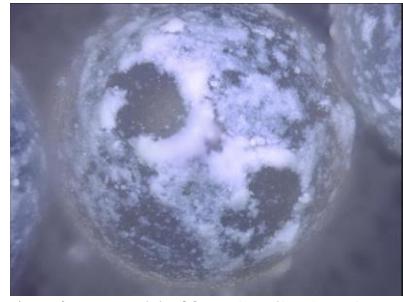


Abbildung 11-43: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S4-10



Abbildung 11-44: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S5-2,5

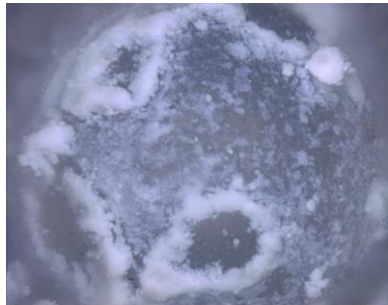


Abbildung 11-45: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S5-5



Abbildung 11-46: Oberfläche einer Kugel der Probe DC-S5-10