

Optimierung der Photokatalytischen Eigenschaften
von Mesoporösen Titandioxid-Schichten
durch die Modifizierung mit Gold-Nanostrukturen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Inga Bannat
geboren am 05.06.1982 in Stendal

2011

Referent: Prof. Dr. Wark

Korreferent: Prof. Dr. Caro

Tag der Promotion: 15.12.2011

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „**Optimierung photokatalytischer Eigenschaften von Titandioxid-Schichten durch Modifizierung mit Gold-Nanostrukturen**“ als Mitarbeiterin des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig abgegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Lingen, 20. September 2011

Dipl.-Chem. Inga Bannat

Danke

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Michael Wark, danke ich herzlich sowohl für die sehr interessante Themenstellung, die außergewöhnlich guten Arbeitsbedingungen, die hervorragende Betreuung als auch für seine beharrliche Geduld mit mir.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Jürgen Caro für das Ermöglichen der Promotion in seinem Arbeitskreis, der steten Diskussionsbereitschaft und der Übernahme des Koreferats.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Übernahme des Drittprüferamtes.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Vielzahl an Untersuchungen mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskop bedanke ich mich bei PD Dr. Armin Feldhoff und Frank Steinbach. Ebenso danke Dr. Torsten Oekermann für seine Hilfestellung und Diskussionsbereitschaft rund um das Themengebiet elektrochemische Abscheidung, die letztendlich ein wesentlicher Teil meiner alltäglichen Laborarbeit wurde.

Dem J. Heyrovský Institut für Physikalische Chemie in Prag, insbesondere Dr. Jiri Rathouský, danke ich für die interessante Kooperation und die Durchführung der Krypton-Sorptionsmessungen.

Desweiteren danke ich Prof. Dr. Detlef Bahnemann und seinem Arbeitskreis für die Möglichkeit und tatkräftige Unterstützung bei den photokatalytischen Messungen.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Michael Wark und Prof. Dr. Jürgen Caro für die gute Zusammenarbeit, das tolle Arbeitsklima und die aufbauenden Kaffeerunden, insbesondere bei Dr. Katrin Wessels, Dr. Julia Martynczuk, Yvonne Selk, Kerstin Janze und Yvonne Gabbey-Uebe.

Ein besonders großer Dank gilt Dr. Britta Seelandt, Dr. Cathrin Boeckler und Dr. Roland Marschall für ihr großes Engagement mich zur Fertigstellung dieser Arbeit zu motivieren und dem emsigen Korrekturlesen.

Zum Schluss ein großes Dankeschön an meine Freunde und Familie - dass ich sein darf, wie ich bin.

Kurzzusammenfassung

Titandioxid ist einer der populärsten und effizientesten Halbleiter für Anwendungen im Bereich Solarzellen, Photokatalyse und elektronische Bauteile. Besonders dünne TiO₂-Filme mit entwickelter mesoporöser Porenarchitektur sind erfolgversprechende Wirt-Matrizes für den Einbau kleiner Metall-Nanopartikel. Diese Modifikation mit Metall-Nanopartikel führt besonders zu einer Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxids. Insbesondere in Hinblick auf den Abbau von Schadstoffen zur Minderung der Umweltbelastung stellen diese modifizierten Photokatalysatoren eine vielversprechende Möglichkeit dar.

In dieser Arbeit wurde mittels des Tauchbeschichtung-Verfahrens die Herstellung mesoporösen Titandioxid-Dünnschichtfilme in Abhängigkeit vom eingesetzten Templat, vom verwendeten Substrat und von der Kalzinationstemperatur untersucht. Dabei zeigten sich insbesondere in Hinblick auf die Ausbildung der mesoporösen Porenstruktur bei den verschiedenen betrachteten Dünnschichtfilm-Systemen sehr deutliche Einflüsse der einzelnen untersuchten Parameter. Für den anschließenden Einbau von Gold-Nanopartikel und -Nanostrukturen in die mesoporösen Titandioxid-Filme wurden vier verschiedene Ansätze entwickelt und untersucht: (i) Imprägnierung und chem. Reduktion, (ii) elektrochemische Abscheidung bei konstantem Potential, (iii) gepulste elektrochemische Abscheidung und (iv) in-situ Herstellung. Mit Hilfe dieser unterschiedlichen Methoden konnten Gold/Titandioxid Nanokomposite hergestellt werden, die sich grundlegend in ihrer Farbe und der Form der eingebauten Gold-Nanostrukturen, von Nanopartikeln bis hin zu Nanodrähten, unterscheiden.

Anschließend wurden diese Nanokomposite hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften am Beispiel der photokatalytischen Oxidation von NO untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von den eingebauten Gold-Nanopartikeln und -Nanostrukturen eine wesentliche Steigerung der photokatalytischen Eigenschaften der TiO₂-Filme erzielt werden kann.

Keywords: mesoporöse Titandioxidfilme, Photokatalyse, Gold-Nanopartikel, elektrochemische Abscheidung, photokatalytische Oxidation von NO.

Abstract

Titanium dioxide is one of the most popular and efficient semiconductors for applications in solar cells, photocatalysis and electrode devices. Thin films of TiO_2 with developed mesoporous architecture are among the best candidates as host matrices for the incorporation of small metal nanoparticles. The modification with metal nanoparticles generally leads to an improvement of the photocatalytic performance of titania. Particularly, these modified photocatalysts represent a promising material for the reduction of the environmental pollution by degradation of harmful substances.

In this work the synthesis of thin mesoporous titania films prepared by dip-coating was analyzed according to the used template, substrate and calcinations temperature. Especially, in regard to the development of the mesoporous pore structure noticeable influences of these parameters were observed for the different types of examined thin films. For the incorporation of gold nanoparticles and nanostructures into the pores of the titania films four different approaches were developed and analyzed: (i) impregnation and chemical reduction, (ii) electrochemical deposition with a constant potential, (iii) pulsed electrochemical deposition and (iv) in-situ synthesis. By use of these different methods gold/titania nanocomposites with diverse colors and shapes of the incorporated gold nanostructures, ranging from nanoparticles to nanowires, were synthesized.

Afterwards, these nanocomposites were studied in respect to their photocatalytic performances using the oxidation of NO as test pollutant degradation. A considerably enhancement of the photocatalytic properties of the titania films was proved as a function of the incorporated gold nanoparticles and nanostructures.

Keywords: mesoporous titania films, photocatalysis, gold nanoparticles, electrochemical deposition, photocatalytic oxidation of NO

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung.....	4
2.1	Eigenschaften des Titandioxids (TiO₂).....	4
2.1.1	Vorkommen, Verwendung und Herstellung	4
2.1.2	Kristalline Strukturen und Festkörpereigenschaften	5
2.2	Herstellung von Dünnschichtfilmen	8
2.2.1	Sol-Gel Verfahren und EISA-Prozess.....	9
2.2.2	Alterungsprozesse und Kalzination	14
2.3	Theorie der heterogenen Photokatalyse	16
2.3.1	Allgemeine Grundlagen.....	17
2.3.2	Reaktionskinetik und Adsorption	20
2.3.3	Photokatalytische Katalysatoraktivität - Photoneneffizienz	21
2.3.4	Einflüsse auf die photokatalytischen Eigenschaften und deren Optimierung.....	23
2.4	Au/TiO₂-Hybridsysteme – Optimierung der Eigenschaften des TiO₂	24
2.4.1	Allgemeine Grundlagen - Stand der Forschung.....	24
2.4.2	Angewandte Herstellungsmethoden	28
2.5	Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen	36
2.5.1	Photokatalytischer Abbau von Stickstoffmonoxid	37
3	Experimentelles.....	39
3.1	Synthese von Dünnschichtfilmen	39
3.1.1	Herstellung von TiO ₂ -Filmen	39
3.1.2	Herstellung von SiO ₂ -Filmen.....	42
3.2	Synthese von Au/TiO₂-Filmen	42
3.2.1	Oberflächenfunktionalisierung und anschließende Imprägnierung	43
3.2.2	Elektrochemische Abscheidung	44
3.2.3	In-Situ Herstellung von Au/TiO ₂ -Dünnschichtfilmen.....	46
3.3	Behandlung der präparierten Dünnschichtfilme	46
3.4	Untersuchungsmethoden	47
3.4.1	Elektronenmikroskopie	47
3.4.2	Sorptionsmessungen	52
3.4.3	Röntgenstrukturanalyse.....	56

3.4.4	Infrarotspektroskopie	58
3.4.5	UV/vis – Spektroskopie	60
3.4.6	Profilometrie	61
3.4.7	Kontaktwinkelmessungen	62
3.4.8	Photokatalytische Aktivität	63
3.4.9	Zyklische Voltammetrie	67
4	Ergebnisse und Diskussion	73
4.1	Mesoporöse TiO₂-Filme	73
4.1.1	Einführung und Vergleich des Einflusses des Templates	73
4.1.2	Einfluss des Substrates auf die Porenstruktur	83
4.1.3	Untersuchungen zum Einfluss der Kalzinationstemperatur	98
4.1.4	Untersuchung zu unterschiedlichen Schichtdicken	123
4.1.5	Mesoporöse Dünnschichtfilme als Vergleichssysteme	129
4.2	Mesoporöse Au/TiO₂-Filme	139
4.2.1	Anwendung der Funktionalisierung und Imprägnierung	139
4.2.2	Anwendung der elektrochemischen Abscheidung mit konstantem Potential	151
4.2.3	Anwendung der gepulsten elektrochemischen Abscheidung	161
4.2.4	In-Situ-Synthese mesoporöser Au/TiO ₂ -Filme	176
4.3	Photokatalytische Aktivität	184
4.3.1	Mesoporöse TiO ₂ -Dünnschichtfilme	186
4.3.2	Mesoporöse Au/TiO ₂ -Dünnschichtfilme	193
5	Zusammenfassung und Ausblick	203
	Literaturverzeichnis	213
	Anhang	

1 Einleitung

Die Belastung der Umwelt und damit des Lebensraumes der Menschen, Tieren und Pflanzen wird mit zunehmender Bevölkerung und der daraus folgenden Industrialisierung zunehmend problematischer. Bereits heute sind erhebliche ökologische Schäden sichtbar, die durch Ressourcen-Ausbeutung, fehlendes Umweltbewusstsein und steigende Technisierung durch die heutige Gesellschaft verursacht wurden. Neben der Belastung von Oberflächen- und Grundwasser durch beispielsweise Überdüngung in der Landwirtschaft führt auch die in den letzten Jahren explosionsartig angestiegene Luftverschmutzung durch Stickoxide, Schwefeloxide, Ammoniak und Chlorkohlenwasserstoffe durch beispielsweise ein vermehrter Anstieg des Verkehrsaufkommen und ein enormer Ausbau der Industrie auf der ganzen Welt zu einer Zuspitzung der Umweltproblematik^[1]. Ihre Beseitigung stellt eine wichtige Aufgabe für die Wissenschaft in der heutigen Zeit dar. Dabei gewinnt die Anwendung der Photokatalyse immer mehr an Bedeutung, die eine photoassiierte katalytische Zersetzung von umweltschädlichen Stoffen durch halbleitende Materialien bewirken kann. Als Photokatalysator tritt sehr häufig das halbleitende Material Titandioxid (TiO_2) aufgrund seiner umweltverträglichen, thermisch und chemisch stabilen Eigenschaften in Erscheinung. Mit einer Bandlücke im Bereich von $3,2 \text{ eV}^{[2, 3]}$ erfolgt eine Anregung des Halbleitermaterials im Wellenlängenbereich des UV-Bereiches, so dass hier neben künstlichen Lichtquellen auch auf die UVA-A-Strahlung des natürlichen Sonnenlichtspektrums zurückgegriffen werden kann. Die derzeit am häufigsten verwendeten Photokatalysatoren liegen in Pulverform vor, deren Einsatz im alltäglichen Leben besonders zur Beseitigung der steigenden Luftverschmutzung schwer umsetzbar ist. Als wirkungsvollere Systeme eignen sich hier Beschichtungen, die auch im täglichen Leben in Form von einer zusätzlichen Beschichtung von Fensterglas, auf Ziegelsteinen oder als Farben, Binder und Haftvermittler Verwendung finden. Dabei ist natürlich ein maximaler Wirkungsgrad wünschenswert, der neben der Optimierung der photokatalytischen Eigenschaften des TiO_2 durch geeignete Additive wie Edelmetallnanopartikel auch durch eine möglichst große Oberfläche erzeugt werden kann^[4]. Letzteres könnte mit Hilfe der Verwendung von mesoporösen Materialien

realisiert werden, die in vielfältigsten Formen wie Beschichtungen bzw. Filme und Pulver erzeugt werden können und aufgrund ihrer großen Oberfläche und modellierbarer Morphologie ein breites Anwendungsspektrum bieten. Ihre einfache und kostengünstige Herstellung über den Sol-Gel Prozess durch günstige Ausgangsmaterialien und den geringen technischen Aufwand durch beispielsweise Tauchbeschichtung stellen besonders im großtechnischen Bereich enorme Vorteile gegenüber beispielsweise physikalischer und chemischer Gasabscheidungsmethoden von Beschichtungen dar. Dabei können diese Beschichtungen ihrer späteren Funktion entsprechend durch eine Vielzahl einstellbarer Parameter und einer breiten Palette von additiven Komponenten hinsichtlich ihrer Porosität, Härte, Schichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit maßgeschneidert angepasst werden.

Auf Basis dieser Hintergründe und Kenntnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit die Herstellung von mesoporösen TiO_2 -Dünnschichtfilmen und ihre Optimierung hinsichtlich der photokatalytischen Eigenschaften durch zusätzliches Einbringen von Gold in die poröse Struktur untersucht. Dabei wurde speziell auf die Einflüsse zur Ausbildung der mesoporöse Struktur der TiO_2 -Beschichtungen und auf die Entwicklung verschiedener Methoden zur Beladung des Porensystems mit Gold eingegangen.

Die mesoporösen TiO_2 -Dünnschichtfilme wurden über ein Sol-Gel Verfahren und Tauchbeschichtung hergestellt. Dabei wurde eingehend neben einer detaillierten Untersuchung ihrer porösen, optischen und kristallinen Eigenschaften auch die Abhängigkeit ihres mesoporösen Charakters von den verwendeten Templaten, den verwendeten Substrate, als auch von dem Maß an Kristallinität erforscht. Anschließend wurden mittels der Entwicklung und Optimierung von drei unterschiedlichen Verfahren: Imprägnierung, elektrochemische Abscheidung und in-situ-Synthese eine Beladung des Porensystems der TiO_2 -Dünnschichtfilme mit unterschiedlichsten Gold-Nanostrukturen ermöglicht. Diese resultierenden mesoporösen Au/TiO_2 -Nanokomposite wurden dann im Vergleich zu den Ausgangsmatrizes, den reinen TiO_2 -Dünnschichtfilmen, als auch im Vergleich zu nicht porösen, kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren hinsichtlich ihres Optimierungspotentials in der Photokatalyse untersucht. Als System wurde, entsprechend bezogen auf ihre mögliche Anwendung im Bereich der Luftreinigung durch

ihre hohen inneren Oberflächen, die photokatalytische Oxidation von Stickstoffmonoxid gewählt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Mesoporosität der hergestellten Dünnschichtfilme zu einer deutlichen Verbesserung der photokatalytischen Wirkung beiträgt und wesentlich höhere Effizienzen als kommerziell erhältliche Photokatalysatoren erreichen. Durch die Kombination des mesoporösen halbleitenden Materials mit Gold lassen sich weitere Verbesserungen in der Photokatalyse mit einer Steigerung der Effizienz um bis zu 200 % im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien zeigen. Dabei kann durch die Wahl der Methode zur Beladung des Porensystems mit Gold eine individuell einstellbare Morphologie der Gold-Nanostruktur und damit verbunden auch eine unterschiedliche Farbgebung in den transparenten Dünnschichtfilmen erzeugt werden.

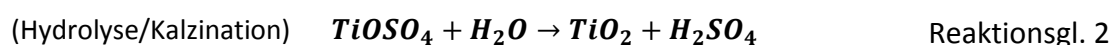
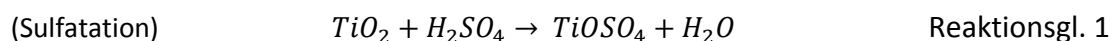
2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Eigenschaften des Titandioxids (TiO₂)

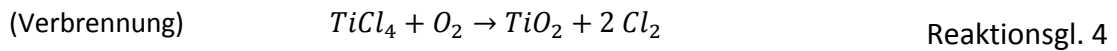
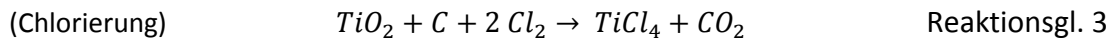
2.1.1 Vorkommen, Verwendung und Herstellung

Titan liegt in der Natur sehr weit verteilt vor, laut Häufigkeitsverteilung an 10. Stelle nach dem Magnesium und Wasserstoff und nur in gebundener Form als Oxid. Die am meisten verbreitete Verbindung ist das eisenhaltige Erz Ilmenit FeTiO₃. Häufig vertreten sind danach folgend die Verbindungen Titanit CaTiO[SiO₄], Perowskit CaTiO₃ und das Titandioxid TiO₂ (am häufigsten in der Form des Rutil). Dies weist auf die besonders hohe Stabilität von Ti(IV) als auch auf seine hohe Affinität zu Sauerstoff hin. Trotz seines natürlichen Vorkommens wird TiO₂ aufgrund der großen Nachfrage in der Luft- und Raumfahrt sowie als Weißpigment in der Farben/Lack-, Keramik- und Lebensmittelindustrie industriell im großen Maßstab hergestellt. Dabei wird auf zwei wichtige Verfahren zurückgegriffen: das Sulfat-Verfahren und das Chlorid-Verfahren (siehe Reaktionsgl. 1 bis 4). Beide Verfahren unterscheiden sich vorrangig durch die verwendeten Ausgangsmaterialien und die daraus gewinnbaren TiO₂ Modifikationen. Im Sulfat-Verfahren wird TiO₂ in Form von Anatas oder Rutil hauptsächlich aus Ilmenit mit Schwefelsäure und im Chlorid-Verfahren in Form von Rutil aus Rutil oder TiO₂-Schlacke in Verbindung mit Chlor gewonnen. Das Chlorid-Verfahren wird heute bei der Herstellung der Rutil-Modifikation bevorzugt, da es neben dem kontinuierlichen Betrieb und der Wiederverwendung des Chlors im Prozesskreislauf die ökologisch verträglichere Variante darstellt. Zusätzlich kann so TiO₂ in einer reineren Form ohne aufwendige Aufreinigungen gewonnen werden als beim Einsatz von eisenhaltigem Ilmenit im Sulfat-Verfahren.

Sulfat-Verfahren:



Chlorid-Verfahren:



Die Chalkogenverbindung TiO_2 ist neben seiner Ungiftigkeit ebenso chemisch relativ inert. Es ist durch heiße, konzentrierte Schwefelsäure oder Flusssäure angreifbar, löslich in heißen Schmelzen und kann nur unter hohen Druck in Abwesenheit von Sauerstoff reduziert werden^[2, 3].

2.1.2 Kristalline Strukturen und Festkörpereigenschaften

Titandioxid kristallisiert in drei verschiedenen Kristallmodifikationen: Rutil (lat., *rutilas* - rötlich, nach der roten Farbe des natürlichen Rutils (Einschlüsse)), Anatas (griech., *anateinein* - emporstrecken) und Brookit (nach dem engl. Kristallographen H. J. Brook (1771-1857)). Erstere beide Modifikationen in ihren synthetischen Formen sind, aufgrund ihrer weißen Farbe und dem daraus resultierenden hohen Brechungsindizes von 2,80 und 2,55, sehr begehrte Weißpigmente. Rutil ist die häufigste Form des TiO_2 in der Natur und unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabile Modifikation. Anatas und Brookit wandeln sich beim Erhitzen in die thermodynamisch stabile Rutil-Modifikation um. Im Fall des Anatas findet diese Umwandlung jedoch erst bei ungefähr 1070 °C statt, so dass diese Modifikation als kinetisch stabil angesehen werden kann^[3].

Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Kristallstruktur des Rutils kann man als eine etwas verzerrte hexagonal-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen beschreiben, bei der die Oktaederlücken zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt sind (Abbildung 2-1 (A)). Diese bilden ihrerseits eine tetragonale Elementarzelle. Es ergeben sich dabei in Richtung der Gitterachse lange Ketten von TiO_6 -Oktaedern, die jeweils mit zwei weiteren gegenüberliegenden Oktaedern kantenverknüpft sind^[2]. Durch Eckenverknüpfung aller sechs Ecken dieser Oktaeder bildet sich daraus ein dreidimensionales Netzwerk. Die Kristallstruktur des Rutils entspricht der Raumgruppe 136, kennzeichnet für eine tetragonale Struktur. Schlussfolgernd ist jeweils ein Ti^{4+} -Ion oktaedrisch von sechs O^{2-} -Ionen und umgekehrt ein O^{2-} -Ion trigonal-planar von drei Ti^{4+} -Ionen umgeben.

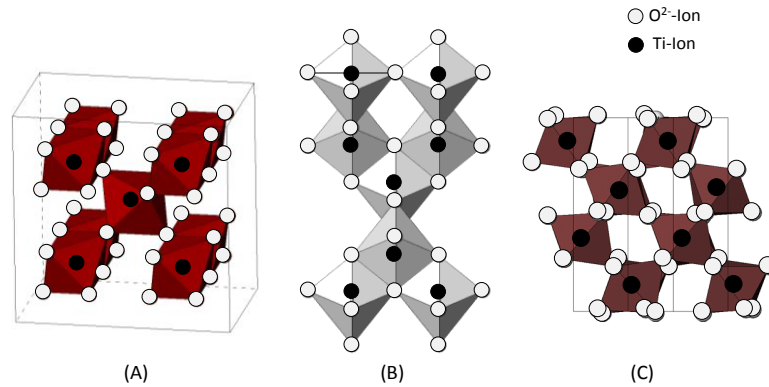


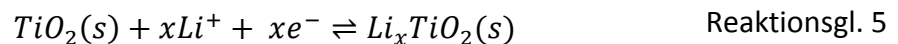
Abbildung 2-1: Kristallstrukturen der Modifikationen des TiO_2 : (A) Rutil, (B) Anatas und (C) Brookit

Der Anatas- als auch Brookit-Struktur liegt im Gegensatz zur Rutil-Struktur keine hexagonal-dichteste sondern eine kubisch-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen zugrunde (Abbildung 2-1 (B) und (C)). Die Oktaederlücken sind zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt. Abhängig von der Struktur sind die TiO_6 -Oktaeder nicht nur über zwei Kanten wie beim Rutil verknüpft, sondern über drei im Fall des Brookit oder sogar über vier Kanten beim Anatas^[3]. Anatas und Brookit kristallisieren in den Raumgruppen 141 und 61, was einem tetragonalen Systems bzw. einem orthorhombischen Kristallgitters entspricht^[3].

Rutil und Anatas besitzen ebenso besondere elektronische Eigenschaften. Aufgrund ihrer Bandlücken im Bereich von 3,0 und 3,2 eV gehören diese Kristallstrukturen zu den halbleitenden Materialien. Daher finden diese Strukturen ebenso Anwendung in der Photovoltaik, z.B. als farbstoffsensibilisierte Solarzellen^[5], und in der Photokatalyse. Letzteres ist ein Themengebiet dieser Arbeit und wird detailliert in Kapitel 2.3 erläutert. Seit der Anwendung von n-halbleitenden TiO_2 als Elektrode in Solarzellen, wurde sein Einsatz ebenso als Elektroden in Energiespeichergeräten, wie beispielsweise Lithiumakkumulatoren, untersucht. Neben den bereits gängigen und untersuchten Materialien für Kathoden, wie z.B. LiMO_2 (mit Metallen M: Co, Ni, Mn) als auch TiS_2 stellt TiO_2 durch eine Reihe von Eigenschaften eine gute Alternative dar^[6]. Zu diesen Eigenschaften gehören beispielsweise seine geringe Molmasse, die zu einer höheren theoretischen spezifischen Ladung Q führt, das weitverbreitete Vorkommen des Materials, seine günstige kommerzielle Beschaffbarkeit als auch seine atoxische Wirkung und Umweltverträglichkeit. Die Basis als Einsatz zur Elektrode bildet die Fähigkeit des

TiO₂ Li-Ionen in das Kristallgitter, explizit auf unbesetzte Oktaederlücken, sogenannte *4b sites*, einzubauen^[7]. Die Zellreaktion die sich aus diesem elektrochemischen Prozess der sogenannten Lithium-Insertion/Extraktion ergibt, ist in der nachfolgenden Reaktionsgl. 5 dargestellt. Dabei erfolgt durch Anlegen eines Potentials teilweise eine Reduktion der Ti⁴⁺-Ionen zu Ti³⁺-Ionen unter Einbau (Insertion/galvanische Entladung) von Li-Ionen, die die fehlende Ladung kompensieren. Daraus resultiert vorrangig eine leichte Aufweitung bzw. Verzerrung des Gitters der unterschiedlichen TiO₂-Modifikationen^[8, 9]. Am Beispiel von Anatas führt die Insertion von Li-Ionen zu einer zwei-Phasen Mischung aus einer tetragonalen Li-armen Li_xTiO₂ und einer orthorhombischen Li-reichen Li_xTiO₂ Spezies. Die Umkehrreaktion/Extraktion stellt hier den galvanischen Ladeprozess dar. Das Auftreten von Ti³⁺-Spezies lässt sich anhand der Färbung des Materials von transparent für Dünnschichtfilme oder weiß bei Pulver zu blau bzw. schwarz erkennen und erscheint hinsichtlich dieser Eigenschaft als elektrochromes Material interessant^[10].

Die maximale Insertions-Kapazität x kann je nach TiO₂-Modifikation, also bedingt durch die Struktur und Anzahl der unbesetzten Oktaederlücken, differieren. Für die beiden häufigsten Modifikationen Anatas und Rutil liegt der Koeffizient unter Verwendung von flüssigen organischen Elektrolyten bei ungefähr 0,5. Die Insertionspotentialpeaks im Zyklovoltogramm für Anatas und Rutil liegen bei ca. 1,75 V und 1,4 V^[7, 11, 12]. Daneben existiert ebenso die Modifikation TiO₂(B), beobachtbar in Materialien, die über den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden. Diese weist eine maximale Insertions-Kapazität x von 0,8 auf und äußert sich in Form eines Paares von symmetrischen Insertionspotentialpeaks bei ca. 1,5 V^[13].



Neben den kristallinen Formen des TiO₂ kann auch amorphes TiO₂ Aktivitäten während der Li-Insertion zeigen. Dies erfolgt im Gegensatz zu den anderen Formen in einem weiten Potentialbereich ohne das Auftreten scharf abgegrenzter Potentialpeaks für die Insertion bzw. Extraktion. Dabei kann eine Insertions-Kapazität x von bis zu 1 erreicht werden^[14].

Rückschließend kann die Li-Insertion nicht nur zur Untersuchung der Energiespeicherkapazitäten sondern auch zur Charakterisierung der synthetisierten

Materialien bzw. den kristallinen Modifikationen herangezogen werden, besonders wenn diese nur in sehr geringem Maße vorkommen. Li-Insertion stellt damit neben der Elektronen- bzw. Röntgenbeugung eine wesentlich empfindlichere Untersuchungsmethode für die Aufklärung von TiO_2 -Dünnschichtfilmen dar.

Der Versuchsaufbau und –ablauf als auch spezielle Einflüsse auf die Lithium-Insertion während der elektrochemischen Messung in Form der Zyklovoltammetrie sind ausführlich in Kapitel 3.4.9 beschrieben.

2.2 Herstellung von Dünnschichtfilmen

Die Herstellung von mesoporösen SiO_2 - als auch TiO_2 -Dünnschichtfilmen mittels des in dieser Arbeit angewandten Sol-Gel-Verfahrens unter Anwendung des EISA (engl. *Evaporation Induced Self Assembly*)-Prozesses ist bereits sehr intensiv untersucht worden und basiert auf den Arbeiten zur Herstellung mesoporöser Silika-Materialien, die erstmals 1992 durch Mitarbeiter der Firma Mobil veröffentlicht wurden^[15]. Herkömmliche Ansätze gehen von einer Beschichtungslösung aus, die Silizium- bzw. Titanalkoxide/chloride als Metalloxid-Prekursoren (z.B. Tetraethylorthosilicat bzw. -titanat oder Titantetrachlorid) und strukturbildende Agenzien enthalten^[16, 17, 18]. Als letzteres weit verbreitet sind die Triblockkopolymere der Pluronic® Familie der Firma BASF^[19, 20]. Hierbei zu erwähnen sind das Pluronic® P 123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) als auch das Pluronic F 127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$), die aus hydrophilen Poly(Ethylenglykol)-Gruppen (EO) und hydrophoben Poly(Propylenglykol)-Gruppen (PO) mit endständigen Hydroxylgruppen aufgebaut sind^[21]. Im Laufe der letzten Jahre weckte ein neuer Typ von Diblockkopolymer, das sogenannte KLE ((Poly(Ethylen-*co*-Butylen)-Block-Poly(Ethylenglykol)), das Interesse der Forschung, da es im Gegensatz zu den herkömmlichen und vor allem kommerziell erhältlichen Templaten zu mesoporösen Dünnschichtfilmen mit erhöhter Stabilität und Kristallinität führt^[22, 23]. Neben SiO_2 und TiO_2 werden mittlerweile bereits eine Vielzahl weiterer Metalloxide aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften als Wirtstrukturen erforscht, darunter auch WO_3 ^[24] und Indium-dotiertes SnO_2 ^[25, 26].

Die in dieser Arbeit aufgegriffenen Beschichtungsansätze für TiO₂-Dünnschichtfilme, detailliert beschrieben in Kapitel 3.1, beruhen auf der Verwendung von kommerziell erhältlichen Triblockkopolymeren der Pluronic® Familie als auch KLE und wurden aufgrund ihrer bereits sehr gut untersuchten Herstellungsparameter und Reproduzierbarkeit ausgewählt. Für vereinzelte Untersuchungen wurden ebenso SiO₂-Dünnschichtfilme hergestellt und untersucht. Da diese nur als Vergleich herangezogen werden, wird nicht vertieft auf deren Eigenschaften eingegangen. Die Historie von TiO₂-Filmen beruht jedoch auf der Grundlage der Herstellung mesoporöser silikatischer Materialien in Form von Pulver als auch Dünnschichten.

2.2.1 Sol-Gel Verfahren und EISA-Prozess

Bei der Abscheidung von oxidkeramischen Schichten wird am häufigsten das Sol-Gel-Verfahren angewandt. Dieses nasschemische Verfahren beruht auf der Kondensation zu dreidimensionalen Netzwerken. Als Edukte werden größtenteils Metallalkoxide, wie z.B. Tetraethylorthosilikat oder -titanat eingesetzt. Zu Beginn liegt ein Sol vor, bezeichnend für eine kolloidale Dispersion feinsten Partikel im Wasser, deren Größe nicht mehr als 100 nm betragen. Der Übergang vom Sol zum Gel, meist säure- oder basenkatalysiert, erfolgt durch Kondensation bzw. Vernetzung und wird Gelpunkt genannt. Im Allgemeinen verläuft der Sol-Gel-Prozess in mehreren Schritten ab, die durch die Temperatur, die Konzentration bzw. das Verhältnis der Reaktanden, die Alterungszeit, den pH-Wert als auch durch die relative Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden^[27]:

- Hydrolyse des Alkoxids unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols
- Polykondensation der Monomere zu verzweigten Polymeren unter Abspaltung von Alkohols oder Wasser (Alkohol-/Wasserkondensation)
- Alterung und Trocknung.

Je nach angewandter Methode können Xero- oder Aerogele erhalten werden. Letztere unterliegen während der Trocknung nur geringen Strukturveränderungen wie Schrumpfen des Netzwerkes und behalten etwa 90 % ihres Volumens bei. Dies erfordert

jedoch auch drastischere Trocknungsmethoden, beispielsweise durch überkritische Trocknung mit CO₂ bei 35-40 °C und 80 bar^[3, 28].

Wird das Sol-Gel-Verfahren mit dem Einsatz strukturbildender Substanzen wie Blockkopolymere oder Tenside kombiniert, können anhand derer Fähigkeit zur Selbstorganisation mesoporöse Materialien in Form von dünnen Filmen synthetisiert werden. Auf die Eigenschaft zur Selbstorganisation wurde bereits bei der Synthese pulverförmiger mesoporöser Materialien wie Si-MCM-41^[15] zurückgegriffen. Die Selbstorganisation dieser Substanzen beruht auf ihrer Fähigkeit der Ausbildung von Mizellen und lyotropisch kristallinen Phasen^[15, 21, 29]. Dabei hängt die ausgebildete Mesostruktur im entscheidenden Maße vom eingesetzten Strukturbildner als auch von dessen Konzentration ab. Der Verlauf der Selbstorganisation über Mizellbildung und lyotropen Phasen in Abhängigkeit des strukturbildenden Agens sowie der Temperatur ist in

Abbildung 2-2 schematisch dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die Mizellbildung erst mit Überschreiten der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration *cmc* (engl., *critical micell concentration*) beginnt. Bei weiter steigender Konzentration der strukturbildenden Substanz werden in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche flüssigkristalline Phasen, von hexagonal bis hin zu lamellar, ausgebildet^[30].

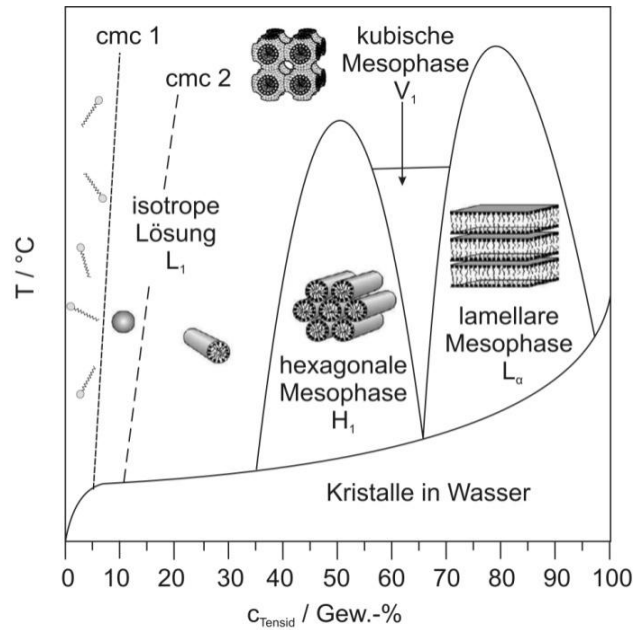


Abbildung 2-2: Phasendiagramm des binären Systems Tensid und Wasser^[30]

Der tatsächliche Mechanismus, der letztendlich durch Anwesenheit einer löslichen Silicat- bzw. Titanatspezies zur Bildung von mesoporösen Phasen führt, ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Es gibt eine Reihe von vorgeschlagenen Mechanismen, wie beispielsweise der des *Liquid Crystal Templating* (LCT)^[15] oder aber der Mechanismus der kooperativen Selbstorganisation nach Davis et al.^[29]. Allen vorgeschlagenen Mechanismen ist gemein, dass sich anorganische Wände zwischen den Mizellen bzw. den Mesophasen der Mizellen durch Wechselwirkungen von unterschiedlichen geladenen Kopfgruppen der Tenside und Metall-Oxo-Spezies bilden. Diese Wechselwirkung ist als S^+I^- -Reaktionsweg (siehe Abbildung 2-1 (A)) durch Huo et al.^[31] erstmals untersucht worden. Mittlerweile sind eine Reihe weiterer Reaktionswege bekannt und untersucht worden, unter anderem auch die der neutralen Spezies. Dominierend bei diesem S^0I^0 -Reaktionsweg sind dann zufolge nicht elektrostatische Wechselwirkungen sondern Wasserstoffbrückenbindungen^[32]. Einen Überblick über bereits postulierte Reaktionswege gibt Abbildung 2-3 (A) bis (F).

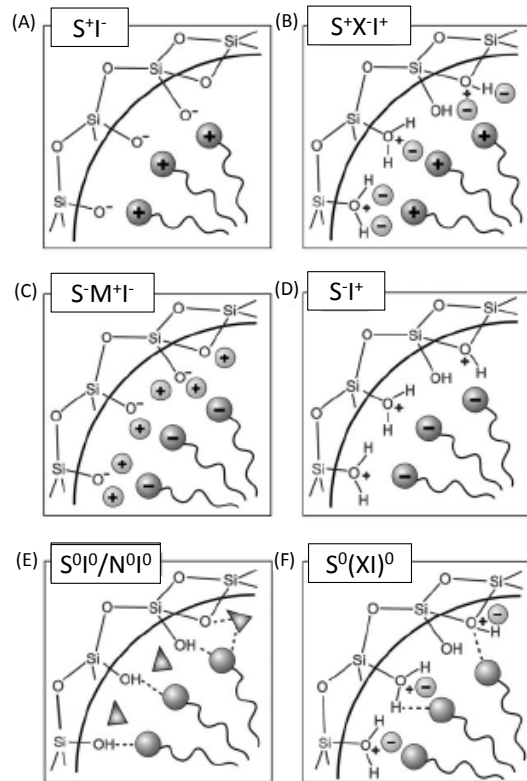


Abbildung 2-3: Wechselwirkungen zwischen anorganischen Spezies und Kopfgruppen der strukturbildenden Agenzien^[32]

(S: Surfactant - Strukturbildner, I: Inorganic -Anorganische Spezies, M/X: Mediatoren, N: Poly(Ethylenglykol)-Gruppe)

Die Selbstorganisation des Strukturbildners bei der Synthese von Dünnschichtfilmen wird durch Verdampfen des Lösungsmittels, meist ein Alkohol, während der Beschichtung induziert, woraus sich die Bezeichnung EISA Prozess – *Evaporation Induced Self-Assembly* (Verdampfungs-induzierte Selbstorganisation) ableitet. Eine schematische Illustration zur Bildung des mesoporösen Dünnschichtfilms mittels Sol-Gel-Verfahren kombiniert mit dem EISA-Prozess bei dem Beschichtungsprozess ist in Abbildung 2-4 zu finden. Dabei wird von einem Sol ausgegangen, in dem die Konzentration an Strukturbildner weit unter der *cmc* liegt. Während des Beschichtungsprozesses, in diesem für die Arbeit angewandten Verfahren des *Dip-Coating* (Tauchbeschichtung), steigt stetig die Konzentration der strukturbildenden Substanz aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels (im einfachsten Fall Ethanol) als auch der Zusätze wie z. B. Wasser und Salzsäure, bis nach Überschreitung der *cmc* die Mizell- und Mesophasenausbildung an der Oberfläche des zu beschichtenden Materials, in der hier

vorliegenden Arbeiten herkömmliches Glas oder leitfähiges Glas, stattfindet. Dabei ist die finale Dicke und Einheitlichkeit des Dünnschichtfilm abhängig von der Beschichtungsgeschwindigkeit als auch den vorherrschenden Umgebungsparametern wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur^[30, 31] und die jeweilige ausgebildete Mesophase vom Verhältnis Templat/Lösungsmittel (siehe Abbildung 2-2). Bis hin zur sogenannten Trocknungslinie erfährt der sich bildende Gelfilm auf dem Substrat eine enorme Abnahme der Filmdicke. Während des Verdampfungsprozesses nimmt diese sehr stark bis hin zur Trocknungslinie ab. Danach wird nur noch eine geringe Abnahme der Schichtdicke beobachtet. In diesem "Zeitfenster" bilden sich die zufällig orientierten mesostrukturierten Bereiche entlang der Grenzfläche Film/Substrat als auch Film/Luft aus. Je nach Beschichtungslösung verlaufen diese Prozesse in ein Zeitfenster von wenigen Minuten^[20].

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Der mathematische Zusammenhang zwischen der Beschichtungsgeschwindigkeit v und der Film- bzw. Schichtdicke h wird durch die *Landau-Levich* Gleichung (Gleichung 2-1) beschrieben, die in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung γ , der Dichte ρ und Viskosität η der Beschichtungslösung und der Schwerkraft g eine Erhöhung der Schichtdicke mit Steigung der Beschichtungsgeschwindigkeit erklärt^[33].

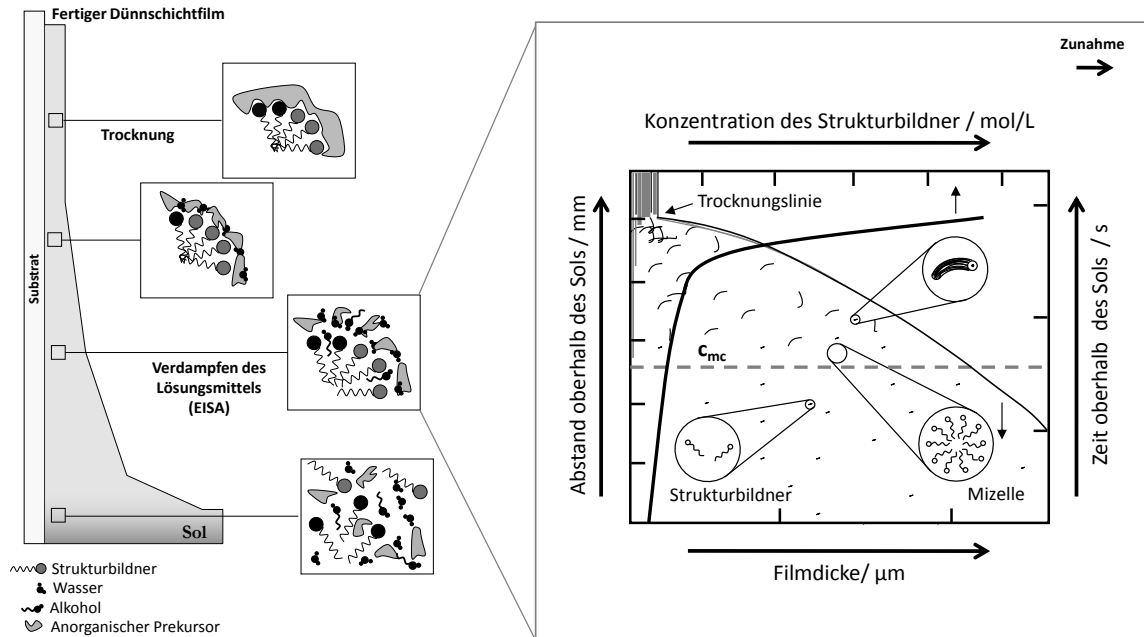


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Bildung eines mesoporösen Dünnschichtfilms mittels des Sol-Gel-Verfahrens kombiniert mit dem EISA-Prozess

Jüngst wurde ebenso den Substraten, auf denen die mesoporösen Dünnschichtfilme aufgebracht werden, ein Einfluss auf die sich ausbildende Struktur unterstellt. Eine erhebliche Rolle dabei spielen die Rauheit von Oberflächen als auch deren Vorbehandlung zur Erhöhung des hydrophilen oder auch hydrophoben Charakters der zu beschichtenden Oberfläche^[34, 35, 36].

2.2.2 Alterungsprozesse und Kalzination

Die Alterung als auch die Trocknung des Gels haben einen maßgeblichen Einfluss auf die spätere Struktur des Oxids. Der Kondensationsgrad des Dünnschichtfilmes nach der Beschichtung ist noch weitgehend gering, so dass die nachfolgende Weiterbehandlung der Filme eine hohe Auswirkung auf die Qualität und Kontraktion der Mesostruktur als auch die thermische Stabilität haben. Je nach Beschichtungslösung sind hier ganz unterschiedliche Vorgehensweisen zu wählen. Im Fall von TiO_2 -Dünnschichtfilmen, hergestellt mit KLE als Strukturbildner und TiCl_4 als Precursor, wird vor der Kalzination eine Stabilisierung der Struktur bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, bevor die Kalzination an Luft

stattfindet^[23]. TiO₂-Filme, die mit dem Blockkopolymer Pluronic® P 123 und Tetraethylorthotitanat (TEOT) synthetisiert werden, erfahren vor der Kalzination zur optimalen Ausbildung ihrer mesoporösen Struktur eine mehrstündige Lagerung bei ca. 8 °C^[19].

Neben der Alterung können auch mit der Kalzination der Filme ganz entscheidende Einflüsse auf die spätere Struktur als auch Eigenschaften der Filme genommen werden. Dies betrifft im Wesentlichen die kristalline Phase, die Oberfläche als auch die optischen Eigenschaften des Films (Transparenz/Brechungsindex)^[37]. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, wandeln sich die kristallinen Phasen Anatas und Brookit bei hohen Temperaturen in die thermodynamisch stabile Form Rutil um. Je nach gewünschter Modifikation müssen entsprechende Parameter zur Kalzination festgelegt werden. Dünnschichtfilme, die vorrangig aus Anatas bestehen, werden herkömmlich im Bereich zwischen 350 °C und 700 C kalziniert^[17-20, 23, 38]. Die Kalzinationstemperatur und -verlauf üben einen wesentlichen Einfluss auf die Partikelgröße der TiO₂-Kristallite und damit verbunden auf die mesoporöse Struktur aus. TiO₂-Filme, synthetisiert mit kommerziell erhältlichen Triblockkopolymeren der Pluronic®-Familie sind nur bis zu einem bestimmten Grad der Kristallinität stabil. Neben der allgemeinen Kontraktion der Struktur, der Dünnschichtfilme unterliegen und die in verzerrt kubisch oder 2D-hexagonalen Strukturen endet, führt in dem Beispiel eine Erhöhung des kristallinen Anteils in der Mesostruktur zum Kollaps der Struktur (zwischen 500 und 600 °C). Zeitgleich führt das zu einem Wachstum der TiO₂-Nanokristallite und einer enormen Verringerung der Oberfläche. Mesoporöse TiO₂-Filmen, hergestellt mittels KLE besitzen, bedingt durch das eingesetzte Templat, eine höhere Wandstärke, die das Wachstum von TiO₂-Kristalliten wesentlich besser kompensieren können als im Fall der Filme hergestellt über Pluronic®. So können Dünnschichtfilmen hergestellt werden, die einerseits thermisch stabiler sind (> 700 °C) als auch einen Anteil der kristallinen Phase bis zu 100% aufweisen^[12].

Die Wahl der entsprechenden Kalzinationsparameter sollte dementsprechend in Abhängigkeit der Beschichtungsansatzes und der späteren Verwendung sorgfältig getroffen werden.

2.3 Theorie der heterogenen Photokatalyse

Der Begriff Photokatalyse beschreibt zwei grundlegende Arten von Reaktionen. Der Terminus wird für zwei verschiedene Reaktionswege verwendet, deren Ursprung entweder eine katalytische Photoreaktion oder aber eine photoinduzierte bzw. photoassistierte katalytische Reaktionen darstellt^[39]. Beiden ist gemein, dass ohne ein Einwirken von Licht keine chemischen Reaktionen stattfinden. Im Fall der katalytischen Photoreaktion erfolgt durch Photonen eine Anregung der Ausgangssubstanz, die in dieser energetischen Form mithilfe eines vorliegenden Katalysators zu dem entsprechenden Produkt reagieren kann. Im Gegensatz dazu wird bei einer photoinduzierten bzw. photoassistierte katalytischen Reaktion die Katalysatorsubstanz selbst durch Photonen in einen energetisch angeregten Zustand überführt, der anschließend die chemische Reaktion initiieren kann. "Photoinduziert" ist dabei durch die einmalige Anregung durch Photonen charakterisiert, wohingegen "photoassistierte" ein permanentes Einwirken von Licht voraussetzt, um die Reaktion aufrecht zu erhalten. Letzteres beschreibt den Prozess, den TiO₂ bei Einwirkung von Licht erfährt. Im Rahmen dieser Arbeit wird demnach der Begriff Photokatalyse für den Ablauf einer photoassistierte katalytischen Reaktion verwendet.

Katalytische Prozesse können in unterschiedliche Klassen eingeordnet werden, von denen die heterogene und homogene Katalyse die Bekanntesten darstellen. Sie unterscheiden sich durch die vorliegenden Phasen des Katalysators und die reagieren Stoffe. In der homogenen Katalyse liegen Katalysator und die an der chemischen Reaktion beteiligten Stoffe in den gleichen Phasen bzw. Aggregatzustand vor, beispielsweise bei der säure- oder basenkatalysierten Veresterung. Liegen Katalysator und die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen bzw. Aggregatzuständen vor, so wird von heterogener Katalyse gesprochen, beispielsweise das Haber-Bosch-Verfahren zur Synthese von Ammoniak^[94].

In dieser Arbeit wird als Photokatalysator TiO₂ in Form eines Dünnschichtfilmes verwendet und in Rahmen eines Abbauprozesses von in gasförmiger Form vorliegendem Schadstoff hinsichtlich der Aktivität in der heterogenen Photokatalyse untersucht. Ein

Überblick über die Grundlagen der Photokatalyse am Beispiel des TiO_2 als auch über den angewendeten Modellschadstoff wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert, gehört TiO_2 zu den halbleitenden Materialien und weist je nach vorliegender Modifikation eine Bandlücke zwischen leerem Leitungs- und vollbesetztem Valenzband von 3,2 (Anatas) und 3,1 eV (Rutil) auf. Die Primärprozesse eines Halbleiters können anhand des Bändermodells beschrieben werden. Aufgrund der Größe der Bandlücke kann Licht mit dem entsprechenden oder größeren Energiegehalt absorbiert werden. Dies entspricht gemäß $E = h \cdot \nu$ Wellenlängen im ultravioletten Bereich bis maximal 400 nm. Durch die Lichtabsorption kommt es zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares (Reaktionsgl. 6), dessen Lebensdauer im Bereich von einigen Nanosekunden liegt^[40].

- Elektronen-Loch-Paar Bildung



Das Elektron e_{LB}^- wird dabei in das leere Leitungsband (LB) angehoben, während das Loch h_{VB}^+ , auch Defektelektron genannt, im Valenzband verbleibt^[40, 41] (Abbildung 2-5). Dabei sind die Bandverbiegungen an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche bei Halbleitern mit kleinen Partikelgrößen, wie in dieser Arbeit untersucht, gering und die Ladungstrennung verläuft hauptsächlich durch Diffusion^[42, 43]. Die Zeit τ , die das Ladungspaar zur Diffusion an die Oberfläche des Partikels benötigt, wird dabei anhand der Gleichung 2-2 beschrieben^[44].

$$\tau = \frac{r^2}{\pi \cdot D} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

mit: r der Partikelradius und D der Diffusionskoeffizient

Das gebildete Elektron-Loch-Paar hat zwei Reaktionsmöglichkeiten, die in Konkurrenz zueinander stehen. Ein Weg ist die Rekombination der generierten Elektronen und Löcher unter Abgabe der freiwerdenden Energie in Form von Licht oder Wärme.

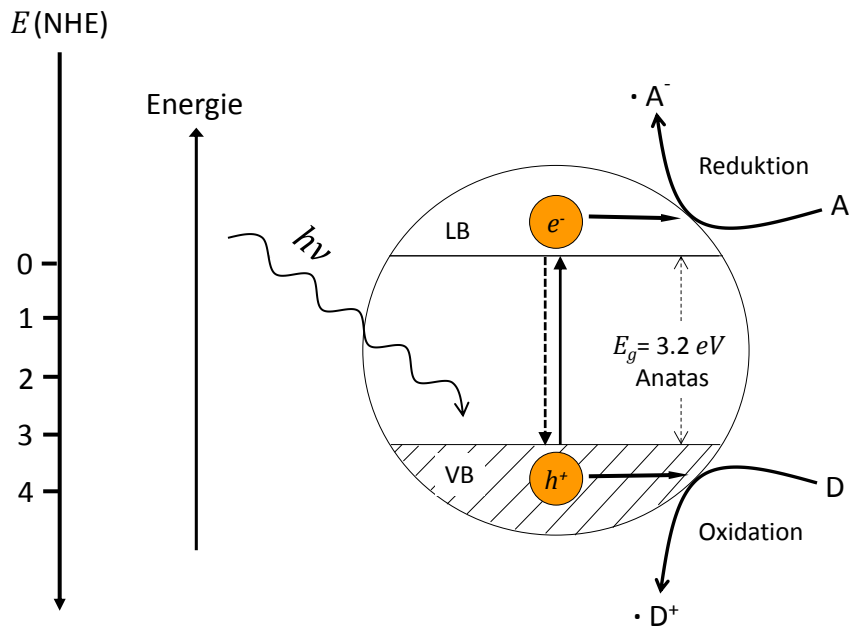


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Anatas-Partikel

Um die Ladungserzeugung jedoch im Sinne der Photokatalyse zu nutzen, können die Elektronen mit geeigneten Elektronenakzeptoren A, die an der Oberfläche adsorbiert vorliegen, reagieren und diese reduzieren. In wässrigen Lösungen bzw. Suspensionen wird vorrangig Sauerstoff als Elektronenakzeptor postuliert (Reaktionsgl. 7 und 8). Dieser wird durch die photogenerierten Elektronen zu zwei möglichen Radikale reduziert, die beide bislang nachgewiesen werden konnten^[45, 46]. Beide können miteinander einen Rückelektronentransfer eingehen oder aber unter Bildung von Wasserstoffperoxid reagieren.



Parallel dazu sind die Löcher bzw. Defektelektronen in der Lage entsprechende adsorbierte Elektronendonatoren D zu oxidieren. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Defektelektronen neben anderen adsorbierten Stoffen mit Hydroxid-Gruppen an der Oberfläche des TiO₂ oder adsorbiertem Wasser zu Hydroxyl-Radikalen reagieren (Reaktionsgl. 9 und 10), die anschließend den Abbau von weiteren Substanzen, häufig organischer Schadstoffe, initiieren^[40-46]. Detaillierte Informationen zu den in dieser Arbeit untersuchten Modellschadstoffen sind in Kapitel 2.5 wiedergegeben.



Nach der Oxidation bzw. Reduktion erfolgt eine Desorption der Produkte und Abtransport von der katalytisch aktiven Oberfläche. Voraussetzung für die Reduktion des Elektronenakzeptors und die Oxidation des Elektronendonators ist die Lage ihrer Redoxpotentiale. Diese müssen, damit eine Reaktion möglich ist, innerhalb der Energie der Bandlücke liegen^[39-43].

Bei der Rekombination des Elektron-Loch-Paares handelt es sich um einen unerwünschten Effekt, da die Ladungsträger für die Oxidation und Reduktion während der Photokatalyse nicht mehr zu Verfügung stehen. Um diese Konkurrenzreaktion möglichst zu reduzieren, werden oftmals geeignete Elektronenfänger eingesetzt. Dies erfolgt beispielsweise durch Dotierung des Halbleiters mit Edelmetallpartikeln, die die generierten Elektronen aufnehmen und so eine Rekombination verhindern. Detaillierte Information dazu finden sich in Kapitel 2.3.4 wieder. Defekte in der Kristallstruktur des TiO₂, wie sie üblicherweise bei der Synthese von Nanopartikeln entstehen, führen ebenfalls zu einer Reduzierung der Rekombination der Ladungsträger. Im Gegensatz zum Bulk-Material mit einer nahezu idealen Kristallstruktur führen diese Unregelmäßigkeiten

in der Kristallstruktur zu zusätzlichen energetischen Zuständen, die als weitere Elektronenfänger dienen^[41].

2.3.2 Reaktionskinetik und Adsorption

Entscheidend für den photokatalytischen Abbau von Schadstoffen ist die Geschwindigkeit der Umsetzung der Schadstoffes und somit die Kinetik der Reaktion. Weitreichende Untersuchungen zeigten bereits, dass die Abbaureaktion des Schadstoffes vorrangig dem *LANGMUIR-HINSHELWOOD* Mechanismus folgt und die Abbaurrate r anhand der Gleichung 2-3 beschrieben werden kann^[41-45,47, 48, 49].

$$r = k_{LH} \cdot \theta = k_{LH} \cdot \frac{(K_{LH} \cdot c)}{(1 + K_{LH} \cdot c)} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

mit: c die Schadstoffkonzentration, k_{LH} die Geschwindigkeitskonstante, K_{LH} der Adsorptionskoeffizient des Schadstoffes und θ der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit adsorbiertem Schadstoffmolekülen

Der *LANGMUIR-HINSHELWOOD* Mechanismus geht von der Adsorption beider Reaktanden auf der Oberfläche des Katalysators (Photokatalysators) aus, die dann zum entsprechenden Produkt reagieren. Die Abbaurrate r steigt mit steigender Konzentration des Schadstoffes, wie in Gleichung 2-3 beschrieben und in Abbildung 2-6 graphisch dargestellt, bis zum Erreichen der Sättigung an. Bei sehr geringen Konzentrationen bzw. verdünnten Lösungen oder gasförmigem Schadstoff ($K_{LH} \cdot c \ll 1$) erfolgt der Abbau linear gemäß einer Reaktion 1. Ordnung. Hohe Konzentrationen führen zu einer maximalen Abbaurrate r_{max} und folgen einer Kinetik 0. Ordnung ($K_{LH} \cdot c \gg 1$)^[50].

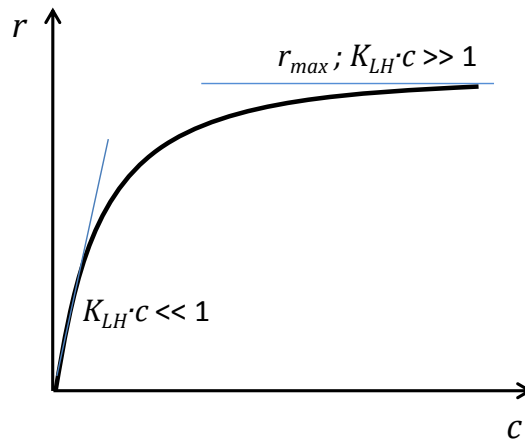


Abbildung 2-6: Graphischer Verlauf der Reaktionsrate r in Abhängigkeit von der Konzentration c des Schadstoffes gemäß dem *LANGMUIR-HINSHELWOOD* Mechanismus

Bereits im Jahre 1991 konnte ebenso eine Abhängigkeit der Abbaurate von der Lichtintensität nachgewiesen werden^[40, 45, 48]. Erst in jüngeren Studien wurden Mechanismen und mathematische Zusammenhänge aufgestellt um dieses Phänomen näher zu beleuchten^[47-50, 51]. Allen Ansätzen ist gemein, dass die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{LH} und der Gleichgewichtskonstanten K_{LH} dazu führt, dass bei geringen Lichtintensitäten eine lineare Abhängigkeit der Abbaurate r von der Lichtintensität I (Kinetik 1. Ordnung) vorliegt. Bei hohen Lichtintensitäten stellt sich wiederum eine Kinetik 0. Ordnung ein, so dass die Lichtintensität nahezu keinen Einfluss mehr auf die Abbaurate ausübt^[51, 52].

2.3.3 Photokatalytische Katalysatoraktivität - Photoneneffizienz

Um vergleichende Aussagen über Katalysatoraktivitäten und deren Qualität treffen zu können, ist es sinnvoll, sich spezieller Kenngrößen zu deren Quantifizierung und Klassifizierung zu bedienen. In der klassischen heterogenen Katalyse wird für gewöhnlich auf den Umsatz oder die auf die Katalysatorkonzentration c_K oder auf die auf dessen spezifische Oberfläche bezogene Abbaurate zurückgegriffen. Im Fall der Photokatalyse lässt sich dieser Ansatz nur in erweiterter Form anwenden, indem zusätzlich die Lichtnutzung für solche Prozesse in die Betrachtung mit einfließt. In der Photokatalyse

sind darauf basierend die Kenngrößen Quantenausbeute und Photoneneffizienz eingeführt worden^[53, 54]. Die Photoneneffizienz berücksichtigt zusätzlich zur Quantenausbeute auch die Anzahl der Photonen, die für eine Umsetzung notwendig sind. So stellt sie als absolutes Maß der photokatalytischen Aktivität den Photonenfluss bezogen auf die Abbaurrate des photokatalytischen Prozesses dar. Sie wird für gewöhnlich als ξ bezeichnet und lässt sich durch den in Gleichung 2-4 dargestellten Zusammenhang beschreiben.

$$\xi = \frac{\text{Abbaurrate [mol/s]}}{\text{Photonenfluss [mol/s]}} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Die Abbauraten sind je nach Abbauprozess unterschiedlicher Natur. Detaillierte Informationen und Gleichungen sind in Kapitel 2.5 für das angewandte System zur Betrachtung des Schadstoffabbaus beschrieben.

Zusätzlich muss der Photonenfluss I_0 für die Berechnung der Photoneneffizienz ξ für eine photokatalytische Untersuchung bestimmt werden. Dies erfolgt, wie in Gleichung 2-5 dargestellt, unter Berücksichtigung der eingesetzten Lichtintensität Φ und der eingestrahelten Wellenlänge λ .

$$I_0 = \frac{\Phi \cdot \lambda}{N_A \cdot h \cdot c^*} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

mit: N_A die Avogadro-Konstante, h das *PLANKS*che Wirkungsquantum und c^* die Lichtgeschwindigkeit

Zusätzlich ist es notwendig, je nach angewandter Schadstoffabbau-Methode, einen Bezug zum bestrahlten Volumen (flüssige Medien) oder zur bestrahlten Fläche (gasförmiger Schadstoff) herzustellen. Diese Zusammenhänge sind im jeweiligen Abschnitt in Kapitel 2.5 aufgeführt.

Als Maxima für die Wellenlänge λ der in dieser Arbeit verwendeten Lampen wird entsprechend der durch den Hersteller (Osram) angegebenen spektralen Verteilung 350 nm angenommen. Die Berechnung der Lichtintensität erfolgt ebenso über diese Annahme. Wellenlängen ober- sowie unterhalb dieses Bereiches werden für die Berechnungen vernachlässigt.

2.3.4 Einflüsse auf die photokatalytischen Eigenschaften und deren Optimierung

Neben der bereits erwähnten Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der Lichtintensität und Schadstoffkonzentration, gibt es noch eine Reihe weiterer Faktoren, die die Effizienz der Photokatalyse beeinflussen. Im Verlauf dieses Abschnittes wird aufgrund der Anwendung in dieser Arbeit ausschließlich auf TiO_2 als Photokatalysator eingegangen.

Neben der Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators wirkt sich auch die Katalysatormasse auf die Aktivität aus. Für die Oberfläche eines Photokatalysators gilt in der Regel, dass die Vergrößerung der Oberfläche durch Bildung neuer möglicher Adsorptionsplätze für den Schadstoff zu einer Erhöhung der Aktivität führt^[55]. Bei der Katalysatormasse konnte beobachtet werden, dass mit Erhöhung der Masse die photokatalytische Aktivität linear ansteigt, dies aber nur bis zu einem bestimmten Bereich der Sättigung aufgrund von Abschirmeffekten in Relation zur Reaktorgeometrie und Reaktionsbedingungen erfolgt^[50, 56]. Ebenso wie die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften des TiO_2 konnten auch anorganischen Kationen und Anionen in wässrigen Medien je nach untersuchtem Testschadstoff ein Effekt auf die photokatalytische Effizienz nachgewiesen werden^[48, 57]. Dabei sind besonders Chlorid-Ionen hervorzuheben, die aufgrund ihrer guten Adsorptionseigenschaften den photokatalytischen Prozess inhibieren können^[57].

Die größten Problempunkte der Photokatalyse mit TiO_2 stellen weiterhin die geringe Nutzbarkeit des Sonnenlichtspektrums, explizit nur der Bereich der UV-Strahlung, als auch die Rekombination der generierten Ladungsträger als Konkurrenzreaktionen zu den photokatalytischen Oxidationsprozessen dar^[40, 41]. Um die Abbaueffizienz von TiO_2 als auch das Absorptionsspektrum zu erhöhen, d.h. gezielt eine Erhöhung der Ladungstransferrate ausgelöst durch die Minimierung der Rekombination einzuleiten, kann der Photokatalysator auf vielfältige Weise modifiziert werden. Die Palette an Methoden reicht von der Kopplung mit weiteren Halbleitern oder Metalloxiden mit Absorptionsmaxima im Bereich des sichtbaren Lichtes wie CdS oder FeO_x ^[58, 59] bis hin zum Beladen mit Edelmetallen^[60, 61] und Dotierung des Halbleiters mittels Kohlenstoff, Phosphor, Fluor, Schwefel oder Stickstoff^[61, 62].

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode zur Modifizierung der photokatalytischen Eigenschaften des TiO_2 beschränkt sich auf das Beladen mit Gold-Nanostrukturen. Weiterführende Informationen in die Thematik Au/ TiO_2 -Hybridsysteme und in die elektronischen Prozesse als auch deren theoretischen Hintergründe sind im nachfolgenden Kapitel 2.4 dargestellt.

2.4 Au/ TiO_2 -Hybridsysteme – Optimierung der Eigenschaften des TiO_2

2.4.1 Allgemeine Grundlagen - Stand der Forschung

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 erwähnt, ist die Effizienz von TiO_2 als Photokatalysator durch die Absorption von Photonen einzig aus dem UV-Bereich limitiert. Zur Steigerung der Effizienz des Photokatalysators sind die zwei wichtigsten Kernpunkte zu betrachten und zu optimieren: die Ladungstrennung als auch eine Rotverschiebung der Bandlücke in den Bereich des sichtbaren Lichtes^[40, 41, 44, 45]. Neben den möglichen Verfahren, die in Kapitel 2.3.4 bereits angeschnitten wurden, stellt die Kopplung von Halbleitern mit Metallen, so genannte Co-Katalysatoren, die Methode mit dem größten Potential dar. Solche Nanokomposite finden bereits in der Photokatalyse als auch Katalyse eine große Resonanz und Anwendung, wobei sich vorrangig Systeme aus Edelmetallen gekoppelt mit TiO_2 bewährt haben^[48-50, 63, 64].

Grundsätzlich können bei der Kombination von einem n-Halbleiter wie TiO_2 und einem Metall zwei Prozesse zum Tragen kommen. Zum Einen kann durch die mögliche katalytische Aktivität des Metalls ein zusätzlicher Effekt zur photokatalytischen Wirkung beitragen. Dadurch lassen sich unter anderem Reaktionswege als auch die Bildung der Produkte beeinflussen. Der zweite, wesentlich dominantere Prozess bei Halbleiter/Metall-Kombinationen ist die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Photokatalysators^[41, 45, 45, 65, 66]. Treten ein Metallpartikel und ein Halbleiterpartikel in Kontakt, wie es bei einer Beschichtung mit Metall forciert wird, so gleichen sich die unterschiedlichen Fermi-Niveaus von Metall und Halbleiter durch Ladungswanderung an. Man spricht vom Erreichen des Fermi-Level-Gleichgewichts durch

Ladungsverteilung^[66, 67]. Abbildung 2-7 stellt die ablaufenden elektronischen Prozesse zwischen Metall- und n-Halbleiterbänder schematisch dar.

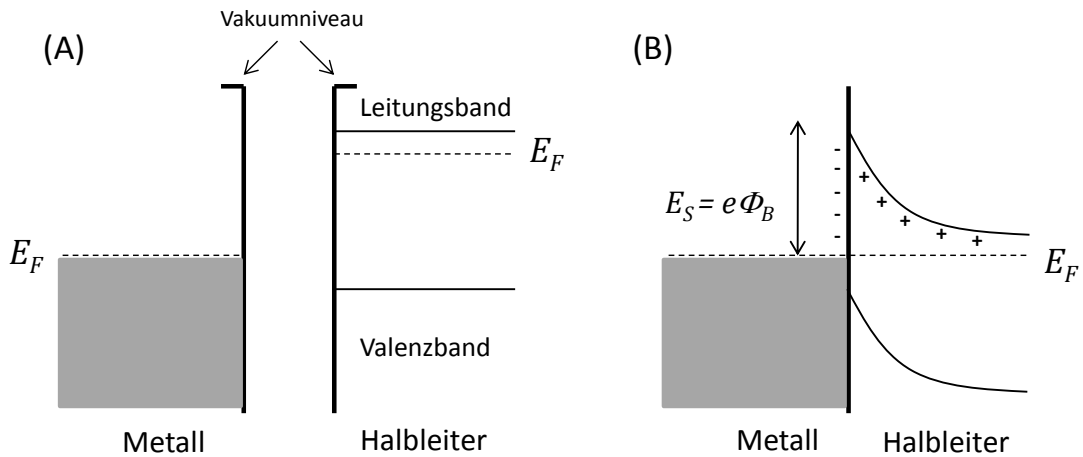


Abbildung 2-7: Schottky-Barriere: Gleichrichtende Barriere zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall: (A) vor der Kontaktierung, (B) nach der Kontaktierung

Bei Kontakt gehen die Elektronen des Halbleiters in das Leitungsband des Metalls über, in dem sie sich frei bewegen können. Im Halbleiter kommt es im Leitungsband zur Ausbildung einer Verarmungsschicht, da diese quasi keine Elektronen mehr enthält, während im Metall eine negative Überschussladung auftritt. Nach dem Übergang der Elektronen sind die Fermi-Niveaus (E_F) beider Materialien identisch. Die entstandene Barriere bzw. Raumladungszone zwischen Metall und Halbleiter, auch Schottky-Barriere genannt, ist gleichrichtend, der Umkehrprozess - Übergang der Elektronen aus dem Metall zurück in den Halbleiter - ist freiwillig nicht möglich^[43, 67]. Einzig mit der Aufwendung der so genannten Austrittsarbeit $e\Phi_B$, die der Höhe der Schottky-Barriere E_S entspricht, ist ein Übergang zurück in den Halbleiter möglich^[67]. Erfolgt nun im Verlauf der Photokatalyse die Anregung des Halbleiters, so wird das Elektron e^- vom Halbleiter-Leitungsband (LB) in das des kontaktierten Metalls übertragen. In Abbildung 2-8 ist der Prozess mit einem Edelmetallpartikel als Beispiel vereinfacht dargestellt. Das Edelmetall dient als Elektronenfalle, so dass die Rekombinationen der erzeugten Elektronen-Loch-Paare durch die Ladungstrennung verringert werden^[66, 68]. Die Beladung mit Metallen sollte so gewählt werden, dass eine Anregung des

Halbleiternormaterials noch möglich ist. Die ablaufenden Reduktionsvorgänge während der Photokatalyse finden dann auch am Metallpartikel statt.

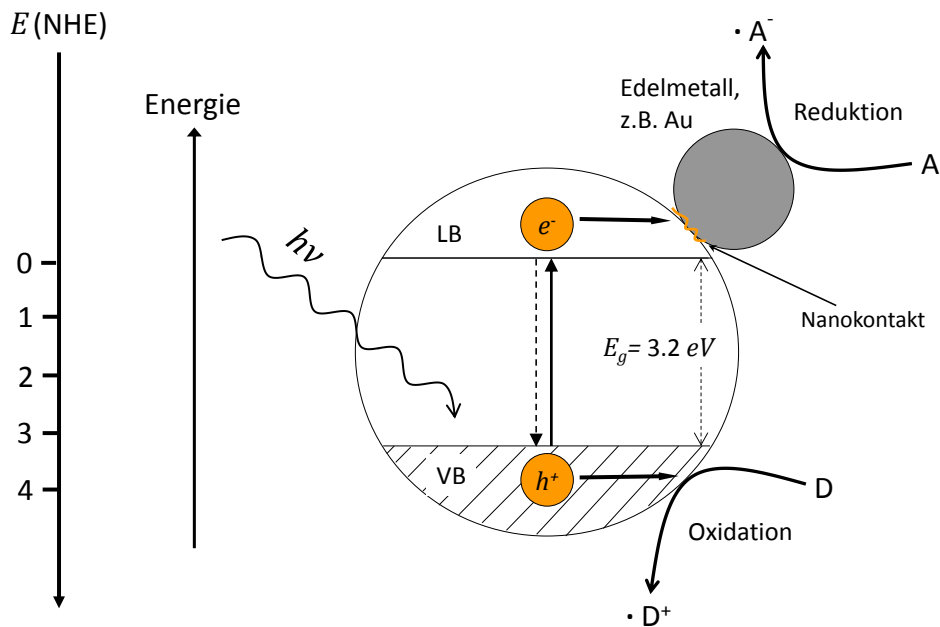


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Halbleiter kontaktiert mit einem Edelmetall (Schottky-Kontakt)

Unter den Metallen werden vor allem Pt, Au, Ag und Cu verwendet^[65, 66, 69, 70]. Die Edelmetalle rücken neben ihrer bereits bekannten katalytischen Eigenschaften^[71, 72] vorrangig aufgrund ihrer optischen Eigenschaften in den Vordergrund. Diese sind bereits seit Jahrhunderten bekannt und finden in der Herstellung so genannter Anlaufgläser z.B. für die Herstellung bunter Fenstergläser für Kirchen, als Kanten- oder Absorptionsfilter Anwendung^[73]. So erzeugen z.B. Ag-Nanopartikel eine gelbe oder braune und Au-Nanopartikel eine rote Färbung in Gläsern ganz ohne Einwirkung von Färbemitteln. Die Ursache für die Färbungen, die sie ganz massiv vom Festkörpermateriale unterscheiden lässt, ist die Plasmon-Resonanz. Sie beschreibt das kollektive Oszillieren des Elektronenplasmas (Gesamtheit der frei beweglichen Elektronen im Metallpartikel) durch Anregung bzw. Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Dieser Effekt wurde erstmals 1908 durch *GUSTAV MIE* mit der *MIE'schen* Streutheorie erklärt^[74]. Dieses wellenlängenabhängige optische Verhalten metallischer Nanopartikel ist besonders

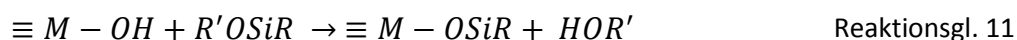
signifikant für Ag und Au und hängt gemäß jüngerer Studien^[75, 76, 77, 78] von der Form der Partikel, z. B. rund oder stäbchenförmig, von der Größe, von der Wechselwirkung untereinander und der Umgebung (Dielektrikum) ab. Dieser Effekt kann zu individuellen Farben führen, so dass Materialien dieser Art besonders attraktiv für den Bereich der Sensorik erscheinen^[79, 80]. Sehr ausführliche Studien von Murphy et al.^[76] zeigen, dass die Farbvielfalt von Au-Nanostrukturen von Rot für sphärische Nanopartikel über Blau und Grün bis hin zu Schwarz für Nanostäbchen reicht, abhängig vom Breiten-Längen-Verhältnis (Durchmesser vs. Länge). Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen lassen sich auch Unterschiede im Absorptionsverhalten beobachten. Während für sphärische Au-Nanopartikel mit einer Größe von etwa 10 nm nur eine Plasmon-Resonanzabsorptionsbande bei ungefähr ~520 nm unabhängig von der Polarisation des Lichtes beobachtbar ist, kann bei Nanostrukturen, die jeweils eine Längs- und eine Querachse aufweisen, das eingestrahlte Licht längst als auch quer absorbiert und reflektiert werden^[77]. Morphologien dieser Art besitzen folglich eine polarisierungsabhängige Plasmon-Resonanz. Deutlich wird dieser Effekt im Absorptionsspektrum, in der eine Splittung der Plasmon-Resonanzbande in einen axialen und longitudinalen Teil beobachtet wird. Das stetige Erhöhen des Seitenverhältnisses bzw. eine Zunahme des anisotropen Charakters der Nanostrukturen führt zu einer Rotverschiebung der Plasmon-Resonanzbande der Hauptachse des anisotropen Teilchens fast bis in den Infrarot-Bereich^[75].

Die Synthese von Gold-Nanostrukturen in mesoporösen TiO₂-Matrizes kann auf ganz unterschiedliche Weisen, wie in dem folgenden Abschnitt 2.4.2 beschrieben, erfolgen. Die Verfahren reichen von der Imprägnierung mit entsprechenden Metall-Spezies unter Anleitung von Oberflächenfunktionalisierungen über die Anwendung der elektrochemischen Abscheidung bis zur in-situ Herstellung des Nanokomposites. Alle drei Herstellungsmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht und die daraus erhaltenden Hybridsysteme hinsichtlich ihrer Beschaffenheit und Eigenschaften in der Photokatalyse untersucht.

2.4.2 Angewandte Herstellungsmethoden

2.4.2.1 Post-Synthetische Oberflächenfunktionalisierung und anschließende Imprägnierung

Ein bereits weit erforschtes Feld ist die post-synthetische Oberflächenfunktionalisierung von mesoporösen Materialien wie SiO₂ und TiO₂, explizit die Verankerung von organischen funktionellen Gruppen auf der Festkörperoberfläche, um ganz spezielle Eigenschaften der Oberfläche des Materials zu generieren. Unter den so erzeugten *Self-Assembly Monolayer*^[81] sind die Alkylsilyl-Funktion zur Hydrophobisierung der Oberfläche^[82], die Aminoalkyl-Funktion^[83,84] und die Mercaptosilyl-Funktion^[85] zur Einführung reaktiver funktioneller Endgruppen die gängigsten Anwendungen. Dabei findet im Allgemeinen bei dem chemischen Prozess, wie in Reaktionsgl. 11 dargestellt, die Reaktion eines Alkoxyasilans (R'O)₃SiR mit den freien Silanol- bzw. Titanolgruppen der Festkörperoberfläche unter Abspaltung eines Alkohols statt.



Die Umsetzung erfolgt schonend in Dichlormethan-Suspensionen in Anlehnung an die Arbeiten von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[84] unter Kühlung der Reaktion zur Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, so dass eine Diffusion des funktionalisierten Silanes in das mesoporöse System und eine homogene Reaktion über die gesamte innere und äußere Oberfläche gewährleistet werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oberfläche der hergestellten TiO₂-Dünnschichtfilme mittels des Einsatzes von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan mit Thiol-Gruppen modifiziert. Diese sollen im weiteren Verlauf der Synthese als spätere Ankerpunkte zur gesteuerten Anbindung von Gold-Partikel dienen.

Die Herstellung bzw. Anbindung von Gold an die funktionellen Gruppen und in die Porenstruktur der TiO₂-Dünnschichtfilme erfolgt dabei durch die Imprägnierungsmethode mit wässrigen Goldchlorsäure-Lösungen, auch *Deposition-Precipitation* Methode genannt, wie sie häufig zur Synthese Gold-beladener

Katalysatoren angewandt wird^[86]. Dabei erfolgt die Anbindung der zu Beginn vorliegenden Gold-Ionen durch elektrostatische Wechselwirkungen mit Ankergruppen und/oder auch durch die Oberflächenladung des Trägermaterials, beeinflusst durch die Einstellung des pH-Wertes während der Imprägnierung^[87]. Anschließend kann die Reduktion der Gold-Ionen auf unterschiedlichen Wegen eingeleitet werden, beispielsweise durch thermische Behandlung^[88] als auch mit NH_3 - oder NaBH_4 -Lösung^[86, 89].

Für die Experimente in dieser Arbeit wurden die Imprägnierungsansätze von *YAN et al.*^[88, 90] als Orientierung genutzt. Im Gegensatz dazu wurden anstatt silikatischer mesoporöser Pulver, wie z.B. Si-SBA-15, Dünnschichtfilmen verwendet. Dabei dient eine Lösung aus HAuCl_4 als Basis zur Imprägnierung, die zuvor mit einer Base, für gewöhnlich NaOH oder KOH , auf einen pH-Wert von 10 eingestellt wird. Die dadurch veränderte Oberflächenladung des Trägermaterials, durch Benetzung mit OH-Gruppen, bewirkt eine verbesserte Anlagerung von Gold-Ionen als auch eine Kontrolle der späteren Größe der Gold-Nanopartikel, wie *LEE et al.*^[87] veranschaulichten. Anstelle der thermischen Behandlung zur Reduktion der angebundenen Gold-Ionen, die sich bei Anwendung von Dünnschichtfilmen nicht erfolgreich anwenden ließ, wurde die Reduktion mit NaBH_4 -Lösung genutzt^[89]. Detaillierte Informationen zum angewandten Versuchsansatz sind in Kapitel Experimentelles unter 3.2.1 vorgestellt.

2.4.2.2 Elektrochemische Abscheidung

Eine erfolgreiche technische Anwendung galvanotechnischer Verfahren ist die elektrochemische Abscheidung. Grundlegende Prinzipien dieser Technologie sind wichtige Voraussetzungen, um das Verfahren verstehen und anwenden zu können. Im Verlauf dieses Abschnitts werden die wichtigsten Grundlagen und Aspekte erklärt, wobei diese auf den Schwerpunkt der Metallabscheidung gelegt sind.

Wird an zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten beispielsweise eine metallhaltige Verbindung, eingetaucht werden, eine Gleichspannung angelegt, so tritt ein Stromfluss auf. Das bestehende Gleichgewicht an den Phasengrenzen zwischen Elektroden und Elektrolyten, existent bei der Abwesenheit einer angelegten Gleichspannung, wird empfindlich gestört. Dieser Prozess wird allgemein Elektrolyse genannt^[91]. Dabei wird

die negativ geladene Elektrode in der Elektrolysezelle Kathode und die positiv geladene Elektrode Anode genannt. In diesem Prozess wird durch die Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt Ladung transportiert. Dies ist mit einem Stoffumsatz gekoppelt, der durch die *FARADAY*schen Gesetze beschrieben wird^[92]. Das 1. *FARADAY*sche Gesetz (Gleichung 2-6) besagt, dass die abgeschiedene Stoffmenge n proportional zur durch den Elektrolyten geflossenen Ladungsmenge Q ist.

$$n = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \quad \text{Gleichung 2-6}$$

mit: k der Proportionalitätsfaktor, I die Stromstärke und t die Zeit.

Der Proportionalitätsfaktor k lässt sich aus der Annahme ermitteln, dass für die Entladung von einem Mol einer einwertigen Substanz eine Ladungsmenge F (*FARADAY*-Konstante) von 96485 A·s aus der Betrachtung $F = N_A \cdot e_0$ mit der Elementarladung e_0 und der *AVOGADRO*-Konstante N_A resultiert. Gemäß dem 2. *FARADAY*schen Gesetz ist die abgeschiedene Masse des Stoffes proportional zur Molmasse M des abgeschiedenen Stoffes als auch umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit z . Somit ergibt sich für die abgeschiedene Masse m des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit zur Ladungsmenge folgender Zusammenhang:

$$m = \frac{M}{z} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Daraus lässt sich abschließend der Zusammenhang aus Ladungsmenge Q in Abhängigkeit der Stoffmenge bzw. Masse des abgeschiedenen Stoffes als auch seiner Wertigkeit darstellen:

$$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Meistens laufen an einer Elektrode nicht ein, sondern mehrere Konkurrenzprozesse ab, so dass sich die Ladungsmenge Q entsprechend auf die verschiedenen Reaktionen aufteilt. Als Maß dafür kann die Stromausbeute CE (engl., *current efficiency*) herangezogen werden. Sie definiert sich als Quotient aus der tatsächlich verwendeten

Ladungsmenge Q und der Gesamtladungsmenge Q_{ges} . Im Idealfall bei Ablauf nur einer Reaktion ergibt sich dabei eine Stromausbeute von 100 %^[93].

Für die meisten elektrochemischen Abscheidungen werden Drei-Elektroden-Anordnungen verwendet. Eine detaillierte Beschreibung zu dem Versuchsaufbau und Funktionsweise findet sich in Kapitel 3.4.9 sowie in Abbildung 3-1 wieder. Das zur Abscheidung benötigte Potential E einer Elektrodenreaktion ergibt sich gemäß der *NERNST*-Gleichung (Gleichung 2-9) aus der Betrachtung des Standard-elektronenpotentials E^0 in Abhängigkeit der Aktivität a der zu oxidierenden und reduzierenden Reaktanden als auch der Anzahl der beteiligten Elektronen z .

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

mit: R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und F die *FARADAY*-Konstante

Dabei ist die Aktivität gegeben als $a_{Ox/Red} = \gamma \cdot c(Ox/Red)$ aus der Konzentration des jeweiligen Reaktands $c(Ox/Red)$ und dem dimensionslosen Aktivitätskoeffizienten γ , eine Funktion der Lösung von der Zusammensetzung, der Temperatur und der Konzentration^[94]. Das über die *NERNST*sche Gleichung erhaltene Elektrodenpotential entspricht gemäß dem Zusammenhang in Gleichung 2-10 dem Gleichgewichtselektrodenpotential. Das bedeutet im Beispiel einer ablaufenden Reaktion im Gleichgewicht, dass die beiden Ladungstransfers an der Elektrode, quasi der kathodische und anodische Strom auf ihren Betrag bezogen gleich groß sind und sich aufgrund ihrer gegensätzlichen Natur, aufheben. Ohne Stromfluss findet keine elektrochemische Abscheidung statt.

$$\Delta E^0 = - \frac{\Delta_R G^0}{z \cdot F} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

mit: $\Delta_R G^0$ die freie Standardreaktionsenthalpie

Um die Initiierung einer elektrochemischen Abscheidung zu bewirken, muss der Gleichgewichtszustand überwunden werden. Dies lässt sich durch das Anlegen eines Potentials zwischen Gegen- und Arbeitselektrode bewirken (siehe Abbildung 3-1), das

positiver sein muss als das Gleichgewichtselektrodenpotential ($E > E_{GGW}$). Die Differenz zwischen dem angelegten Potential und der dem Gleichgewichtspotential wird Überspannung (η) genannt. Dabei unterscheidet man zwischen anodischer und kathodischer Überspannung entsprechend dem kathodischen bzw. anodischen Stromfluss.

Eine Elektrodenreaktion setzt sich aus mehreren Teilschritten, wie z.B. Ladungsaustausch und Transportvorgänge, zusammen, die auf unterschiedliche Weise gehemmt sein können. So resultieren unterschiedliche Überspannungsarten, die sich zu einer Gesamtüberspannung zusammensetzen: die Durchtrittsüberspannung, die Kristallisationsüberspannung, die Reaktionsüberspannung und die Diffusionsüberspannung. Welche Überspannungen dabei zum Großteil zur Gesamtüberspannung beitragen, hängt vom Elektrolyttyp, den Elektrolytzusätzen, der Stromdichte und der Art des abzuscheidenden Materials ab. In der Regel sind jedoch die Durchtritts- und Diffusionsüberspannung maßgeblich daran beteiligt^[95]. Die so genannte Durchtrittsreaktion beschreibt hierbei den Ladungsaustausch zwischen der Elektrode und den ankommenden hydratisierten Metallionen entlang der elektrolytischen Doppelschicht, der sogenannten *HELMHOLTZ*-Schicht. Die treibende Kraft für den Ladungsdurchtritt zwischen Elektrodenoberfläche und der äußeren *HELMHOLTZ*-Fläche ist die zwischen ihnen herrschende Potentialdifferenz. Durchtritt bzw. Entladung des Metallions verläuft in mehreren Schritten, beginnend mit der Verformung der Hydrathülle des Metallions zur Durchquerung der starren *HELMHOLTZ*-Schicht und letztendlich der Entladung durch Elektronen, die selbst die elektrolytische Doppelschicht von der Elektrode ausgehend durchtunnelt haben.

Bei der Diffusionsüberspannung wird die Verarmung bzw. Anreicherung der Ionen nach der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Durchtritts der Ladungsträger durch die Doppelschicht betrachtet. Werden die Metallionen an der Elektrode entladen und verbraucht, es entsteht eine Verarmung, erfolgt die Nachfolge von Ionen zur Grenzfläche durch die Diffusion, beschrieben durch das 1. *FICK*sche Gesetz. Der Bereich, in dem sich der Konzentrationsgradient befindet, wird als Diffusionsschicht bezeichnet. Diese Schicht ist neben der Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion auch von den hydrodynamischen Verhältnissen vor der

Elektrodenoberfläche abhängig. Die elektrochemische Abscheidung wird demnach wesentlich durch die Diffusionsschicht als auch die Diffusionsüberspannung beeinflusst. Die Potentialdifferenz, die sich durch die Änderung der Konzentration innerhalb der Diffusionsschicht bildet, wird als Diffusionsüberspannung bezeichnet^[92-95].

Neben dem herkömmlich angewandten Gleichstromverfahren wird *Pulse Plating* als relativ neues Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung verwendet, bei dem ein zeitlich veränderter Gleichstrom (Pulsstrom) verwendet wird. Meist werden, wie in Abbildung 2-9 dargestellt, periodisch rechteckförmige Strom- bzw. Potentialimpulse (Zusammenhang über das *OHMsche* Gesetz, siehe Gleichung 3-9) angewendet, wobei als variable Parameter die Stromdichte als auch das Verhältnis zwischen Puls- und Pausendauer zur Verfügung stehen. Ebenso lässt sich zwischen unipolaren und bipolaren Strompulsen unterscheiden. Unipolare Strompulse sind dadurch charakterisiert, dass der Strom einzig kathodisch geschaltet ist (Abbildung 2-9 (B) und (C)). Bei bipolaren Strompulsen erfolgt eine kathodische als auch anodische (Umkehrpulsstrom) Schaltung, siehe Abbildung 2-9 (D). Neben der Abscheidung wird hier die teilweise Wiederauflösung der Schicht bewirkt und so Schichten mit speziellen Eigenschaften erzeugt^[95].

Das Verfahren des *Pulse Plating* ermöglicht demnach völlig neue Möglichkeiten, gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der abzuschheidenden Schicht zu nehmen. Beispielsweise kann bei Anwendung eines kurzen Impulses mit hoher Stromdichte und einer nachfolgend entsprechend langen Pausenzeit in Bereichen der Diffusionsgrenzstromdichte gearbeitet werden. Der Konzentrationsgradient, der sich aufgrund der hohen Stromdichte ergibt, kann sich in der Pausenzeit wieder ausgleichen. Dadurch lässt sich direkt die Keimbildung als auch die Struktur der abgeschiedenen Schicht beeinflussen. Dieses Verfahren findet häufig Anwendung im Bereich der Legierungsabscheidung, bei denen mitunter Schichten mit wechselnden Eigenschaften erwünscht sind^[92].

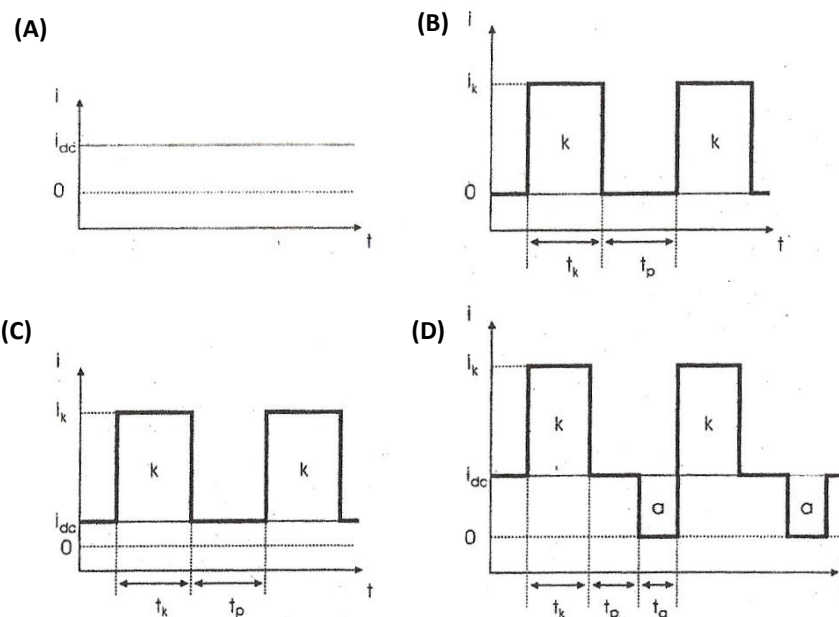


Abbildung 2-9: Strom-Zeit-Funktionen bei der Metallabscheidung mit (A) Gleichstrom und mit Pulsstrom: (B) einfache Rechteckpulse, (C) überlagerte Rechteckpulse und (D) periodische Umkehrpulse^[95]

(mit: k/a und t_k/t_a die kathod./anod. Strommenge und Pulszeiten, t_p die Pausenzeit und i_k die kathod. Pulsstromdichte)

Neben der Wahl des Verfahrens und der Elektrolyten ist ebenso eine geeignete Auswahl von Materialien als Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode zu treffen. Im Fall der Arbeitselektrode beschränkt sich die Auswahl auf die synthetisierten und zu modifizierenden TiO_2 -Dünnschichtfilme auf leitfähigem Substrat. Als letzteres wurde Glas verwendet, das auf einer Seite mit transparentem, leitfähigem Indium-dotierten bzw. Fluor-dotierten Zinnoxid beschichtet war. Als Gegenelektroden werden häufig Metalle verwendet, die eine geringe Überspannung (z.B. Platin) und eine möglichst hohe Oberfläche aufweisen (geometrische Form der Elektrode, z. B. Netz). Als Referenzelektrode kann neben der Wasserstoff-Elektrode eine Feststoffelektrode, z.B. die Ag/AgCl -Elektrode oder die Kalomel-Elektrode zum Einsatz kommen.

Das *Pulse Plating* wurde im Rahmen dieser Arbeit basierend auf Studien von *RODRIGUEZ* et al.^[96] erstmals auf mesoporöse TiO_2 -Dünnschichtfilme übertragen. Durch die Verwendung alternierender Spannungen bzw. Ströme konnten anhand der Resultate ein Prozess aus stufenweise fortschreitender Keimbildung von Gold-Nanopartikeln gefolgt von diffusionskontrolliertem Wachstum nachgewiesen werden. Vorrangig

gewann dieses Verfahren Nutzung für die Abscheidung individueller metallischer Strukturen in Legierungen oder auf Polycarbonat-Membranen^[96, 97]. Zur kathodischen elektrochemischen Abscheidung von Gold mit konstantem Potential wurde in Anlehnung an Studien von *PEREZ et al.*^[98] Abscheidungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Diese Studien behandeln erstmals die Abscheidung von Gold in mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilmen. Dazu wurde zur Abscheidung ein Potential von 0,8 V stetig sinkend bis auf 0,65 V gewählt. Dieser Prozess resultiert gemäß den Studien von *PEREZ et al.* in einer vereinzelt mit Gold-Nanopartikeln gefüllter mesoporöser Struktur^[98]. Das Verfahren ist jedoch limitiert durch die zum Einen sehr zeitintensive, zweistündige elektrochemische Abscheidung und zum Anderen durch die sehr geringe Ausbeute an abgeschiedenem Material. Die Ergebnisse von *PEREZ et al.*^[98] zur Herstellung von mesoporösen Au/TiO₂-Nanocompositen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich reproduziert werden. Da ähnliche Abscheidungen von Gold in mesoporösen TiO₂-Schichten bis dato noch nicht in der Literatur beschrieben wurden, konnten Versuche nur in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *PEREZ et al.*^[98] durchgeführt und hinsichtlich ihrer Resultate bewertet werden.

Eine detaillierte Beschreibung zum Versuchsablauf und -aufbau der elektrochemischen Abscheidung von Gold mittels konstantem Potential als auch dem *Pulse-Plating* lässt sich Kapitel 3.2.2 entnehmen.

2.4.2.3 In-Situ Synthese von mesoporösen Au/TiO₂-Nanocompositen

Bei der in-situ Herstellung von Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen wird während des herkömmlichen Verfahrens zur Synthese der Dünnschichtfilme, wie in Kapitel 2.2 und 3.1 beschrieben, bei der Herstellung des Sols eine zusätzliche Komponente zugefügt, beispielsweise durch Zusatz von Goldchlorsäure-Lösung. Diese Methoden wurde bereits mehrfach im Bereich der Herstellung silikatischer oder metallorganischer mesoporöser Materialien angewandt^[99, 100, 101] und im Rahmen dieser Arbeit auf das System der Dünnschichtfilme übertragen. Neben der Entfernung des Templates durch thermische Behandlung ist bei Zusatz von Goldchlorsäure zusätzlich ein Schritt zur Reduzierung der Gold-Ionen zum Metall notwendig. Dies wird für gewöhnlich in H₂-Atmosphäre umgesetzt bzw. gekoppelt^[99].

Der genaue Syntheseansatz als auch die thermische Behandlung sind in Kapitel 3.2.3 näher erläutert.

2.5 Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen

Zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Materialien liegt eine große Auswahl an unterschiedlichen Ansätzen vor, die häufig auf Testsubstanzen organischer Natur basieren und Umweltgifte bzw. Schadstoffe darstellen. Die am häufigsten untersuchten und angewendeten Abbaureaktionen auf dem Feld der heterogenen Photokatalyse beruhen auf dem Abbau von Farbstoffen wie beispielsweise Methylenblau, rot, -orange und Rhodamin B^[38, 102, 103, 104]. Ihr Einsatz ist in der Textil- als auch Kosmetikindustrie weit verbreitet und stellt aufgrund der meist toxischen Eigenschaften besonders für Abwässer ein enormes ökologisches Problem dar^[105]. Neben den rein wirtschaftlichen Interessen ist die Wahl des Abbaus von Farbstoff auch aus analytischer Hinsicht attraktiv. Durch die Farbänderungen, die sich beim Abbau eines Farbstoffes ergeben, lässt sich der Abbau sehr einfach mittels spektroskopischer Charakterisierungsmethoden verfolgen.

Eine weitere große Gruppe von organischen Substanzen stellen Pflanzenschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel aber auch Pharmaka dar, explizit chlorierter Kohlenwasserstoffe. Deren globaler Einsatz in der Landwirtschaft führt zur Belastung von Gewässern und Grundwässern, deren Reinigung mit chemischen und biologisch sensiblen Methoden (Mikroorganismen) sehr aufwendig als auch empfindlich ist^[102, 106].

Die Analytik zur Untersuchung des Abbaumechanismus und der photokatalytischen Aktivität ist im Vergleich zu Farbstoffen aufwendiger. Meist werden Abbauprodukte solcher chlorierter Kohlenwasserstoffe analysiert und Rückschlüsse getroffen. Im einfachsten Fall kann dies über die Analytik von Endprodukten oder Intermediate wie Chlorid oder Protonen in wässriger Lösung erfolgen.

Neben dem Abbau von Schadstoffen in flüssigen, meist wässrigen Medien geht der Trend langsam zu Abbauprozessen von schädlichen Gasen über. Der enorme Anstieg von Treibhausgasen und der heutzutage viel diskutierte Klimawandel gaben Ausschlag für diese Entwicklung^[107]. Nennenswert sind hierbei der photokatalytische Abbau von

Stickoxiden^[108, 109, 110, 111] und gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen wie Formaldehyd^[112, 113]. Die Analytik ist hier wesentlich komplexer und beruht auf aufwendiger Technik wie Gaschromatographen, Massendurchflussreglern und speziell gefertigter Photoreaktoren. Mesoporöse Dünnschichtfilme stellen hinsichtlich ihrer großen Oberfläche und dem geordneten Porensystem eine interessante Wahl als Photokatalysator für Gasphasenreaktionen dar, bei denen im Gegensatz zu Flüssigphasenreaktionen nicht nur die äußere sondern die gesamte Oberfläche ausgenutzt werden kann. Aus diesem Grund wurde der Schwerpunkt der Photokatalyse im Rahmen dieser Arbeit auf die Untersuchung des photokatalytischen Abbaus eines gasförmigen Testschadstoffes gelegt. Der folgende Abschnitt gibt einen Einblick in das Testschadstoffsystem und der ablaufenden Prozesse während der Photokatalyse.

2.5.1 Photokatalytischer Abbau von Stickstoffmonoxid

Als gasförmiger Modellschadstoff in der heterogenen Katalyse wird im Rahmen dieser Arbeit das giftige Stickstoffmonoxid (NO) verwendet. Es gehört neben Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffoxid (N₂O) zu den anthropogenen Stickoxiden, die neben den natürlichen Quellen wie Bodenemissionen und Biomasseverbrennungen vorrangig großtechnisch aus Treibmitteln, Abgasen und Denitrifikationsprozessen stammen^[114, 115]. Der photokatalytische Abbau von Stickoxiden ist, ähnlich dem der Farbstoffen, noch nicht vollständig verstanden. Ein am häufigsten postulierter Ansatz zum photokatalytischen Abbau basiert auf der Oxidation von NO mit Hydroxyl-Radikalen^[108-111, 116, 117]. Letztere befinden sich auf der Oberfläche des TiO₂ und gehen mit dem adsorbierten NO eine Vielzahl von Oxidationsschritten bis hin zu beschriebenen Endprodukt HNO₃ ein (siehe Reaktionsgl. 12 bis Reaktionsgl. 14). Es handelt sich hierbei um eine bimolekulare Oberflächenreaktion zwischen an TiO₂ gebundenen Hydroxyl-Radikalen und dem adsorbierten NO gemäß einem *LANGMUIR-HINSHELWOOD* Mechanismus^[110].



Bei dieser Redoxreaktion bedarf es neben der Oxidation von NO durch Hydroxyl-Radikale ebenso einer Reduktion. Die gleichzeitig bei der Generierung des Elektron-Loch-Paares anfallenden Elektronen e_{LB}^- reagieren vermutlich ähnlich wie in wässrigen Lösungen (siehe Kapitel 2.3.1, mit molekularem Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre^[118, 119] zu Superperoxid-Radikalanionen.

3 Experimentelles

Im Folgenden wird auf die Synthese, Handhabung und Charakterisierung der mesoporösen TiO₂- und SiO₂-Dünnschichtfilme sowie deren modifizierten Kompositen eingegangen. Die für die Synthese verwendeten Materialien wurden von entsprechend angegebenen Chemikalien-Vertrieben bezogen und keiner weiteren Reinigung unterzogen. Die zur Untersuchung hergestellten Dünnschichtfilme wurden teilweise im Rahmen dieser Arbeit, wie in einem der folgenden Abschnitte beschrieben, zusätzlich zur Reinigung und zur Hydrophilierung der Oberfläche mit O₂-Plasma behandelt.

Die Charakterisierungsmethoden werden in den späteren Abschnitten dieses Kapitels näher erläutert.

3.1 Synthese von Dünnschichtfilmen

3.1.1 Herstellung von TiO₂-Filmen

Für die Synthese von TiO₂-Filmen mit unterschiedlichen Porenstrukturen wurden die Ansätze nach *ALBERIUS* et al.^[19], *CREPALDI* et al.^[20] und *SMARSLY* et al.^[23] verwendet. Neben dem Einsatz unterschiedlicher Blockkopolymere wie Pluronic® P 123 (BASF), Pluronic® F 127 (BASF) sowie KLE (MPI Golm) wurden ebenfalls verschiedene Titandioxid-Prekursor wie TEOT (Acros – 99,98 %) und TiCl₄ (Aldrich – 99,999 %) verwendet. Die Herstellung der Sole als auch der Filme ist in den folgenden Abschnitten beschrieben. Als Tauchsubstrate dienen handelsübliche Mikroskopobjektträger (Menzel Gläser, 25 mm x 60 mm x 1 mm) und Deckgläschen (Marienburg, 18 mm x 18 mm) als auch leitfähiges Glas (FTO (Fluor-dotiertes Zinnoxid, Firma A.I. Glass) und ITO (Indium-dotiertes Zinnoxid, Firma Visiontek System Ltd.), 20 mm x 45 mm x 1 mm), die nur mit Wasser und Ethanol im Ultraschallbad vorgereinigt wurden. Je nach Anwendung der synthetisierten Filme erfolgt die Kalzination.

Ebenso wie die Abhängigkeit der mesoporösen Struktur von Templat und Kalzinationstemperatur wurden auch mehrschichtige Filme hergestellt und untersucht. Dabei wurden bis zu vier-schichtige Filme hergestellt. Die Kalzination fand entweder

zwischen den jeweiligen Schichten oder am Ende der vierten Schicht statt. Die Präparation erfolgte analog der im Folgenden beschriebenen Synthesansätze.

Pluronic® P 123/TiO₂-Filme

Die Herstellung des Sols erfolgt nach der Vorschrift von ALBERIUS et al.^[19]. Parallel werden eine Templat- sowie eine Prekursorlösung angesetzt. Für die Templatlösung werden 8,0 g Pluronic® P 123 in 96,0 g vergälltem Ethanol (Acros) im Ultraschallbad gelöst. Die Prekursorlösung wird durch langsames Zutropfen von 21,6 mL konzentrierter Salzsäure (37 Gew.-%, Aldrich) zu 33,6 g TEOT (Acros) und anschließendem Rühren für 5 min erhalten. Abschließend werden beide Lösungen vereint und weitere 10 min bei 8 - 10 °C im Eisbad gerührt. Entsprechende Dünnschichtfilme lassen sich mittels des Dip-Coating Verfahren bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % mit einer Zuggeschwindigkeit von 70 mm/min herstellen. Nach einer ca. zweiminütigen Trocknung in der vorherrschenden Atmosphäre werden die gezogenen Filme an Luft calciniert. Die übliche Kalzination wird bei 400 °C für 240 min mit der Aufheiz- und Abkühlrate von 0,8 °C/min durchgeführt. Zur Untersuchung des Zusammenhangs Mesoporösität und Kristallinität wurden ebenso andere Kalzinationsparameter, wie in der nachfolgenden Tabelle 3-1 aufgeführt, gewählt.

Tabelle 3-1: Kalzinationsparameter – Untersuchung der Abhängigkeit der Mesoporösität von der Kalzinationsztemperatur

Temperatur	Dauer	Aufheiz-/Abkühlrate / °C/min
350 °C	240 min	0,8 °C/min
400 °C	240 min	0,8 °C/min
500 °C	10 min	0,8 °C/min auf 300 °C für 240 min 5 °C/min von 300 auf 500 °C
600 °C	10 min	0,8 °C/min auf 300 °C für 240 min 5 °C/min von 300 auf 600 °C

Pluronic® F 127/TiO₂-Filme

Die Herstellung des Sols verläuft analog zur Vorschrift von *CREPALDI* et al.^[20]. In 75,19 g vergälltem Ethanol werden 2,68 g Pluronic® F 127 im Ultraschallbad gelöst. Anschließend werden unter starkem Rühren aufgrund von Wärmeentwicklung vorsichtig 7,3 g TiCl₄ zugetropft. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 7,2 mL destilliertes Wasser hinzugegeben. Danach werden aus dem hergestellten Sol mittels Dip-Coating entsprechende Substrate beschichtet. Die Ziehgeschwindigkeit betrug bei 20 °C und 15 % relative Luftfeuchtigkeit 70 mm/min. Nach dem Beschichten wurden die so präparierten Filme noch in der vorherrschenden Atmosphäre in der *dip coating* Apparatur für ca. zwei Minuten getrocknet. Anschließend erfolgte nach den gewählten Parametern die Kalzination an Luft (Tabelle 3-1). Standardmäßig wurde hier die Kalzination bei 400 °C durchgeführt. Nur für weitere Untersuchungen bezüglich der Kristallinität und Stabilität der mesoporösen Struktur wurden andere Kalzinationsverläufe gewählt. Darauf wird in den jeweiligen betreffenden Kapiteln hingewiesen.

KLE/TiO₂-Filme

Die Synthese der KLE/TiO₂-Filme erfolgte nach dem Ansatz von *SMARSLY* et al.^[23]. 0,1 g KLE werden bei ca. 40 °C in 2,2 mL absolutem Ethanol (Acros) im Ultraschallbad gelöst. Zugleich wird eine Lösung aus 0,6 g TiCl₄ und 3,0 mL absolutem Ethanol hergestellt und mindestens 5 min gerührt. Beide Lösungen werden vereint. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0,5 mL destilliertem Wasser. Das Sol wird weitere 2 ½ h gerührt. Danach werden aus der hergestellten Lösung mittels *dip coating* bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 10 % entsprechende Substrate mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 80 mm/min beschichtet. Nach der Trocknung der präparierten Filme unter eben genannten Bedingungen werden diese zur weiteren Stabilisierung bei 80 °C in den Trockenschrank überführt. Die Kalzination der Filme erfolgt erst mit einer Aufheizrate von 0,8 °C/min auf 300 °C. Nach 4h wird dann bei einer Aufheizrate von 5 °C/min für 10 min bei 400 °C gehalten. Bei Versuchen zum Einfluss der Kalzinationstemperatur wurden statt 400 °C auch 500 °C und 600 °C unter identischen gewählt.

3.1.2 Herstellung von SiO₂-Filmen

Die Herstellung von mesoporösen SiO₂-Filmen erfolgt nach Vorschrift von *ZHAO* et al.^[120]. Dazu werden zur Synthese des SiO₂-Sols 11,18 mL TEOS (Acros) in 33,3 mL vergälltem Ethanol gegeben. Nach Zugabe von 2,2 mL destilliertem Wasser und 5,0 mL 0,1 M Salzsäure wird die Lösung für eine Stunde unter Rückfluss bei ca 100 °C erhitzt. Parallel werden 6,3 g Pluronic® F 127 mit Hilfe des Ultraschallbades in 25,0 mL vergälltem Ethanol gelöst. Die zwei verschiedenen Lösungen werden vereint und weitere zehn Minuten gerührt. Anschließend werden die Filme bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % mit einer Ziehgeschwindigkeit von 60 mm/min beschichtet. Die Kalzination an Luft erfolgt bei 350 °C unter den in Tabelle 3-1 angegebenen Parametern.

3.2 Synthese von Au/TiO₂-Filmen

Für die Synthese der sogenannten Hybridsysteme aus Gold und mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilmen wurden drei verschiedene Methoden gewählt, die im weiteren Verlauf dieses Abschnittes näher erläutert werden.

Die einfachste Methode zur Synthese solcher Hybridsysteme bedient sich der Affinität von Schwefel zu Gold. Zu Beginn erfolgt die Funktionalisierung des Ausgangssubstrates (TiO₂-Film) mit einem SH-Alkoxysilane. Anschließend erfolgt Beladung des Porensystems mit Hilfe einer Imprägnierung mit einer Goldsalzlösung und darauffolgender milder Reduktion vom Salz zum Metall.

Die zweite verwendete Methode greift auf die elektrochemische Abscheidung zurück. Dabei sind grundsätzlich zwei verschiedene Arten zu unterscheiden. Neben der Abscheidung über einen bestimmten Zeitraum mit konstantem Potential wurde ebenso die gepulste elektrochemische Abscheidung aus einer Goldsalzlösung untersucht. Als Arbeitselektrode in der Drei-Elektroden-Anordnung wurde entsprechend ein TiO₂-Film auf leitfähigem Substrat (FTO oder ITO) verwendet. Näheres dazu in Kapitel 3.2.2.

Als dritte und letzte Methode wurde die In-Situ-Herstellung von Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen untersucht. Dazu wurde zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen Syntheseansätzen der TiO₂-Sole zusätzlich Gold in Form eines Salzes zugefügt.

3.2.1 Oberflächenfunktionalisierung und anschließende Imprägnierung

Die Herstellung der entsprechenden TiO₂-Filme erfolgte entsprechend den in Kapitel 3.1 erwähnten Synthesemethoden. Vor Einbau von Gold-Nanostrukturen in das Porensystem wurde mittels Silylierung eines substituierten Trialkoxysilans die SH-Gruppe an das mesoporöse TiO₂-Netzwerk gebunden. Diese wurde analog zum Ansatz von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[121] durchgeführt.

Silylierung der hergestellten TiO₂-Filme

In einem ersten Schritt werden die TiO₂-Filme auf dem jeweiligen Substrat über Nacht bei ca. 100 °C im Trockenschrank getrocknet um dem porösen Netzwerk möglichst viel Feuchtigkeit zu entziehen. Anschließend werden die Filme auf einem entsprechenden Halter in Schlenkkolben überführt und unter Vakuum ca. eine Stunde abgekühlt. Die Silylierung wird dann unter Argonatmosphäre durch Zugabe von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (3-MPTMS) in wasserfreiem Dichlormethan (Konzentration 10 mmol/L) für vier Stunden durchgeführt. Nach anschließendem Waschen der Filme mit Ethanol und Dichlormethan werden die silylierten Filme bei 80 °C getrocknet.

Imprägnierung mit Goldsalzlösung und Reduktion zum Metall

Die silylierten TiO₂-Filme werden mit einer Lösung bestehend aus 0,5 mL 0,5 molarer Kaliumhydroxid-Lösung und 1 mL 0,5 molarer Tetrachlorgoldsäure (Aldrich, 99,999 %) imprägniert. Verschiedene Gold-Beladungen werden durch eine Variation der Imprägnierzeit zwischen 5 und 180 Minuten erreicht. Anschließend erfolgt die milde Reduktion der Ionen im porösen Netzwerk durch 10 mL 0,1 molarer Natriumborhydrid-Lösung. Neben Kaliumhydroxid kann als Base ebenso Natriumhydroxid verwendet werden. Sie dient nur zur Deprotonierung der Thiol-Gruppe. Eine Reduktion kann

ebenso in einem Ofen unter Wasserstoffatmosphäre bei 300 bis 400 °C durchgeführt werden.

3.2.2 Elektrochemische Abscheidung

Die in dieser Arbeit untersuchten kathodischen Abscheidungen wurden in einer dafür angefertigten elektrochemischen Zelle mit einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt (siehe Abbildung 3-1). Dabei dienten die Dünnschichtfilme als Arbeitselektrode. Als Substrat wurde je nach Anwendung FTO oder ITO verwendet. Als Gegenelektrode wurde ein spiralförmiger Platindraht verwendet. Als dritte Elektrode, die sogenannte Referenzelektrode, fungierte die Ag/AgCl-Elektrode XR300 der Firma Radiometer Analytical. Diese wurde nicht direkt in die Lösung gebracht, sondern über eine Salzbrücke mit wässriger 0,1 M KNO₃-Lösung mit dem Abscheidungsbad verbunden. Das Potential der Referenzelektrode liegt nach Herstellerdaten bei 25 °C bei 0,20 V vs. NHE (Normal-Wasserstoff-Elektrode). Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 70 µM Goldchlorsäure und 10 mM Perchlorsäure verwendet. Das Potential wurde mit dem Potentiostat Autolab 21 der Firma Eco Chemie eingestellt. Alle Elektrolyt-Lösungen wurden mit ultrareinem Wasser mit einem Widerstand größer 18 MΩ·cm hergestellt und vor den Experimenten zur Reduzierung von Sauerstoff in der Lösung mit Argon gespült.

Die ablaufende Reaktion an der Kathode entspricht der in Reaktionsgl. 15 dargestellten Reduktion der Gold-Ionen zu Gold. An der Anode bzw. dem Platindraht ablaufenden Oxidationen sind für den Versuchsablauf nicht relevant. Gemäß den eingesetzten Potentialen und Reagenzien wird entweder die Oxidation von Wasser in seine Elemente oder aber von der Herstellung von Chlor ausgegangen (Reaktionsgl. 16 und 17).

Kathode:



Anode:



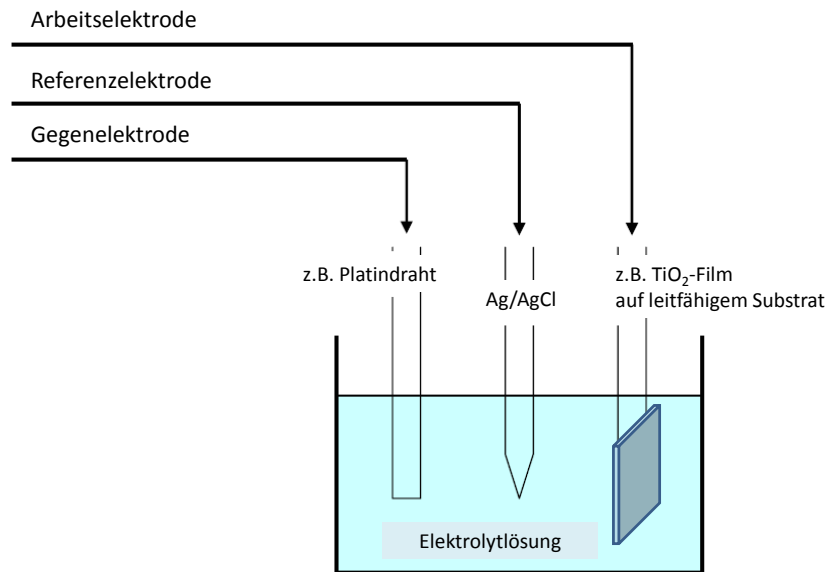


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Anordnung

Elektrochemische Abscheidung mit konstantem Potential

Zur Abscheidung von Gold in bzw. auf dem mesoporösen Film wurde das jeweilige Potential im Bereich von -0,6 bis 0,6 V variiert. Die Abscheidungszeiten lagen je nach Experiment zwischen 30 Sekunden und einer Stunde. Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Abscheidungslösung wurden neben der Ausgangskonzentration der Goldchlorsäure (70 μM) ebenso Versuche mit der halben Ausgangskonzentration (35 μM) als auch Abscheidungen ohne den Zusatz von Perchlorsäure durchgeführt. Nach der Abscheidung wurden die Filme mit destilliertem Wasser abgespült und an Luft getrocknet.

Elektrochemische Abscheidung mit dem Pulse-Plating Verfahren

Die kathodische Abscheidung des Goldes wurde mit Potentialpulsen im Bereich von -6 bis -1 V durchgeführt. Die Pulsdauer beträgt 3 Sekunden. Danach folgt ein Puls bei 0,1 V mit einer Dauer von einer Sekunde. Während des ersten Pulses wird die schnelle Bildung von vielen Kristallisationskeimen des Goldes gefördert, die während des zweiten Pulses langsam wachsen können. Bei dieser Methode wurde neben der Abhängigkeit vom Potential, der Pulsdauer, die Anzahl der Pulse auch die Abhängigkeit von der Konzentration der Goldchlorsäure untersucht.

3.2.3 In-Situ Herstellung von Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen

Zur In-Situ Herstellung der mesoporösen Au/TiO₂-Filme wurde auf die Herstellung der Sole mit kommerziell erhältlichen Blockkopolymeren (Pluronic® P 123 und F 127) zurückgegriffen. Zusätzlich wurden den verschiedenen Solen (siehe Kapitel 3.1) durch die direkte Zugabe von Goldchlorsäure modifiziert.

Zusatz von Goldchlorsäure zum Sol

Zu den bereits hergestellten Solen beider Synthesvorschriften (mit Pluronic® P 123 und F 127) wird jeweils Goldchlorsäure im Massenverhältnis 1 (Sol) zu 0,029 (Goldsalz) zugegeben. Es entstehen aufgrund des Zusatzes stark gelbe Lösungen. Die Substrate werden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % bei 20 °C mit Ziehgeschwindigkeiten zwischen 60 und 300 mm/min beschichtet. Die Kalzination bzw. Reduzierung erfolgt analog der Beschreibung in H₂-Atmosphäre bei 400 °C für 4 h mit einer Aufheizrate von ungefähr 1 °C/min.

3.3 Behandlung der präparierten Dünnschichtfilme

Vergleichend zu den konventionell hergestellten Filmen, wurde zusätzliche Proben mit O₂-Plasma in einem Plasma-Ofen der Firma *DIENER* behandelt. Bereits aus der Literatur ist bekannt, dass die Behandlung mit O₂-Plasma neben der Reinigung der TiO₂-Oberfläche auch zur einer wesentlichen Erhöhung der Beladung mit Hydroxylgruppen und damit einhergehend zu einer deutlichen Erhöhung der Hydrophilie führt^[122, 123, 124].

Zur Oberflächenbehandlung wurden die Filme in dem Plasma-Ofen *DIENER Femto Qls Plasma System* (Generator: 40 kHz/100 W) positioniert und fünf Minuten O₂-Plasma ausgesetzt. Letzteres wurde durch Einsatz einer O₂-Gasflussrate von 63 mL/min mit einer Generatorleistung von 50 % erzeugt.

3.4 Untersuchungsmethoden

3.4.1 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie zeichnet sich gegenüber der Lichtmikroskopie durch sein höheres Auflösungsvermögen aus. Aus der Physik ist bekannt, dass das Auflösungsvermögen von der Wellenlänge abhängig ist. Aufgrund der von *DE BROGLIE* definierten Wellennatur der Elektronen (Gleichung 3-1) und der Gleichung von *ABBÉ* (Gleichung 3-2) für das Auflösungsvermögen lässt sich zeigen, dass Elektronen aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeiten und geringen Masse sehr kurze Wellenlängen besitzen^[94, 125, 126].

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

mit: λ die Wellenlänge, h das *PLANCK*sches Wirkungsquantum, m die Masse des Teilchens, v die Geschwindigkeit des Teilchens, d das Auflösungsvermögen, $n \cdot \sin \alpha$ die numerische Apertur

Je kürzer die Wellenlänge ist, desto kleiner ist folglich das Auflösungsvermögen. Elektronen besitzen im Gegensatz zum Licht sehr viel kleinere Wellenlängen, so dass wesentlich höhere Auflösungen und somit die Abbildung feinerer Strukturen möglich ist.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird eine Oberfläche mittels eines Elektronenstrahls, der sehr fein fokussiert ist, abgetastet. Im Gegensatz zur Vergrößerung eines Lichtmikroskops von maximal ca. 1.000fach kann durch ein Rasterelektronenmikroskop wesentlich höhere Vergrößerungen erzielt werden. Die Auflösung liegt anstatt beim Lichtmikroskop nicht im Mikrometer- sondern Nanometerbereich. Da in der REM nur leitende Oberflächen untersucht und abgebildet werden können, müssen diese speziell präpariert werden. Hinzu kommt ebenso das

Arbeiten während des Mikroskopierens im Hochvakuum, um Wechselwirkungen von Elektronen mit Atomen und Molekülen aus der Luft zu vermeiden und so kein Qualitätsverlust bei der Untersuchung zu haben.

Die Elektronen für den Elektronenstrahl werden z.B. mit einer Wolfram-Glühkathode erzeugt und in einer Elektronenwolke konzentriert. Durch das Anlegen einer Hochspannung von je nach Anwendungsbereich etwa 1 bis 30 kV zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen als Strahl aus der Elektronenwolke herausgesogen. Der so entstandene Elektronenstrahl wird anschließend mit Hilfe von Magnetspulen, die als magnetische Linsen dienen, abgelenkt und gebündelt. Neben der Objektivlinse, wie sie vom Lichtmikroskop bekannt ist, liegen ebenso zwei Kondensoren vor, die zur Modulation des Durchmessers des Elektronenstrahls dienen. Der fein fokussierte Elektronenstrahl wird mit Hilfe von sogenannten Ablenkspulen über die Probenoberfläche gerastert. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probenfläche, werden die Elektronen gebremst und geben kinetische Energie an die Probe ab. Dadurch werden Sekundärelektronen aus der Probenfläche emittiert. Desweiteren können außerdem Rückstreuielektronen und Röntgenstrahlen auftreten und detektiert werden. Diese verschiedenen Phänomene hängen zum Einen vom Winkel der Probenoberfläche zum Elektronenstrahl und zum Anderen vom Probenmaterial ab^[125, 127].

Es gibt unterschiedliche Detektoren, die die verschiedenen Signale registrieren können. Üblicherweise werden die Sekundärelektronen als Signal verwendet und von einem Sekundärelektronendetektor registriert. Das Signal wird durch die entsprechende Technik, z.B. einem Signalverstärker (Szintillatorfolie in Verbindung mit einem Photomultiplier), verstärkt und durch elektronische Signalverarbeitung in ein Abbild der Probenoberfläche auf dem Monitorschirm wiedergegeben.

Werden auf der Probenoberfläche viele Sekundärelektronen herausgelöst, so erscheint der Punkt am Monitorschirm hell. Das Verhältnis der abgerasterten Zeilenlänge und Zellenhöhe auf der Probe bestimmt die Vergrößerung des Rasterelektronenmikroskops. Der limitierende Faktor für die Vergrößerung ist der Durchmesser des Elektronenstrahls. Mit modernen Rasterelektronenmikroskopen sind in Abhängigkeit von der verwendeten Beschleunigungsspannung Bildpunkte mit einem Abstand von 1 nm noch unterscheidbar (zum Vergleich: der Durchmesser eines Atoms beträgt etwa 0,1 nm)^[128].

Probenpräparation und Messbedingungen

Für die Präparation von Pulverproben oder abgekratzten Dünnschichtfilmsegmenten werden Graphitprobenträger verwendet. Deren Oberfläche wird vor der Präparation poliert um einen möglichst glatten und homogenen Untergrund zu schaffen. Anschließend erfolgt das Bestäuben des Trägers mit der Probe. Diese Präparation ermöglicht ein Arbeiten im Hochauflösungsmodus.

Für die Präparation von Dünnschichtfilmen direkt auf Trägersubstraten ist die Probenvorbereitung aufwendiger. Der REM-Probenträgergröße entsprechend müssen Stücke des gesamten beschichteten Substrats herausgeschnitten werden (ca. 7 mm x 7 mm). Diese werden dann mit leitfähigem Kleber (Acheson Silver DAG 1415) auf dem REM-Objektträger fixiert. Zur Gewährleistung einer guten Leitfähigkeit der Probe wird diese nochmals großzügig mit dem Kleber eingerahmt, so dass zur Probenuntersuchung ein ca. 3 mm x 3 mm großer Bereich verbleibt.

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde das JEOL JSM-6700 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop verwendet. Je nach Aufgabenstellung konnte eine Untersuchung der Probe mittels folgender Detektoren durchgeführt werden: dem Sekundärelektronendetektor, dem semi-in-lens-Detektor (für kleine Arbeitsabstände bei der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie), dem Rückstreuelektronendetektor und einem Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS). Die Beschleunigungsspannung variierte zwischen 1 bis 5 kV (für normale bis sehr große Auflösungen) und 20 kV (für EDXS).

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Messprinzip ähnelt dem des REM. Der Unterschied beider Messmethoden besteht darin, dass bei der TEM Elektronen, die durch die Probe hindurchgehen, aufgefangen sowie verarbeitet werden sowie ein Bild direkt im Strahlengang erzeugt wird (analog zum Lichtmikroskop). Die Strahlenquelle ist eine Kathode (z.B. Feldemissionsquelle), die durch elektrische Aufheizung Elektronen emittiert. Diese werden in einem elektrischen Feld zur Anode hin beschleunigt und verlassen die Strahlenquelle durch ein Loch. In der TEM werden Magnetlinsen zur Formung des Elektronenstrahls benutzt. Der Strahl wird

durch zwei Kondensorlinsen auf das Objekt fokussiert. Eine Blende in der Objektivlinse begrenzt den Strahl, indem sie stark gestreute Elektronen ausblendet und kein Qualitätsverlust entsteht. Zwischen- und Projektionslinsen weiten den Strahl auf, so dass sich eine hohe Endvergrößerung ergibt^[129]. Dieses Bild des Objektes wird auf einem Fluoreszenzschirm betrachtet. Dabei ist in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung (ca. 200 kV) ein maximales Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops bis zu 0,2 nm erreichbar. Durch Änderung des Zwischen- und Projektionslinsensystems kann anstatt des Bildes auch die Fokusebene (Fouriertransformierte) der Objektivlinse abgebildet werden, das so genannte Elektronenbeugungsbild. Es entsteht durch Beugung von Elektronen am Kristallgitter, ähnlich dem Prinzip der Röntgenbeugung. Da die Wechselwirkung der Elektronen mit Materie um einiges stärker ist als die der Röntgenstrahlung, können mit dieser Methode auch röntgenamorphe Materialien untersucht und charakterisiert werden. Zur Aufnahme von Elektronenbeugungsbildern wird im Regelfall eine CCD-Kamera (*Charge-Coupled Device*) verwendet. Zur Aufnahme von Bildern der Probe kann im sogenannten STEM-Modus (engl., *Scanning Transmission Electron Microscopy*) oder (HR)TEM-Modus (engl., (*High Resolution*) *Transmission Electron Microscopy*) gearbeitet werden. Dabei kann jeweils noch in Hell- (BF, engl., *Bright Field*) und Dunkelfeld- (DF, engl., *Dark Field*) Modus unterschieden werden. Während der Hellfeld-Modus die Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls wiedergibt (in Transmission gemessen), wird im Dunkelfeld-Modus der Beugungsstrahl zur Bildaufnahme herangezogen. Letzteres führt zwar zu einer schwächeren Intensität zwischen stark und weniger stark beugenden Bereichen einer Probe, weist aber einen wesentlich höheren Kontrast auf.

Bei der TEM müssen jedoch einige Besonderheiten eingehalten werden^[94, 125, 130]:

- Die starke Streuung erfordert ein Arbeiten um Hochvakuum ($p \approx 10^{-5}$ Pa).
- Aufgrund der hohen Vergrößerungen kann jeweils nur ein sehr kleiner Bereich der Probe untersucht werden (Auswahl einer repräsentativen Menge an untersuchten Probenbereichen).
- Um eine optimale Durchstrahlung der Probe zu gewährleisten, muss diese eine Dicke im Bereich von 10 bis maximal 100 nm aufweisen. Je nach

Aufgabenstellung und Probenmaterial ist eine meist sehr aufwendige und probenspezifische Präparationstechnik erforderlich.

- Das zu untersuchende Material sollte möglichst stabil sein, so dass nur geringe Strahlenschädigungen auftreten.

Für die Untersuchung mittels TEM wurde das JEOL JEM-2100F UHR Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop genutzt und bei einer Spannung von 200 kV gearbeitet. Je nach Aufgabenstellung wurden die Proben im STEM- oder (HR)TEM-Modus untersucht sowie zusätzlich Elektronenbeugung oder energiedispersive Röntgenspektroskopie durchgeführt.

Probenpräparation und Messbedingungen

Bei Untersuchung von Pulverproben werden diese zu Beginn in Ethanol suspendiert und durch kurzzeitige Behandlung im Ultraschallbad für ca. zwei Minuten fein dispergiert. Abschließend wird ein Tropfen dieser Suspension auf ein Grid, bestehend aus einem Kupfergerüst mit Kohlefilmnetz (Durchmesser des Trägers ca. 3 mm), getropft und an Luft unter einer Rotlichtlampe getrocknet.

Um Informationen über Filmquerschnitte zu untersuchen, muss eine aufwendigere Methode zur Probenherstellung herangezogen werden. Dazu wird aus dem jeweiligen Film ein Stück entweder mit einem Siliziumwafer oder mit einem weiteren Stück des Films verklebt und mit einer Diamantfaden-Säge ein Block in der Größe 1 mm x 1,5 mm heraus gesägt. Dieser Block wird anschließend mittels einer Allied High Tech MULTIPREP unter Verwendung von Polymerfolien mit eingebetteten Diamanten bis auf eine Dicke von etwa 15 µm dünn geschliffen. Damit die Elektronendurchlässigkeit für die TEM gewährleistet ist, wird diese Probe abschließend durch Ar⁺-Ionen-Beschuss in der GATAN 691 PIPS bei 3 kV unter einem Einfallswinkel von 4° soweit ausgedünnt, bis Bereiche mit einer Probendicke unterhalb von 100 nm erhalten wurden.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie EDXS (engl. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse der Oberflächen von Festkörpern. Diese Charakterisierungsmethode ist häufig mit dem

Verfahren der REM oder TEM kombiniert. Die Probe wird hierfür mit energiereichen Elektronen aus dem Elektronenstrahl beschossen. Diese schlagen beim Auftreffen auf die Atome der Probe Elektronen aus den inneren Energieniveaus heraus (vgl. *BOHR*sches Atommodell). Dies hat zur Folge, dass Elektronen aus energiereicheren, d.h. weiter vom Kern entfernten Niveaus/Schalen, die entstandenen Lücken auffüllen und überschüssige Energie in Form von Röntgenquanten emittieren. Die Energie der abgegebenen Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element und entspricht exakt der Differenz der Energieunterschiede zwischen den beiden energetischen Zuständen. Es existiert demnach für jedes Element eine typische Kombination an Spektrallinien, da jeweils ein oder mehrere energetisch unterschiedliche Röntgenquanten ausgesandt werden können. Die jeweils möglichen Übergänge werden K_{α} , K_{β} , ..., L_{α} , L_{β} , ... etc. genannt, wobei die Basis das untere Niveau und der Index das obere Niveau des Übergangs kennzeichnet. Anhand der Flächen unter den jeweiligen Spektrallinien lassen sich zusätzlich Rückschlüsse auf die relative Quantität eines enthaltenen Elementes ziehen^[125, 128]. Durch zusätzliche Rasterung der Probe mit Hilfe des Elektronenstrahls lässt sich dazu noch die lokale Verteilung der Elemente darstellen. Die für diese Arbeit verwendeten Systeme sind energiedispersive Röntgenspektrometer des Typs Oxford Instruments INCA 300 (kombiniert mit der REM) und INCA 200 TEM (kombiniert mit der TEM). Beide Systeme sind mit einem UTW Detektor (engl., *Ultra Thin Window*) ausgestattet, der bereits eine Detektion der Elemente mit der Ordnungszahl 1 zulässt. Die quantitative Auswertung wird mittels der Software INCA der Firma GATAN durchgeführt. Diese ermöglicht neben der Aufnahme von Spektren von bestimmten Teilbereichen der Probe (engl., *Mapping*) ebenso die Aufnahme von Linienspektren (engl., *Line Scan*).

3.4.2 Sorptionsmessungen

Mittels Gasadsorptionsmessungen lassen sich Informationen über die äußere als auch innere Oberfläche, Porengrößen und Porengrößenverteilung als auch das Porenvolumen von Materialien erhalten bzw. bestimmen. Üblicherweise werden solche Messungen an Pulvern durchgeführt. Zur Messung von Filmen wurde eigens vom Kooperationspartner

des J. Heyrovský Institut für Physikalische Chemie in Prag, *JIRI RATHOUSKY*, eine Methode entwickelt, bei der der Film zerstörungsfrei vermessen werden kann.

Je nach Anwendungsbereich können ganz unterschiedliche Adsorptive verwendet werden. Bei den Dünnschichtfilmen dieser hier beschriebenen Art werden die Messungen mit Krypton oder bei größeren Poren mit N_2 als Testadsorptiv durchgeführt. Bei den dafür typischen Versuchsbedingungen wird bei 77 K gearbeitet. Aufgrund des bei diesen Temperaturen vorliegenden hohen Dampfdruckes von N_2 in der Größenordnung des Luftdruckes ist die adsorbierte Stoffmenge an sehr kleinen Oberflächen im Gegensatz zur Gesamtstoffmenge des Gases im Totvolumen verschwindend gering. Kr hingegen weist einen niedrigeren Dampfdruck auf und eignet sich besser für Messungen sehr kleiner Oberflächen^[12]. Bei der Methode können jedoch aufgrund der verwendeten Temperatur Ungenauigkeiten auftreten, da Kr bei 77 K bereits fest anstatt flüssiger Form in den Poren vorliegen kann.

Das Messprinzip beruht auf der adsorbierten Menge des Gases auf der Probe in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck p . Wird das adsorbierte Volumen gegen den relativen Druck p/p_0 aufgetragen, wobei p_0 den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs darstellt, lassen sich Adsorptionsisothermen darstellen^[94]. Dabei kann laut IUPAC in sechs verschiedene Typenklassen von Adsorptionsisothermen unterschieden werden, die zur Veranschaulichung alle in Abbildung 3-2 skizziert sind. Bis auf die Typen IV und V folgen Adsorption und Desorption demselben Kurvenverlauf und können deshalb als reversible Adsorptionen bezeichnet werden^[131].

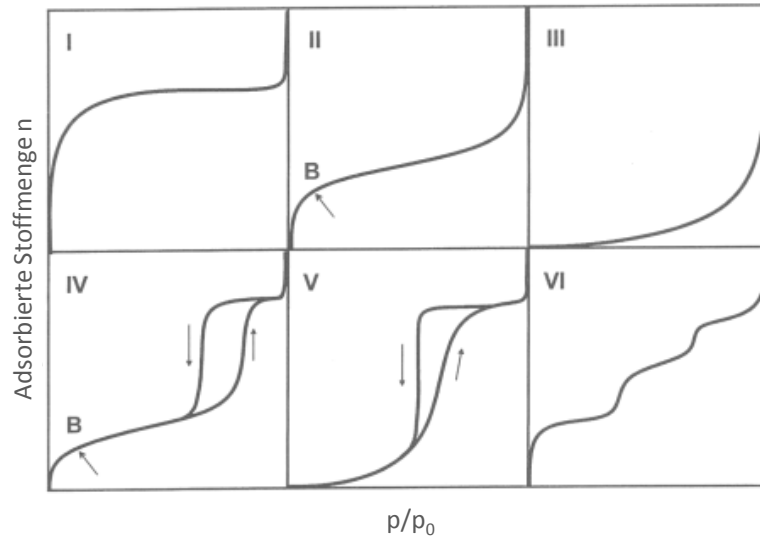


Abbildung 3-2: Klassifizierung von Adsorptionsisothermen nach IUPAC ^[132]

- Typ I – Isotherme: spezifisch für mikroporöse Materialien mit kleiner äußerer Oberfläche wie z.B. Zeolithe
- Typ II – Isotherme: Standard-Isotherme für nicht-poröses Material oder Makroporen; Punkt B kennzeichnet den Punkt der vollständigen Ausbildung der ersten Monolage
- Typ III – Isotherme: selten vorkommender Typ der Adsorption ohne deutliche Ausbildung einer Monolage
- Typ IV – Isotherme: Adsorptionshysterese als Charakteristika, erzeugt durch Kapillarkondensation in den Mesoporen, z.B. mesoporöse Materialien
- Typ V – Isotherme: selten vorkommender Typ der Adsorption bei porösen Material (wie Typ III bei nicht-porösen Substanzen)
- Typ VI – Isotherme: seltener Fall einer schrittweise verlaufenden Mehrschichtadsorption an einer einheitlichen nicht-porösen Oberfläche

Die für die Arbeit charakterisierten Dünnschichtfilme gehören zur Klasse der mesoporösen Materialien und zeigen üblicherweise ein Adsorptionsverhalten gemäß

Typ IV. Der Verlauf und die Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsisotherme geben Aufschluss über die Art, Größe und Geometrie der Poren.

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der BET-Methode (*BRUNAUER, EMMETT, TELLER*)^[133], mit der sich die spezifische BET Oberfläche aus den gemessenen Adsorptionsisothermen bestimmen lässt. Aus der linearisierten Form der Gleichung (Gleichung 3-3) kann unter Berücksichtigung des Sättigungsdampfdruckes p_0 und zusätzlicher Kalibrierung die Konstante c und die Monoschichtkapazität n_m berechnet werden. Mittels der Konstante c lassen sich Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens treffen. Aus Monoschichtkapazität n_m lässt sich unter Einbezug der Größe bzw. Flächenbedarfs des adsorbierten Moleküls σ und der Masse der Probe m die Oberfläche S der Probe ermitteln (Gleichung 3-4). Für Kr liegt der Flächenbedarf σ bei ungefähr $0,21 \text{ nm}^2$. Durchschnittliche Porendurchmesser lassen sich aus der spezifischen Oberfläche und dem spezifischen Porenvolumen bestimmen. Das spezifische Porenvolumen kann durch Division der Adsorption bei dem partiellen Druck $p/p_0 = 0,99$ (Bezug auf das Volumen des theoretisch flüssig vorliegenden Kryptons) durch die geometrische Oberfläche des Filmes ermittelt werden^[12].

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot n} = \frac{c - 1}{c \cdot n_m} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{c \cdot n_m} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$$S = \frac{\sigma \cdot N_A \cdot n_m}{m} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Aussagen zu Porengrößen und Porenverteilung können für mesoporöse Materialien ebenso anhand der BJH-Methode von (*BARRETT-JOYNER- HELEND*A)^[134] erfolgen. Der Porenradius wird bei dieser Methode anhand des Kelvinradius bestimmt, der sich proportional zu p/p_0 verhält. Deren Verhältnis ermöglicht Aussagen über den Porendurchmesser. Limitierender Faktor dieser Berechnungsmethode sind Materialien, die Poren kleiner als 3 nm aufweisen. Die Methode wird weitestgehend bei Pulverproben angewandt.

Probenpräparation und Messbedingungen

Als Basis-Messgerät dient das Accusorb 2010 der Firma Micromeritics, welches so umgerüstet wurde, dass sehr kleine Volumenänderungen bei Vermessung geringer Filmstücke gemessen werden können. Die Proben wurden bei 200 °C ausgegast und dann bei 77 K mit Krypton als Adsorptiv vermessen.

3.4.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl., *X-Ray Diffraction*) ist eine wichtige Methode zur Strukturaufklärung von Festkörpern. Röntgenstrahlen unterliegen ebenso wie alle anderen elektromagnetischen Wellen den Eigenschaften der Beugung. Deren Wellenlänge liegt in der Größenordnung von ungefähr 100 pm, was in etwa dem Abstand von Atomkernen im Kristallgitter entspricht. Da Kristalle in ihrer inneren Struktur einer hohen drei-dimensionalen Periodizität unterliegen, wirken sie auf Röntgenstrahlung wie ein drei-dimensionales Beugungsgitter, wobei die auf den Ebenen befindlichen Atome als Beugungszentren dienen. Diese Beugung oder auch Reflexion lässt sich jedoch nur messen, wenn Strahlenquelle, Probe und Detektor eine bestimmte Anordnung (Winkel) zueinander stehen. Ein kleiner Teil der Strahlen wird an der oberen Atomschicht, der Rest an der zweiten, dritten oder vierten Atomschicht gebeugt. Diese Netzebenen sind durch einen bestimmten Netzebenenabstand d charakterisiert. Durch auftretende konstruktive Interferenz wird die Gesamtstreuung verstärkt, wenn die Weglänge (Gangunterschied $2d \cdot \sin\theta$) zwischen zwei Röntgenstrahlen ein Vielfaches der Wellenlänge ($n\lambda$) beträgt. Dies gilt jedoch nur für einen bestimmten Einfallswinkel (θ), der aus der Anordnung Strahlenquelle-Probe-Detektor hervorgeht. Dabei stellt die *BRAGG*sche Gleichung (Gleichung 3-5) den mathematischen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand im Gitter und dem Einfallswinkel her^[94].

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \qquad \text{Gleichung 3-5}$$

Um möglichst viel Hintergrundstrahlung zu entfernen, werden die reflektierten Strahlen durch ein System von Filtern und Blenden geleitet. Bei der Untersuchung mittels der

Röntgendiffraktometrie wird folglich die Intensität der gebeugten Strahlung gegen den Einfallswinkel gemessen. Aufgrund der vorliegenden *BRAGG-BRENTANO*-Messgeometrie wird die reflektierte Strahlung gegen 2θ aufgetragen.

Gewöhnlich wird diese Methode an homogenen, fein gemahlene Pulverproben durchgeführt, so dass eine hohe Anzahl an zufällig orientierten Kristallen vorliegt, die eine möglichst hohe Messqualität und –quantität gewährleistet. Bei der Untersuchung besonders dünner Filme auf speziellen Substraten ist aufgrund der geringen Schichtdicke (Menge an Probe) und dem Einfluss des Substrates mit hohen Qualitäts- und Quantitätsverlusten bei der Messung eines Diffraktogramms zu rechnen.

Neben kristallinen Substanzen lassen sich mittels der Röntgenbeugung auch Aussagen über die Ordnung von mesoporösen Materialien treffen, unabhängig ob diese kristallin oder amorph vorliegen. Die einzelnen Reflexe im Diffraktogramm, die die übergeordnete Struktur des Materials widerspiegeln, beruhen auf den unterschiedlichen Streukoeffizienten von Material und vorhandenen Poren^[135]. Da im Gegensatz zur kristallinen Strukturen, bei denen Netzebenenabstände im Pikometerbereich untersucht werden, Fernordnung mit Porenverteilungen im unteren Nanometerbereich vorliegen, muss der Einfallswinkel dementsprechend in einem sehr kleinen 2θ Bereich zwischen $0,5$ und 5° gewählt werden. Mit herkömmlichen Diffraktometern ist eine hochwertige Messung in dem Winkelbereich nur schwer möglich. Als Alternative kann daher die SAXS-Methode (engl., *Small Angle X-Ray Scattering*) herangezogen werden. Damit lassen sich mesoskopische Strukturen mit Größen von 1 bis 100 nm unterhalb von 2° untersuchen^[136].

Probenpräparation und Messbedingungen

Zur Vermessung von Pulverproben wurden spezielle Probenträger verwendet. Dabei musste bei der Befüllung auf eine möglichst glatte Oberfläche geachtet werden um keine weiteren störenden Streueffekte während der Messung zu erhalten. Die Weit-Winkel-Diffraktogramme wurden mit dem Philips X'Pert MPD in *BRAGG-BRENTANO* Geometrie ($\lambda_{\text{Cu,K}\alpha} = 0,15418$ nm, $U = 40$ kV und $I = 40$ mA) aufgenommen. Je nach Probe und Anforderung wurde der 2θ Bereich und die jeweilige Schrittweite gewählt. Mit dem Messgerät sind Messungen zwischen 1 und 100° möglich.

SAXS-Messungen wurden im Institut der Anorganischen Chemie der Leibniz Universität Hannover mit einem Gerät der Firma RIGAKU aufgenommen, das über eine Mikrofokus Röntgenquelle, eine Multischichtoptik und eine Drei-Lochblenden-Kollimation verfügt. Für diese Messungen wurde ebenfalls Cu-K α Strahlung verwendet. Zur Intensitätserfassung wurde ein gasgefüllter zweidimensionaler Multidrahtdetektor verwendet, dessen Abstand zur Probe mit Silberbehenat kalibriert wurde. Die Probenvermessungen erfolgen in Transmission, die Auswertung mit dem Programm SAXSGUI von RIGAKU. Zur Vermessung von Filmen wurden diese ohne Probenhalter auf entsprechende Höhe (zur Strahlenquelle und Detektor) im Diffraktometer vermessen.

3.4.4 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie auch kurz IR-Spektroskopie genannt, ist ein physikalisches Analyseverfahren bzw. Strukturaufklärungsverfahren, welches durch das Arbeiten mit infrarotem Licht (IR) auf Anregung von Energiezuständen in Molekülen und Festkörpern beruht. Bei der Bestrahlung eines Stoffes mit IR-Strahlung, welche energetisch betrachtet im Rotations- und Schwingungsbereich von Molekülverbindungen liegt, führt durch Absorption zu einer Schwingungsanregung der Bindungen. Die dazu notwendige Energie bzw. Frequenz ist hierbei ganz charakteristisch für die jeweilige Bindung, so dass sich anhand derer Materialien, funktionelle Gruppen und Verbindungen identifizieren lassen. Diese ausgenutzte Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Molekül kann jedoch nur genutzt werden, wenn das Molekül entweder ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment aufweist, sozusagen IR-aktiv ist. Die zur Strukturaufklärung herangezogenen Absorptionsenergien/-banden liegen im nahen bis mittleren IR Bereich (2,5 bis 25 μm). In IR-Spektren werden Absorptionsbanden typischerweise über die Wellenzahl $\bar{\nu}$ angegeben. Die Wellenzahl ist definiert als das Reziproke der Wellenlänge. Der Messbereich liegt entsprechend dem nahen und mittleren IR zwischen 4000 bis 400 cm^{-1} ($4 \cdot 10^{10}$ bis $4 \cdot 10^9$ nm)^[94].

Die am häufigsten eingesetzte Messtechnik ist die Fourier-Transformation(FT)-IR-Spektroskopie. Dabei werden simultan alle Frequenzen des IR-Spektrums ohne schrittweises Ändern der Wellenlänge gemessen. Stattdessen wird es durch Fourier-

Transformation aus einem gemessenen Interferogramm berechnet. Die Technik beruht auf der Eigenschaft der Interferenz und der vom Messobjekt ausgehenden Wellen, die vom Interferometer als Interferogramm dargestellt werden. Dabei handelt es sich nicht um eine wellenlängen- bzw. frequenzabhängige Funktion, sondern eine Funktion der Zeit. Durch Fourier-Transformation findet die Umwandlung zurück in ein frequenzabhängiges Spektrum statt. Verglichen mit dispersiven Messgeräten zeichnet sich das FT-IR Spektrometer durch wesentlich kürzere Messzeiten als auch durch ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis aus^[137]. Zusätzlich wird häufig im ATR-Modus (engl., *Attenuated Total Reflectance*), der so genannten abgeschwächten Totalreflexion, gemessen. Das Kernstück ist ein Lichtwellenleiter, für gewöhnlich ein Prisma, in dem IR-Strahlung in Totalreflexion geführt wird und an deren Grenzfläche sich die entsprechende Probe befindet. Innerhalb des Lichtwellenleiters bilden sich aufgrund der Totalreflexion des IR-Strahles abklingende Wellen aus, die aufgrund der Wechselwirkung mit der an der Oberfläche des Lichtwellenleiters befindlichen Probe wellenlängenabhängig abgeschwächt werden und so Rückschlüsse auf die zu untersuchende Probe zulassen^[137].

Probenpräparation und Messbedingungen

IR-spektroskopische Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind mittels des FTIR Spektrometers Tensor 27 der Firma BRUKER des Instituts für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover aufgenommen worden. Dabei wurden die Messungen in einem Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} im ATR-Modus mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und einer Scan-Anzahl von 200 durchgeführt worden. Da eine technische Auslegung für dünne Filme nicht vorhanden war, wurde das zu untersuchende Material vom Substrat gekratzt, ohne das Substrat selbst zu beschädigen. Bei Schichtdicken im Bereich von 200 bis 300 nm war die Menge an zu vermessender Probe sehr gering und Textureffekte während des Messens nicht auszuschließen. Die Probe wurde dicht an einen Diamantkristall fixiert und IR-Strahlung durch den Diamant geleitet um an der inneren Oberfläche in Kontakt zur Probe reflektiert zu werden. Über die Intensität der reflektierten Strahlung können Aussagen über das zu untersuchende Medium getroffen werden.

Zur Aufnahme des Spektrums wurde die Software OPUS 5.0 verwendet. Aufgrund der nur geringen Probenmenge sind qualitative und quantitative Aussagen mittels der IR-Spektroskopie kritisch zu betrachten, da mitunter nur sehr schwache Signale aufgenommen werden können.

3.4.5 UV/vis – Spektroskopie

Ebenso wie bei der IR-Spektroskopie beruht die UV/vis-Spektroskopie auf Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Jedoch liegt der Wellenbereich der hier genutzten Strahlung nicht im IR-Bereich sondern im ultravioletten (UV) und sichtbaren (vis, engl., *visible*) Bereich (200 bis 800 nm). Dabei findet die Anregung von Elektronen in Molekülen durch Absorption von UV/vis-Strahlung statt, die mittels eines UV/vis-Spektrometers gemessen werden kann. Die absorbierte Lichtmenge wird anhand des Unterschiedes der Intensität des eingestrahltes Lichtes und des transmittierten Lichtes ermittelt (Messung in Transmission). Die Lage der Absorptionsbanden hängt stark davon ab, welche Art von Elektronenübergängen (aus σ -, π - oder n -Molekülorbitalen) stattgefunden haben^[94]. Transparente Filme anorganischer Halbleiter wie z.B. TiO_2 sind im sichtbaren Licht vollkommen lichtdurchlässig. Im UV-Bereich hingegen absorbieren sie stark, da Licht in dem Wellenlängenbereich zu Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband führt^[38, 40]. Dabei muss die Energie der absorbierten Photonen mindestens so groß sein wie die Bandlücke des entsprechenden Halbleiters. Durch Messung solcher Absorptionskanten (Übergang lichtdurchlässig und absorbierend) können Aussagen über den Wellenlängenbereich und daraus die Größe der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband getroffen werden.

Neben der Untersuchung von Bandkanten von Halbleitern kann die UV/vis-Spektroskopie auch zur quantitativen und qualitativen Auswertung von verdünnten Farbstofflösungen hinsichtlich ihrer Konzentration genutzt werden. Den Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption des eingestrahlten Lichts wird im *LAMBERT-BEER*schen Gesetz (Gleichung 3-6) dargestellt^[94].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon cd}$$

Gleichung 3-6

mit: I die Intensität des transmittierten Lichtes, I_0 die Intensität des eingestrahnten Lichtes, ε der molare Extinktionskoeffizient, d die Schichtdicke und c die Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit

Neben Lösungen lassen sich auch farbige Verbindungen in Festkörpern (transparenten Halbleitern) spektroskopisch untersuchen.

Probenpräparation und Messbedingungen

UV/vis-Spektren wurden mit dem Zweistrahl - UV/vis-Spektrometer Cary 4000 der Firma VARIAN aufgenommen. Neben der Untersuchung von Lösungen ermöglichte die Apparatur durch spezielle Halterungen auch die Untersuchung von transparenten und farbigen Dünnschichtfilmen. Da bei der Untersuchung von solchen Filmen neben dem Einfluss des Substrates (Eigenabsorption) auch Streuung und Reflektion eine wichtige Rolle einnehmen, werden die aufgenommenen Spektren nur zur qualitativen Bewertung herangezogen.

3.4.6 Profilometrie

Die Profilometrie ist ein Verfahren zur zwei- oder dreidimensionalen Vermessung von Oberflächentopographien und kann zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden. Grundsätzlich kann in zwei Arten von Messgeräten unterschieden werden. Während taktil arbeitende Profilometer mit Hilfe einer Diamantnadel die Oberfläche abtasten, wird bei der optischen Methode berührungslos mit z.B. der Laserprofilometrie gearbeitet^[138]. Die erste Methode, die für die hier beschriebenen Untersuchungen benutzt wurde, erfasst während des Ab tastens Höhenunterschiede, die sich durch entsprechend auf das System abgestimmte Software aufzeichnen lassen. Hier kann durch entsprechende Vorbereitungstechnik des dünnen Filmes die Schichtdicke bestimmt werden. Entweder wird dazu die Filmkante (Übergang Film/Substrat) genutzt oder aber an entsprechender Stelle der Film bis zum Substrat eingeritzt und der Unterschied vermessen. Die Vermessung entlang der Filmkante stellt im Fall des *Dip-Coating* Verfahrens keine optimale Messmethode dar, da die Filmkante durch die

angewendete Präparationstechnik dicker als der Rest des Filmes ist. Daher wurde für Untersuchungen entweder über eine wesentlich weitere Strecke als die Filmkante gemessen oder der Film in etwa der Mitte angeritzt und untersucht.

Probenpräparation und Messbedingungen

Als Messgerät zur Erfassung von Schichtdicken wurde das Dektak 6M stylus Profilometer der Firma VEECO verwendet. Die zur Abtastung der Oberfläche verwendete Diamantnadel weist einen Durchmesser von 12,5 μm auf. Die Filme wurden entsprechend vor der Messung mit einer Rasierklinge angeritzt, ohne das darunter befindliches Substrat zu beschädigen und somit eine Verfälschung der Messergebnisse zu verursachen.

3.4.7 Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkel, oder auch Benetzungswinkel genannt, ist der Winkel, den ein Tropfen einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche eines Festkörpers zu dieser Oberfläche bildet. Er dient als Maß für das Benetzungsverhalten eines solchen Festkörpers. Schematisch ist dieser Sachverhalt in Abbildung 3-3 dargestellt. Die Größe des Kontaktwinkels ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen der Flüssigkeit und Oberfläche an der Berührungsstelle im umgebenden Medium (z.B. Luft). Dabei spricht man von der Betrachtung des Drei-Phasen-Punktes (Flüssigkeit-Festkörper-Gasphase)^[139].

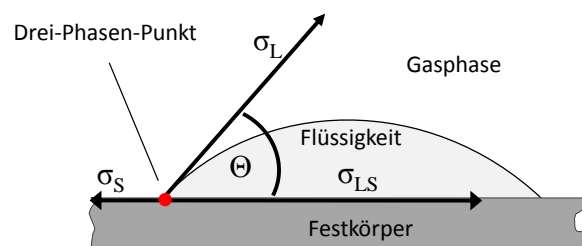


Abbildung 3-3: Drei-Phasen-Punkt bei der Kontaktwinkelmessung

Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer ist auch der Kontaktwinkel. Bei Verwendung von Wasser als Flüssigkeit, wie im hier angewendeten Verfahren, spricht

man von einer hydrophilen Fläche, wenn der Kontaktwinkel sehr gering (superhydrophil $< 5^\circ$) ist. Als Hydrophob werden Flächen bei einem Kontaktwinkel ab 90° bezeichnet. Werden noch größere Winkel gemessen, z.B. ca. 160° , wird von sogenannten superhydrophoben Oberflächen oder auch Lotuseffekt gesprochen. Dies entspricht einer sehr geringen Benetzbarkeit einer Fläche.

Aus der Bestimmung des Kontaktwinkels können spezielle Eigenschaften der Festkörperoberfläche, wie z.B. die Oberflächenenergie, bestimmt werden. Gemäß der *YOUNG*schen Gleichung (Gleichung 3-7) gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel Θ und der Oberflächenspannung σ_L der Flüssigkeit, der Oberflächenenergie σ_S des Festkörpers und der Grenzflächenenergie σ_{LS} zwischen Flüssigkeit und Festkörper^[140]:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Probenpräparation und Messbedingungen

Die für die Kontaktwinkelmessungen verwendete Messapparatur wurde vom Arbeitskreis Prof. Dr. Bahnemann vom Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover zur Verfügung gestellt. Die Messungen werden mit Wasser als Flüssigkeit und dem Kontaktwinkelmessgerät CAM 100 der Firma KSV Instruments mittels Einsatz einer Kamera durchgeführt.

3.4.8 Photokatalytische Aktivität

Zur Analyse der photokatalytischen Aktivität der hergestellten TiO_2 - und Au/TiO_2 -Dünnschichtfilme wurde eine Methode benutzt, die auf dem Prinzip der fest/gasförmig-Reaktion beruht.

3.4.8.1 Photokatalytische Oxidation von Stickstoffmonoxid

Zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität anhand des Abbaus von Stickstoffmonoxid wird eine etwas aufwendigere Apparatur verwendet. Diese ist für die

Messungen vom Institut der Technischen Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Bahnemann, zur Verfügung gestellt worden. Der Aufbau ist in Abbildung 3-4 schematisch dargestellt.

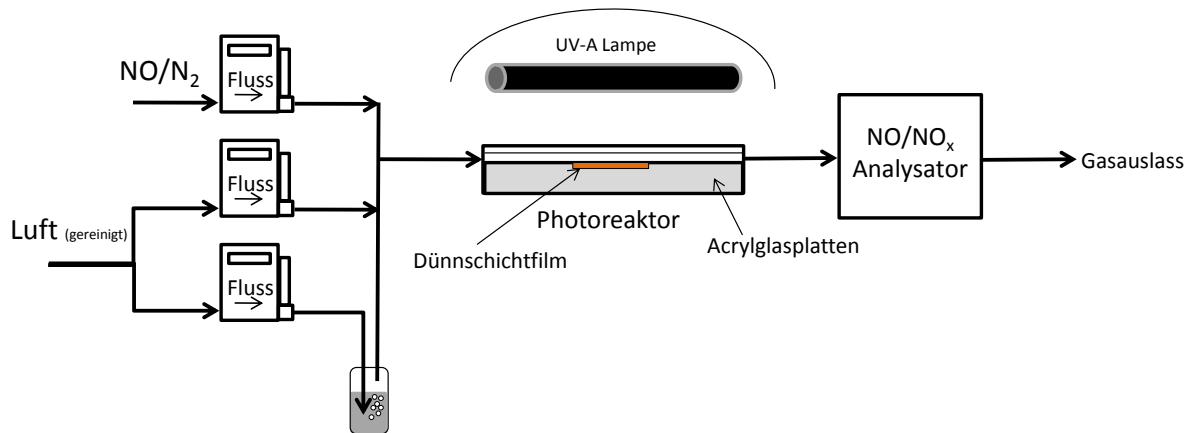


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zum photokatalytischen Abbau von NO

Es handelt sich hierbei um eine kontinuierlich arbeitende Messapparatur, in der das benötigte Gasreaktionsgemisch durch Mischen von drei Komponenten hergestellt wird. Zunächst wird ein Gasmisch aus NO/N_2 mit einem Anteil von 50 ppm NO mit einer Flussrate von 6 mL/min mit trockener (1500 mL/min) und feuchter Luft (1500 mL/min) hergestellt. Die angefeuchtete Luft wird hierbei durch einen Wäscher gefüllt mit destilliertem Wasser erzeugt, durch den Luft geleitet wird. Nach Zusammenführung der drei Gaskomponenten weist das Gesamtgasgemisch in etwa eine relative Luftfeuchtigkeit von 50 %, eine Gasflussrate von etwa 3000 mL/min sowie ein NO-Gehalt von 0,1 ppm auf.

Zur Messung wird der jeweilige Dünnschichtfilm in einem sogenannten Photoreaktor eingebaut und wieder dicht verschlossen. Die Filmfläche, über die das Gasgemisch während der Reaktionszeit strömt, beträgt, begrenzt durch den Reaktor, immer $15,5 \text{ cm}^2$. Die Bestrahlung erfolgt mit einer UV(A)-Lampe und einer mittleren Bestrahlungswellenlänge von 350 nm. Die Lichtintensität an der Probenoberfläche beträgt $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und wird vor jeder Messung kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Die anschließende Analyse des aus dem Reaktor herausströmenden Gasgemisches erfolgt mit dem Stickoxid Analysator *Ambient Monitor* APNA-360 der Firma HORIBA, dessen Messtechnik auf Chemilumineszenz mit einer Nachweisgrenze

von 1 ppb NO beruht. Die Auswertung der photokatalytischen Aktivität erfolgt über die Betrachtung der Photoneneffizienz bezogen auf die Konzentrationsänderung des NO. Diese lässt sich anhand der Leistung pro Fläche berechnen. Bei einer Bestrahlungsleistung Φ von 1 mW/cm^2 und einer bestrahlten Filmfläche A von $15,5 \text{ cm}^2$ ergibt sich für die Gesamtbestrahlungsleistung P_{ges} ein Wert von $15,5 \text{ mW}$ bzw. $0,00155 \text{ J}\cdot\text{s}$. Aus der mittleren Bestrahlungswellenlänge λ von 350 nm lässt sich anhand des Zusammenhanges $E_{ph} = h \cdot \nu$ für ein Photon eine Energie E_{ph} von $5,674 \cdot 10^{-19} \text{ J}\cdot\text{s}$ ermitteln. Die Anzahl der Photonen pro Sekunde kann aus dem Verhältnis der Gesamtleistung P_{ges} zur Energie eines Photons E_{ph} berechnet werden und beträgt in diesem Fall $2,732 \cdot 10^{16} \text{ 1/s}$. Durch Division der Anzahl der Photonen pro Sekunde durch die Avogadro-Konstante N_A kann die Stoffmenge an Photonen pro Sekunde ermittelt werden, die auf die bestrahlte Fläche einwirken. Diese beträgt $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/s}$. Da die Apparatur kontinuierlich mit einer Flussrate von 3000 mL/min arbeitet, ergibt sich unter Annahme des idealen Gases gemäß dem molaren Gasvolumen von 24 L bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von acht Minuten ein Strom von 1 mol Gas über der Probe. Dementsprechend wird die Probe in dieser Zeit mit $2,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ Photonen bestrahlt. In 1 mol Gasreaktionsgemisch sind $0,1 \text{ ppm}$ NO enthalten, dies entspricht 10^{-7} mol NO. Bei der Annahme eines vollständigen photokatalytischen Abbaus des vorhandenen NO würde sich eine Photoneneffizienz ξ gemäß Gleichung 3-8 von $0,45 \%$ ergeben.

$$\xi_{NO} = \frac{h \cdot c \cdot N_A \cdot \Delta \dot{n}_{NO}}{\Phi \cdot A \cdot \lambda} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

mit: $\Delta \dot{n}_{NO}$ die Differenz der Stoffmenge an NO zwischen dem Eingang und dem Ausgang des Photoreaktors und c die Lichtgeschwindigkeit.

Probenpräparation und Messbedingungen

Der Versuchsaufbau und – durchführung wird ausgehend von den Standardbedingungen der ISO-Norm 22197-1 beschrieben^[141]. Da es sich bei den hier untersuchten Proben um Dünnschichtfilme (kleinere Maße und Schichtdicken) anstatt Pulver (großes Volumen und Masse) handelt, wird für den Erhalt aussagekräftiger Ergebnisse abweichend von den Bedingungen der Norm bei allen Abbauversuchen die Konzentration an NO von

1 ppm auf etwa 0,1 ppm und die Probenfläche von 50 cm² auf 15,5 cm² reduziert. Eine Belichtungszeit von zwei Stunden wird für die Versuche angesetzt.

Vor Beginn der Messung wird der zu untersuchende Film auf die entsprechende Größe geschnitten. Der Film wird danach in den Reaktor eingebaut, lichtdicht verschlossen und die Lichtintensität an der Oberfläche der Probe auf 1 mW/cm² justiert. Der verschlossene Reaktor wird abgedunkelt und das Gasreaktionsgemisch über die Probe geleitet. Dies dient der Gleichgewichtseinstellung von Ad- und Desorption von NO an der Probenoberfläche ohne photokatalytische Einflüsse. Im Messdiagramm, wie in Abbildung 3-5 schematisch skizziert, ergibt sich während dieses Prozesses ein lokales Minimum, bedingt durch die Adsorption des NO an der Probenoberfläche. Ist die komplette Oberfläche mit NO bis zur Sättigung belegt, d.h. das Gleichgewicht erreicht, so steigt die Konzentration an NO wieder bis zu einem konstanten Wert an.

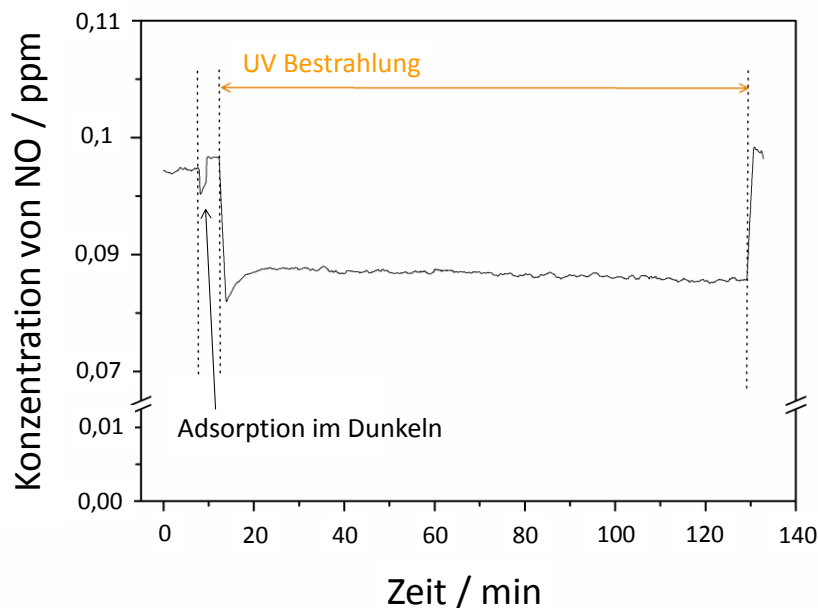


Abbildung 3-5: Schematische Skizzierung eines Messverlaufes des photokatalytischen Abbau von NO durch TiO₂ – Dünnschichtfilme (gemäß ISO-Norm 22197^[141])

Dann kann die Bestrahlung des Reaktors mit der Probe gestartet und der NO-Abbau untersucht werden. Der Verlauf der Oxidation (durch Betrachtung des NO_x und NO-Gehaltes mittels des Gasanalysators) wird für ungefähr zwei Stunden kontinuierlich verfolgt und als Messdatei hinterlegt. Nach der Messzeit wird die Bestrahlung

unterbrochen und weitere zehn Minuten die Konzentration der Gase verfolgt. Dabei wird der Fluss an NO von 6 mL/min ausgestellt. Dadurch kann an der Probenoberfläche noch adsorbiertes NO wieder desorbieren und gemessen werden. Im Fall der Dünnschichtfilme ist durch die minimale Probenmenge die Desorption oft nicht detektierbar. Die Messung ist beendet, wenn sich ein konstanter Gehalt an NO eingestellt hat. Anschließend kann der Film wieder dem Reaktor entnommen und für weitere Untersuchungen verwendet werden.

3.4.9 Zyklische Voltammetrie

Zyklische Voltammetrie gehört zur den potentiostatischen Messungen, die meist in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt werden (Abbildung 3-1). An der so genannten Arbeitselektrode laufen die für die Synthese oder Untersuchungen gewünschten Reaktionen ab. Mit Hilfe eines Potentiostats wird eine Sollspannung zwischen der Arbeits- und der nicht polarisierbaren Referenzelektrode angelegt. Typische Referenzelektroden sind Elektroden zweiter Art, z.B. eine gesättigte Kalomelektrode oder eine Silber-Silberchlorid-Elektrode mit konstantem Potenzial. Sie dient als Potenzial-Nullpunkt. Läuft an der Arbeitselektrode eine elektrochemische Reaktion ab, so verändert sich die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemäß dem in Gleichung 3-9 dargestellten *OHMschen* Gesetz^[142, 94].

$$U = R \cdot I \qquad \text{Gleichung 3-9}$$

Um wieder das gewünschte Sollpotenzial zu erreichen wird ein Strom von der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode geschickt bis die nötige Spannung erreicht wird. Dabei ist zu beachten, dass durch die Referenzelektrode kein Stromfluss erfolgt. Dies würde zu dem unerwünschten Effekt führen, dass sich das konstante Potential der Referenzelektrode ändert und so zu Fehler in den Messungen führt.

In zykl voltammetrischen Messungen wird an der Arbeitselektrode eine Dreieckspannung (der auf die Untersuchung angepasste Potentialbereich U_{\min} bis U_{\max}) angelegt und eine elektroaktive Spezies in Lösung untersucht. Bei Auftragung des Potentials gegen die Zeit resultiert ein Zickzack-Diagramm wie in Abbildung 3-6

dargestellt, weshalb das Verfahren auch Dreieckspannungsmethode genannt wird. Die Potentialdifferenz ist abhängig von der zu untersuchenden elektroaktiven Spezies.

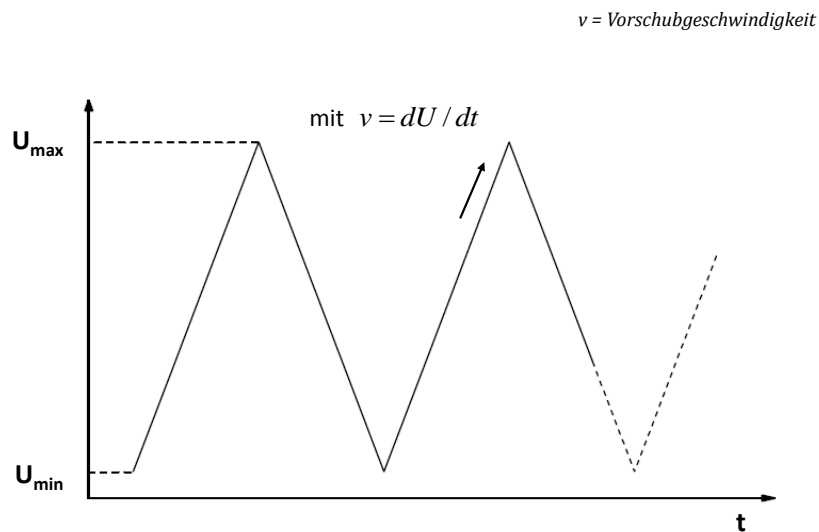


Abbildung 3-6: Potential-Zeit-Verlauf (Dreieckspannung) bei der Zyklovoltammetrie

Der Strom I , der nötig ist, um das jeweilige Potential aufrecht zu erhalten, wird erfasst und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen. Laufen in dem gewählten Potentialbereich elektrochemische Reaktionen ab, werden diese durch so genannte Stromspitzen - Bereiche mit betragsmäßig maximalem Strom - beobachtet. Die Stromspitzen können dazu genutzt werden, um die Art der ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren, die Konzentrationen der Reaktanden zu bestimmen als auch die Art der elektroaktiven Spezies selbst zu identifizieren. Dabei können aber auch ohne elektroaktive Spezies sondern direkt an der Elektrode stattfindende elektrochemische Reaktionen mit einem Lösungsmittel untersucht werden.

Wegen der hohen Empfindlichkeit dieser Methode müssen kritische Parameter analysiert und bei der Wahl der Versuchsbedingungen berücksichtigt werden, da die Reproduzierbarkeit von Messungen sonst sehr schlecht sein kann. Wichtige Einflussgrößen sind:

- die Reinheit des Elektrolyten und der eingesetzten Substanzen
- das Elektrodenmaterial,
- die Wahl der Potentialumkehrpunkte und
- die Potenzialvorschubgeschwindigkeit.

Die Potentialvorschubgeschwindigkeit v während der Messung sollte nicht zu langsam sein, damit keine Deaktivierung der Elektroden während des Potenzialdurchlaufs erfolgt. Geschwindigkeiten im Bereich von 10 bis 30 mV/s sollten mindestens gewählt werden. In Zyklovoltammogrammen wird zwischen anodischer (Hinlauf) und kathodischer Teilreaktion (Rücklauf) unterschieden. Beide Teilreaktionen verursachen im Fall eines reversiblen Prozesses eine Art Stromwelle^[91, 94, 142]. Der Punkt, an dem der Wechsel von anodischer in kathodischer Teilreaktion stattfindet, wird als Umkehrpunkt bezeichnet. Dieser liegt immer bei Erreichen des Potentials U_{\max} . Abbildung 3-7 zeigt ein Beispiel eines typischen Cyclovoltammogramm und deren Charakteristika.

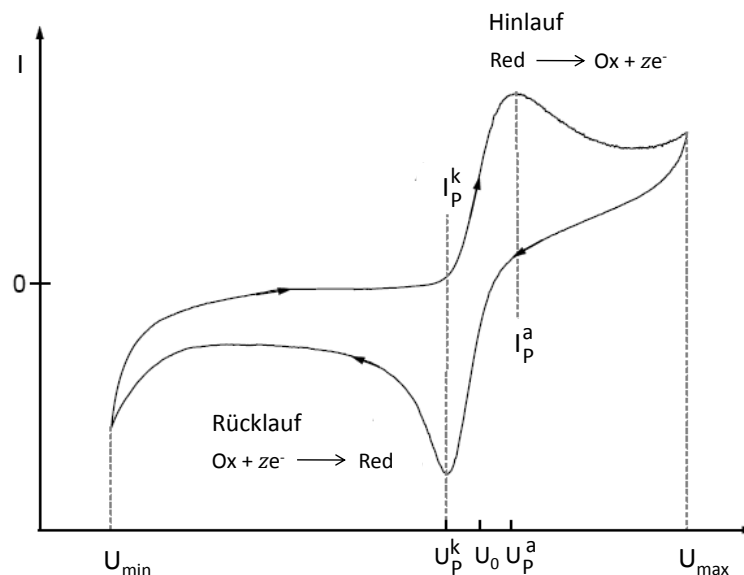


Abbildung 3-7: Zyklovoltammogramm eines reversiblen Redoxsystems

Im ersten Halbzyklus findet die Oxidation der reduzierten Form Red zur oxidierten Form Ox und z Elektronen statt, wobei z für die Anzahl der abgegebenen Elektronen bezeichnet. Im Fall eines reversiblen Redoxprozesses findet im zweiten Halbzyklus die Rückreaktion – d.h. die Reduktion – der oxidierten Form Ox unter Aufnahme von z Elektronen zur reduzierten Form Red statt.

Der Verlauf des Zyklovoltammogramms lässt sich folgendermaßen erklären. Gewöhnlich wird zu Beginn ein Anfangspotential gewählt, das kleiner ist als das Standardpotential U_0 der Redoxreaktion. So fließen zunächst nur kapazitive Ströme, die durch die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden. Nähert sich das Potential dem

Standardpotential U_0 an, beginnt allmählich die Oxidationsreaktion, als dessen Folge sich ein anodischer Stromfluss beobachten lässt. Liegen schnelle Elektrodenreaktionen vor, so wird das Verhältnis der Konzentrationen von oxidiertes/reduzierter Spezies an der Elektrode durch die *NERNST*sche Gleichung beschrieben^[91]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{c_{Ox}^{Elek}}{c_{Red}^{Elek}} \right) \quad \text{Gleichung 3-10}$$

mit: F die *FARADAY*-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und $c_{Ox/Red}^{Elek}$ die Konzentration der oxidierten/reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche

Mit weiter ansteigendem Potential nimmt die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche unaufhörlich ab. Als Folge dessen entsteht eine *NERNST*sche Diffusionsschicht mit einem Konzentrationsgradient zwischen Elektrolytlösung und Elektrodenoberfläche. Daraus resultiert ein Diffusionsstrom, der gegeben ist durch^[91, 92, 95]:

$$I = zF \cdot A \cdot D_{Red} \cdot \frac{c_{Red}^{Lsg} - c_{Red}^{Elek}}{\delta} \quad \text{Gleichung 3-11}$$

mit: A die Elektrodenoberfläche, D_{Red} den Diffusionskoeffizienten der reduzierten Spezies, c_{Red}^{Lsg} die Konzentration der reduzierten Spezies in der Elektrolytlösung und δ die Breite der *NERNST*schen Diffusionsschicht

Übersteigt das Potential deutlich das Standard-Redoxpotential, so tendiert die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche gegen Null und der Konzentrationsunterschied zwischen Elektrolytlösung und Elektrodenoberfläche nimmt den maximalen Wert an. Parallel erfährt die *NERNST*sche Diffusionsschicht mit $\delta = \sqrt{\pi \cdot D_{Red} \cdot t}$ mit zunehmender Zeit einer Ausdehnung. Diese gegenläufigen Phänomene führen letztendlich zu einem Maximum des Diffusionsstroms beim Peakpotential U_p^a . Die Größe des dabei auftretenden anodischen Peakstroms I_p^a für einen hier beschriebenen diffusionskontrollierten Prozess ist durch die *RANDLES-SEVČIK*-Gleichung gegeben^[91]:

$$I_p^a = 0,4463 \cdot zF \cdot A \cdot \sqrt{\frac{zFD_{Red}v}{RT}} \cdot c_{Red}^{Lsg} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

Analoge Zusammenhänge treten beim Betrachten des im zweiten Halbzyklus eintretenden maximalen Reduktionsstromes I_p^k auf, der durch die *NERNST*sche Diffusionsschicht mit einer Verarmung der oxidierten Spezies bestimmt wird.

Zu beachten ist, dass nur bei vollständigen reversiblen Redoxsystemen die Ladungsmengen, die bei der Oxidations- und der Reduktionsreaktion umgesetzt werden, identisch sind.

Sind die stattfindenden Elektrodenreaktionen schnell, so sind die Peakpotentiale unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v . Bei langsamen Reaktionen an der Elektrode muss eine entsprechend langsame Geschwindigkeit gewählt werden um keine Verschiebung der Peaks zu verursachen^[91, 143].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur elektrochemischen und strukturellen Untersuchung der TiO₂-Filme der Einbau von Lithium mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Der theoretische Hintergrund ist in Kapitel 2.1.2 detailliert beschrieben.

Probenpräparation und Messbedingungen

Die zykovoltammetrischen Messungen wurde mit dem Autolab 12 Potentiostat/Galvanostat der Firma ECO Chemie durchgeführt. Als Aufnahme- und Analysesoftware wurde GPES verwendet. Aufgrund der Empfindlichkeit der Reaktion und der Reaktanden wurde unter Schutzgas (Ar) in einer Handschuhbox mit einem Sauerstoff- und Wassergehalt von weniger als 1 ppm gearbeitet. Als Elektrolytlösung wurden 10 mL einer 1 M LiN(-SO₂CF₃)₂ in Ethylencarbonat (EC) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) im Gewichtsverhältnis 1:1 verwendet. Der TiO₂-Dünnschichtfilm wird als Arbeitselektrode verwendet. Dabei wurden je nach Bedarf Filme auf FTO oder ITO Substrat verwendet. Vor Aufbau der Messapparatur wurde die Fläche des Films gemessen. Neben der Fläche wurde ebenso die Masse an TiO₂ auf dem Substrat mit einer Feinwaage bestimmt (Tara-Substrat, Brutto – Substrat und Film nach der Kalzination). Als Gegen- und Referenzelektroden wurde Lithiumdraht verwendet. Vor jeder Messung wurden Stücke entsprechender Länge geschnitten und von der

Oxidschicht vorsichtig mit einem Skalpell befreit. Anschließend wurde die Drei-Elektroden-Anordnung aufgebaut und mit dem Potentiostat verbunden. Die Messungen werden im Potentialbereich von 3.2 bis 1.1 V durchgeführt. Als Vorschubgeschwindigkeit wird 10 mV/s gewählt.

Die Effizienz des Einbaus des Lithium und die Menge an beteiligten elektrochemisch aktiven Fraktionen des TiO_2 wurden mittels der Insertions-Kapazität $x = Q/Q_{\text{theor}}$ bestimmt. Q entspricht der Menge an Ladung, die aus der Messung resultiert (durch Integration bestimmte Fläche unterhalb des Strompeaks). Q_{theor} kennzeichnet die theoretischen Wert der Ladung, die sich aus dem *FARADAY*schen Gesetz $Q_{\text{theor}} = zFm/M$, bei der z die Anzahl der Elektronen in der Reaktion (in dem Fall $z = 1$), F die *FARADAY*-Konstante und m als auch M die Masse bzw. molare Masse der elektroaktiven Spezies, in diesem Fall die des TiO_2 wiedergibt. Die Masse des jeweils untersuchten Films wurde, wie bereits oben erwähnt, vor der Messung bestimmt. Aus der Masse und Fläche lässt sich eine theoretische Kapazität ermitteln. Unter Betrachtung des fehlerbehafteten Auswiegen der Filme ohne Einbezug eines möglichen Gewichtsverlustes des Substrats zur Ermittlung der zur Messung genutzten Fläche wird für die Bestimmung der einzelnen elektroaktiven Fraktionen des TiO_2 ein relativer Fehler von etwa 5 % angenommen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mesoporöse TiO₂-Filme

In dieser Arbeit werden TiO₂-Dünnschichtfilme, synthetisiert mit kommerziell erhältlichen Templaten der Pluronic®-Familie, hinsichtlich ihrer Modifikation mit Gold-Nanostrukturen als auch ihrer photokatalytischen Eigenschaften untersucht. Dieses Kapitel gibt einen zusammenfassenden Überblick über die ausgewählten Basissysteme von TiO₂-Dünnschichtfilmen und deren Eigenschaften wie Porosität, Adsorptionsverhalten, optische Eigenschaften als auch Kristallinität. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird im Laufe der Kapitel bei Dünnschichtfilmen auf folgende Nomenklatur zurückgegriffen: Templat/Halbmetalloxid-Filme, z.B. P123/TiO₂-Filme. Neben den hauptsächlich verwendeten TiO₂-Dünnschichtfilmen wird im letzten Abschnitt ein kurzer Überblick über die Vergleichssysteme KLE/TiO₂- und P123/SiO₂-Filme gegeben.

4.1.1 Einführung und Vergleich des Einflusses des Templates

Die detailliert untersuchten porösen TiO₂-Matrizes, hergestellt über das Sol-Gel- und Dip-Coating Verfahren, basieren auf den Einsatz der strukturgebenden Agenzien Pluronic P 123 und F 127. Beide Blockkopolymere finden bereits seit vielen Jahren Anwendung in der Synthese mesoporöser SiO₂- als auch TiO₂-Dünnschichtfilme^[11-26, 29]. Für die in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichtfilme wurde auf die bereits gut untersuchten Syntheseansätze von *ALBERIUS* et al.^[19] für P123/TiO₂-Filme und *CREPALDI* et al.^[20] für F127/TiO₂-Filme zurückgegriffen.

Als Standardsubstrat zur Herstellung und für die grundlegende Untersuchung der Filme wurden einfache Glas-Mikroskop-Objektträger verwendet. Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigt, wie in Abbildung 4-1 dargestellt, bei beiden untersuchten Systemen, P123/TiO₂ und F127/TiO₂, das Vorliegen einer porösen Oberfläche. Diese zeigt über einen weiten Bereich des jeweiligen Filmes eine sehr gute

Homogenität und Rissfreiheit (Abbildung 4-1 (A) und (C)). Die hochauflösenden REM-Aufnahmen (B) und (D) machen deutliche Unterschiede zwischen den beiden mesoporösen Materialien sichtbar. Die P123/TiO₂-Filme weisen eine sehr grobe, ungeordnete poröse Oberfläche auf, während die F127/TiO₂-Filme eine feinere Oberfläche mit deutlich sichtbarer Porenstruktur, der sogenannten worm-like Mesostruktur^[12, 38], zeigen. Diese ist, wie der Name bereits impliziert ein wurmartiges Porensystem, welches aus der Verzerrung der kubischen Mesostruktur resultiert. Im Fall des P123/TiO₂-Filmes kann resultierend aus der Betrachtung der Oberfläche nicht von einer geordneten mesoporösen Struktur wie z.B. beim F127/TiO₂-Film von der worm-like Mesostruktur oder dem silikatischen Material Si-MCM-41 von der symmetrische Wabenstruktur^[15], gesprochen werden. Die von ALBERIUS et al.^[19] nachgewiesene kubische Struktur, die sich dort auch an der Oberflächenstruktur zeigen ließ, konnte anhand der Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie für die hierbei hergestellten TiO₂-Filme nicht zeigen.

Die Schichtdicken, ermittelt durch Profilometrie, betragen für P123/TiO₂-Filme auf Glas im Durchschnitt 285 nm und für die F127/TiO₂-Filme durchschnittlich 175 nm.

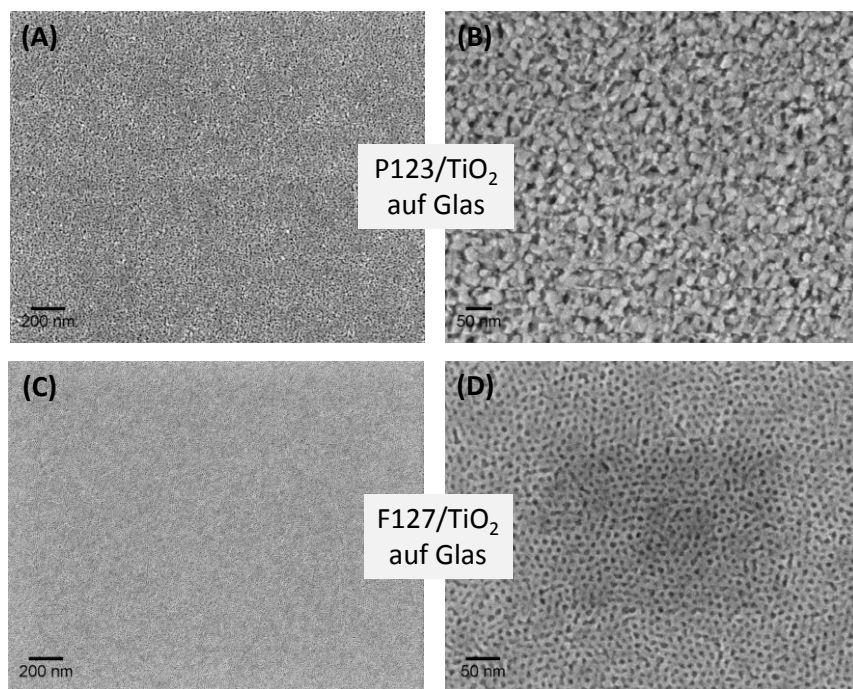


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der mesoporösen Dünnschichtfilme auf Glas-Substrat: (A) und (B) P123/TiO₂-Film; (C) und (D) F127/TiO₂-Film (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Röntgen-Kleinwinkel-Diffraktometrie (SAXS), wie in Abbildung 4-2 gezeigt, lassen eine genauere Bewertung der Porenstruktur der Filme und deren Ordnungsgrad zu. Sehr deutlich lassen sich die bereits mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie erhaltenen Ergebnisse zum Porensystem bestätigen. Die P123/TiO₂-Filme besitzen eine sehr ungeordnete poröse Struktur mit bis zu 10 nm großen Poren, während sich bei den F127/TiO₂-Filmen eine relativ gute Anordnung von Poren mit Größen bis zu 10 nm und Wandstärken von 5 bis 10 nm erkennen lässt. Bei letzteren ist eine Mischung aus ovalen als auch längeren Poren (ähnlich zu Röhren) senkrecht zum Substrat erkennbar. Die Porenordnung lässt die Vermutung zu, dass sich 2D-hexagonale und kubische Mesophasen aus Pluronic® F 127 senkrecht zum Substrat ausgebildet haben. Die Ausbildung 2D-hexagonaler Porenstrukturen ist bereits von der Gruppe um *CREPALDI* et al.^[20] nachgewiesen worden, die sich jedoch nicht senkrecht zum Substrat sondern parallel dazu gebildet haben. Diese auftretende Mischung der Mesophasen lässt sich häufig auf die beeinflussenden Faktoren relative Luftfeuchtigkeit, Temperatur und das Templat/Titanalkoxid-Verhältnis zurückführen. Da letzteres dem experimentellen Ansatz von *CREPALDI* et al.^[20] entspricht, kommt besonders der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur eine tragende Rolle zu, da geringe Änderungen ihrerseits ursächlich für deutliche Veränderungen in der Porenstruktur sind. Das Vorhandensein unterschiedlicher Poren ist auch anhand des Röntgen-Kleinwinkel-Diffraktogramms ersichtlich. Neben dem relativ scharfen und schmalen Reflex bei 0,48° 2θ erscheint bei 0,71° 2θ eine Schulter, die auf eine weitere poröse Spezies im Porensystem schließen lässt.

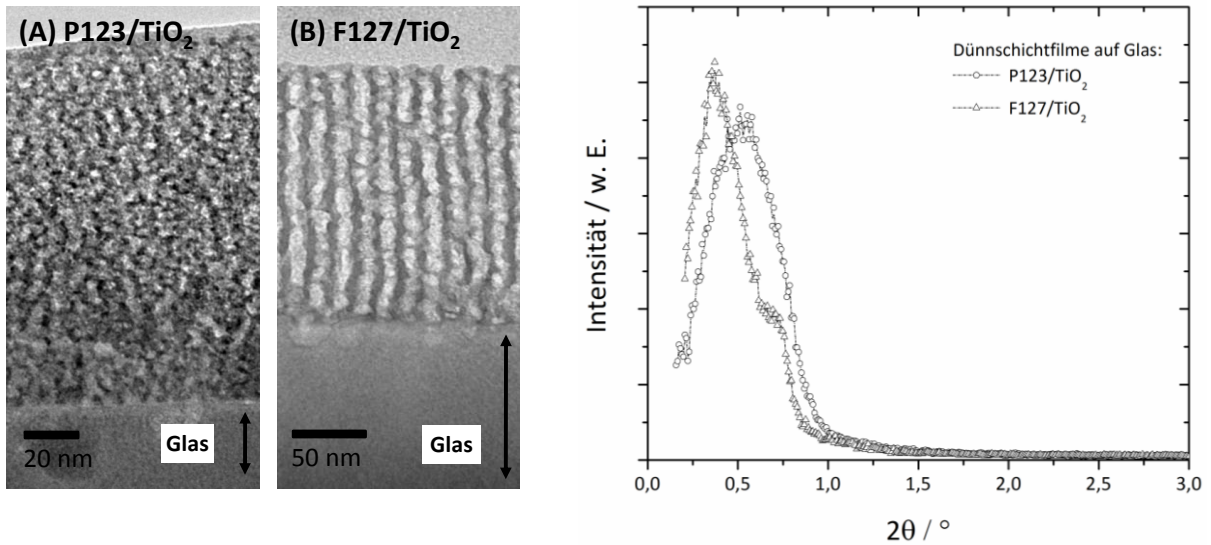


Abbildung 4-2: HRTEM-Querschnittsaufnahmen der P123/TiO₂- (A) und F127/TiO₂-Filme (B) auf Glassubstrat und dazugehörige Messungen mittels Röntgen-Kleinwinkel-Diffraktometrie ((Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Die Auswertung des zweiten Reflexes ist nicht möglich, da dieser einzig als eine Schulter des ersten Reflexes erkennbar ist und der genaue Winkel nicht exakt bestimmbar ist. Da der Reflex jedoch geringfügig zu größeren Winkeln verschoben ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Gitterkonstante etwas verringert im Vergleich zu der der kubischen Mesostruktur des F127/TiO₂-Films. Dies würde dem Resultat von *CREPALDI* et al.^[20] entsprechen, die eine Gitterkonstante für das hexagonale System (parallel zum Substrat) im Bereich von 16,7 bis 18,9 nm nachweisen konnten. Für den P123/TiO₂-Film lässt sich unter der Annahme des "Pseudo" (100)-Reflexes für den im Diffraktogramm auftretenden breiten Reflex eine Gitterkonstante von 15,9 nm berechnen. Dieses Ergebnis weicht etwas von dem von *ALBERIUS* et al.^[19] veröffentlichten Wert ab, die eine Gitterkonstante für den jedoch dort betrachteten (200)-Reflex von etwa 9 nm (0,5facher Wert des (100)-Reflexes) für Porensysteme basierend auf Pluronic® P 123 ermittelt haben, die jedoch eine bedeutend bessere mesoporöse Ordnung aufwiesen. Die Breite des Reflexes weist darauf hin, dass eine weite Verteilung der Porengröße vorliegt.

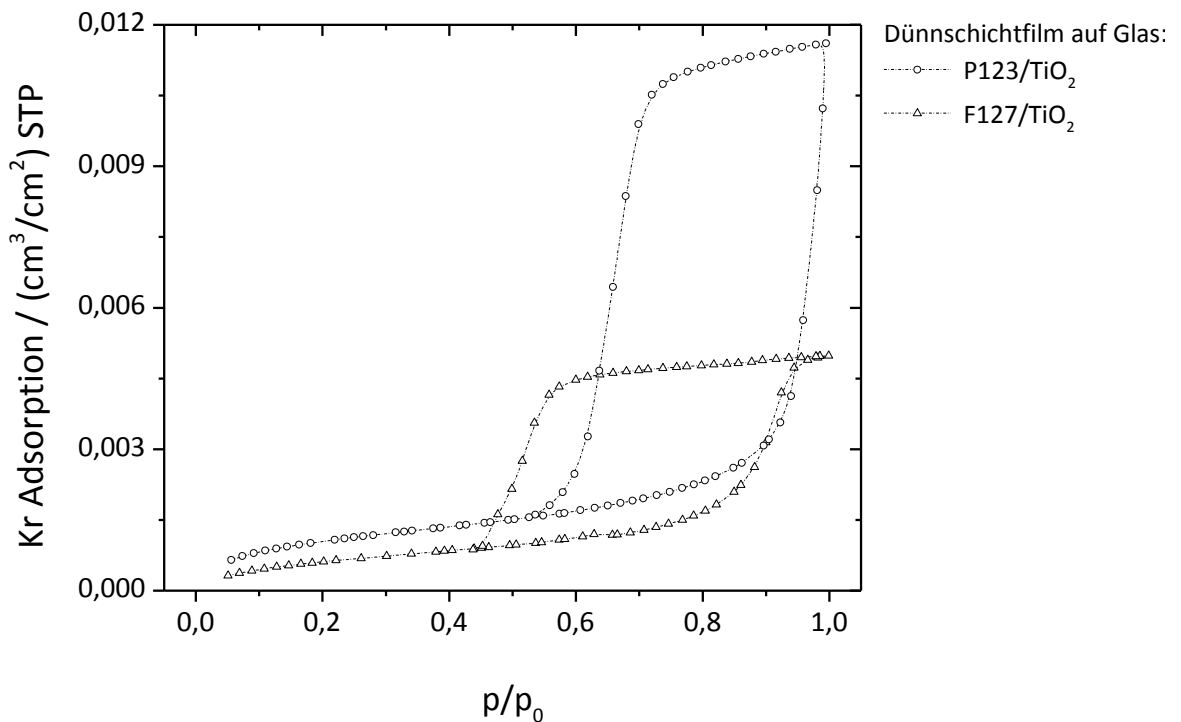


Abbildung 4-3: Kr-Sorptionsmessungen an P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf Glas (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Zum weiteren Nachweis der Mesoporosität wurden Kr-Sorptionsmessungen durchgeführt. In Abbildung 4-3 sind die Messungen entsprechend den Proben P123/TiO₂-Film und F127/TiO₂-Film auf Glas-Substrat dargestellt. Beide Sorptionsisothermen zeigen den Hysterese-Verlauf von Typ IV-Isothermen, die klassischerweise bei mesoporösen Materialien auftreten. Der flach beginnende Anstieg der Isotherme wird durch die Adsorption einer Monolage des Kr verursacht. Der zweite und sehr steile Anstieg ab ungefähr $p/p_0 \sim 0,8$ für F127/TiO₂-Filme und $\sim 0,9$ für P123/TiO₂ entspricht der Adsorption von weiteren Schichten auf der Monolage. Im Fall der Probe P123/TiO₂ ist kein vollständiges Schließen der Isotherme bei $p/p_0 \sim 1$ erreicht, so dass die Existenz größerer Poren nicht ausgeschlossen werden kann. Die breite Hysterese-Schleife bei der Desorption in beiden gemessenen Proben wird durch Kapillarkondensation in den Mesoporen verursacht. Beide Isothermen sind sehr unterschiedlich in ihrem Maß an Ad- und Desorptionsvermögen, was sich anhand der oberflächenspezifischen Werte, ermittelt aus den Isothermen, in Tabelle 4-1 widerspiegelt. Die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen des

P123/TiO₂-Films sind mit 51 cm²/cm² und 1,5·10⁻⁵ cm³/cm² wesentlich größer als die des F127/TiO₂-Filmes. Rückblickend auf die REM- und TEM-Studien erscheinen diese Werte auf den ersten Blick nicht konsistent, da die F127/TiO₂-Filme eigentlich eine wesentlich geordnete Porenstruktur aufweisen. Unter der Betrachtung, dass bei der Berechnung der Parameter nur die Fläche des Filmes nicht aber die Schichtdicke berücksichtigt wird, die im Vergleich zu P123/TiO₂- Dünnschichtfilmen um über 100 nm geringer ist, erscheinen die Werte wieder in logischer Relation zueinander.

Tabelle 4-1: Oberflächenspezifische Daten ermittelt aus Kr-Sorptionsmessungen (Abbildung 4-3) für die P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas

Betrachtete Größe	P123/TiO ₂ auf Glas	F127/TiO ₂ auf Glas
S in cm ² /cm ²	51	33
V in cm ³ /cm ²	1,5·10 ⁻⁵	0,6·10 ⁻⁵
D _{mittl} / nm	10	8
Mittlere Schichtdicke / nm	285	175

Der aus den Sorptionsmessungen ermittelte mittlere Porendurchmesser von 10 nm für P123/TiO₂-Filme ist in diesem Fall nur ein Richtwert, da Poren größeren Durchmessers aufgrund des nicht vollständigen Schließens der Isotherme nicht ausgeschlossen werden können. Für F127/TiO₂-Filme ist ein mittlerer Porendurchmesser von 8 nm kalkuliert worden, der gut mit den Abschätzungen aus der Transmissionselektronenmikroskopie als auch den Studien von *CREPALDI* et al.^[20] übereinstimmt.

Da die TiO₂-Dünnschichtfilme zum Zwecke der Untersuchung ihrer photokatalytischen Aktivität hergestellt wurden, haben ihre optischen Eigenschaften eine tragende Rolle. Zu deren Bewertung, im speziellen ihre Transparenz und die Bandkantenenergien des TiO₂, wurden mittels UV/vis-Spektroskopie Transmissionsspektren, wie in Abbildung 4-4 dargestellt, für P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme auf Glas-Substrat aufgenommen.

Beide TiO₂-Matrizes weisen mit 80 bis 100 % eine hohe Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichtes von 400 bis 800 nm auf. Das wellenartige Profil in diesem Bereich, besonders stark ausgeprägt bei F127/TiO₂-Filmen, wird durch Interferenz-Randeffekte

des eingestrahltten Lichtes mit der dünnen TiO_2 -Schicht erzeugt und ist eine typische Eigenschaft bei Dünnschichtfilmen, die stark von der Schichtdicke abhängt^[34]. Da sie keinen wesentlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Materials ausüben, können sie vernachlässigt werden. Wesentlich bedeutender ist das Transmissionsverhalten des TiO_2 -Films im Bereich unterhalb von 400 nm. Bei beiden betrachteten Systemen ist sehr deutlich ein steiler Abfall der Transmission bis hin zu 0 % erkennbar, was wiederum einer vollständigen Absorption des Lichtes in diesem Wellenlängenbereich entspricht. Zurückzuführen ist dies auf die Bandkante des halbleitenden Materials TiO_2 , deren Energie kleiner oder gleich dem Energiebetrag des eingestrahltten Lichtes ist und so zu einer Absorption führt. Diese Absorption wird auch für die Photokatalyse ausgenutzt und wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.3 beschrieben. Vergleichend zum P123/ TiO_2 -Film ist die Absorption von Licht bei F127/ TiO_2 -Filmen leicht in Richtung kleinerer Wellenlänge verschoben, was auf eine größere Bandlücke schließen lässt.

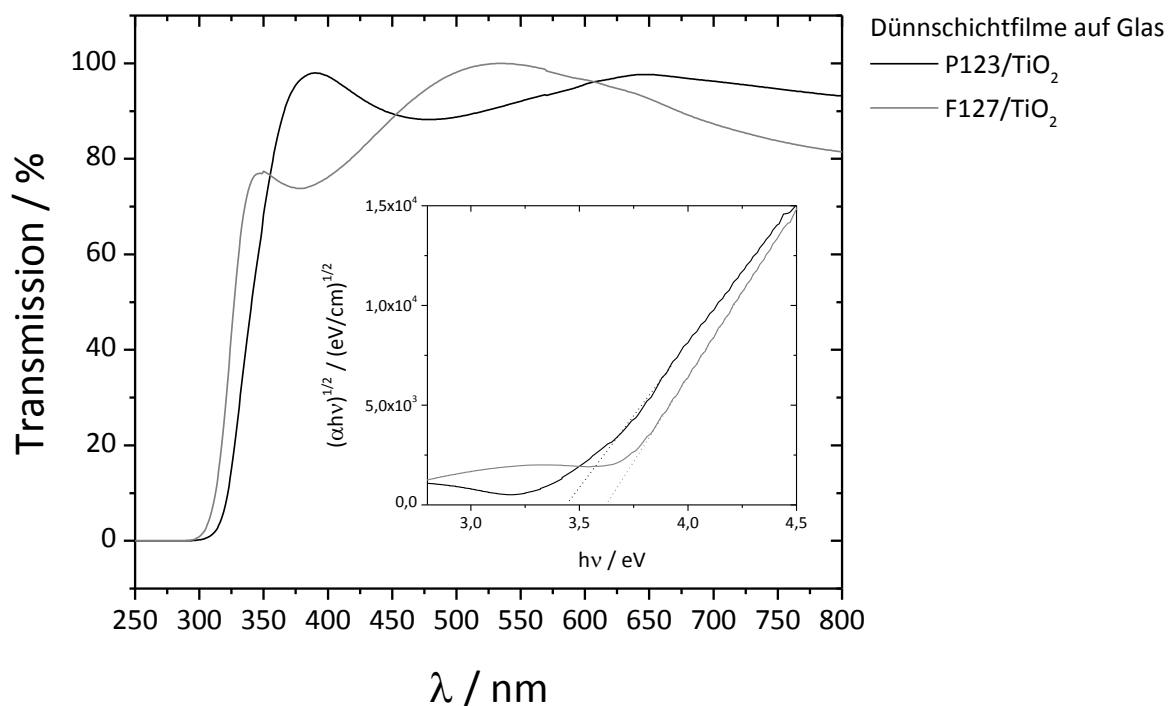


Abbildung 4-4: Transmissionspektren der P123/ TiO_2 - und F127/ TiO_2 -Dünnschichtfilme mit Inset:

tauc plots zur Ermittlung der Bandkantenenergie des TiO_2

(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Genauere Aussagen über die Bandkantenenergie sind sogenannten *tauc plots* zu entnehmen^[144, 145]. Ein *tauc plot* ist eine grafische Darstellung, die zur Ermittlung von optischen Bandlücken verwendet wird und auf Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens des Materials von der Energie des Lichts basiert. Dazu wird sich die Abhängigkeit des Produktes aus der Photonenenergie $h\nu$ und dem Absorptionskoeffizienten α (ermittelt aus den Transmissionsspektren und Schichtdicke des Filmes $d_{Schicht}$) von der Photonenenergie $h\nu$ gemäß der Gleichung 4-1 zu Nutze gemacht.

$$\alpha \cdot h\nu \propto const(h\nu - E_g)^n \text{ mit } \alpha = \frac{-\ln I/I_0}{d_{Schicht}} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Aus dieser Gleichung kann nach dem Auftragen von $(\alpha h\nu)^{1/n}$ gegen $h\nu$ und Extrapolieren der Steigung die Bandkantenenergie E_g aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt werden. Für indirekte Halbleiter wie TiO_2 ist der Exponent $n = 2$. Die ermittelten Werte für die Bandkantenenergie E_g und das dazugehörige Absorptionsmaxima der hier synthetisierten TiO_2 -Filme auf Glas-Substrat sind in Tabelle 4-2 aufbereitet.

Tabelle 4-2: Übersicht der Bandkantenenergien und Absorptionsmaxima für P123/ TiO_2 - und F127/ TiO_2 -Dünnschichtfilme auf Glas-Substrat

Betrachtete Größe	P123/ TiO_2 auf Glas	F127/ TiO_2 auf Glas
Bandkantenenergie E_g in eV	3,48	3,61
Absorptionsmaxima in nm	357	344

Wie bereits aus dem *tauc plot* ersichtlich, besitzen Filme des System F127/ TiO_2 mit $E_g = 3,61$ eV eine um 0,13 eV größere Bandkantenlücke als P123/ TiO_2 -Filme als auch Angaben für Anatas aus der Literatur, die im Bereich von 3,2 eV liegen^[5]. Die geringen Abweichungen von Literaturwerten als auch untereinander resultieren vermutlich eher aus dem Vorliegen des poröse Dünnschichtsystem als aus dem so genannten Quantum-Size-Effekt, wie er häufig bei Anatas-Nanopartikel auftritt^[146]. Dabei spielt die Größe der TiO_2 -Kristallite die entscheidende Rolle. Je kleiner Kristallite werden, desto mehr werden

die Elektronen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt und Korngrenzeneffekte dominieren. So steigt mit sinkenden Kristallitgrößen das Energieniveau des Leitungsbandes bzw. das Niveau des kleinsten nicht besetzten Zustands und eine Anregung der Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband wird erschwert. Dieser Effekt tritt jedoch eher bei Kristallgrößen kleiner 4-5 nm auf.

Aussagen über die kristalline Struktur und die Kristallitgrößen lassen sich im Allgemeinen über die Röntgendiffraktometrie treffen. Abbildung 4-5 zeigt die Röntgen-Weitwinkel-Diffraktogramme der hier untersuchten P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas-Substrat. Sie zeigen einen sehr hohen Anteil an Untergrundstrahlung in Form eines starken Rauschens, verursacht durch das amorphe Glas als Substrat, welches aufgrund der geringen Schichtdicken der TiO₂-Filme einen starken Einfluss darauf hat. Dennoch deutlich sichtbar sind hervortretende Reflexe, die eindeutig denen der TiO₂-Modifikation Anatas zugeordnet werden können^[5, 19]. Besonders deutlich ist dies bei Betrachtung des (101)-Reflex des Anatas bei 25,6° 2θ zu erkennen. Der dominanteste Reflex des Rutils bei 27,5° 2θ ist nicht in den gemessenen Diffraktogrammen identifizierbar, so dass nachweislich in beiden Arten von Dünnschichtfilmen nur Anatas als kristalline Phase vorliegt. Die Bestimmung der Kristallitgrößen aus Röntgen-Diffraktogrammen erfolgt über Anwendung der Scherrer-Gleichung unter Berücksichtigung der Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe. Das Verfahren lässt sich in diesem Fall aufgrund der stark verrauschten Diffraktogramme nicht anwenden und würde nur zu fehlerhaften Werten führen. Ebenso schwierig gestaltet sich die Beurteilung des Anteils der kristallinen Phase im TiO₂-Dünnschichtfilm, die jedoch entscheidend für die spätere Bewertung der Resultate in der Photokatalyse ist.

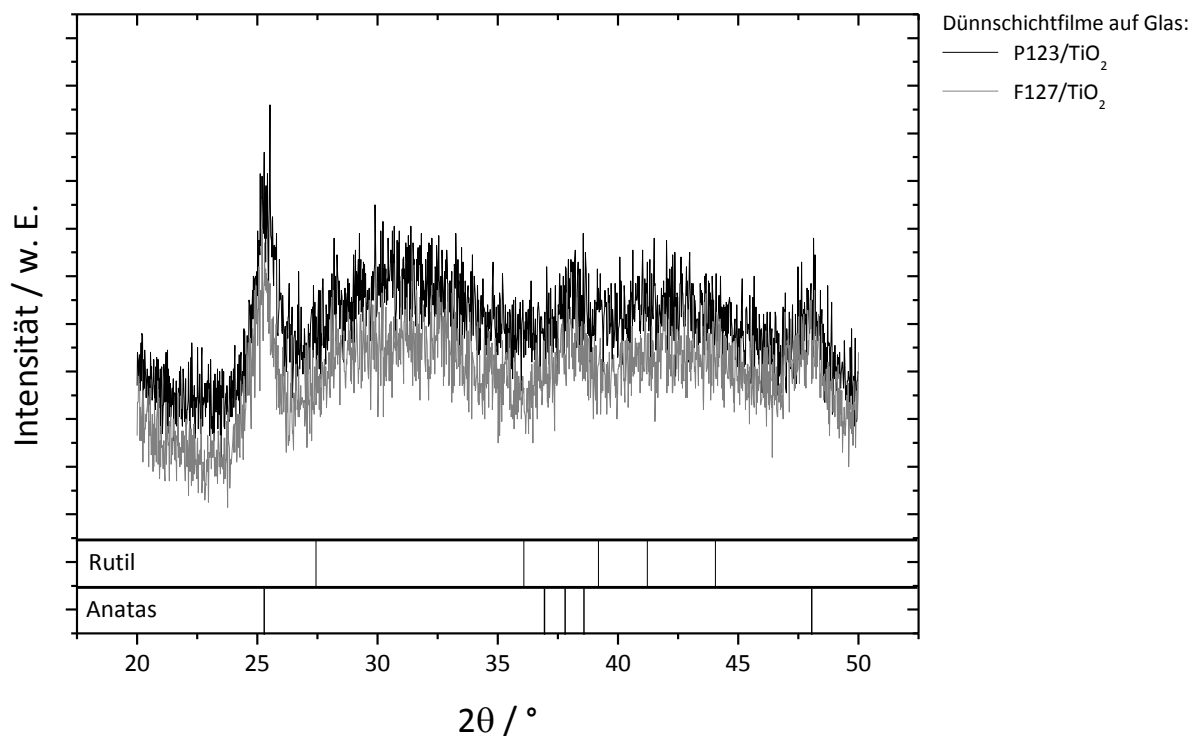


Abbildung 4-5: Röntgendiffraktogramme der P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme auf Glas-Substrat und Vergleichsreflexe der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Einzelne Kristallite und deren Größe in der möglichen amorphen Matrix lassen sich demnach einzig über Transmissionselektronenmikroskopie identifizieren. Diese Methode ist jedoch auch nicht geeignet, belastbare Aussagen über eine durchschnittliche Kristallitgröße zu treffen, da nur ein sehr kleiner Bereich einer Probe (μm -Bereich) untersucht wird. Für beide untersuchten Dünnschichtfilme konnten mittels TEM Anatas-Kristallite im Bereich von etwa 2 bis ungefähr 10 nm eingebettet in einer amorphen TiO₂-Struktur anhand der charakteristischen Netzebenenabstände des Anatas ($d_{101} = 0,35 \text{ nm}$, $d_{004} = 0,23 \text{ nm}$)^[147] identifiziert werden, wie Abbildung 4-6 beispielhaft zeigt.

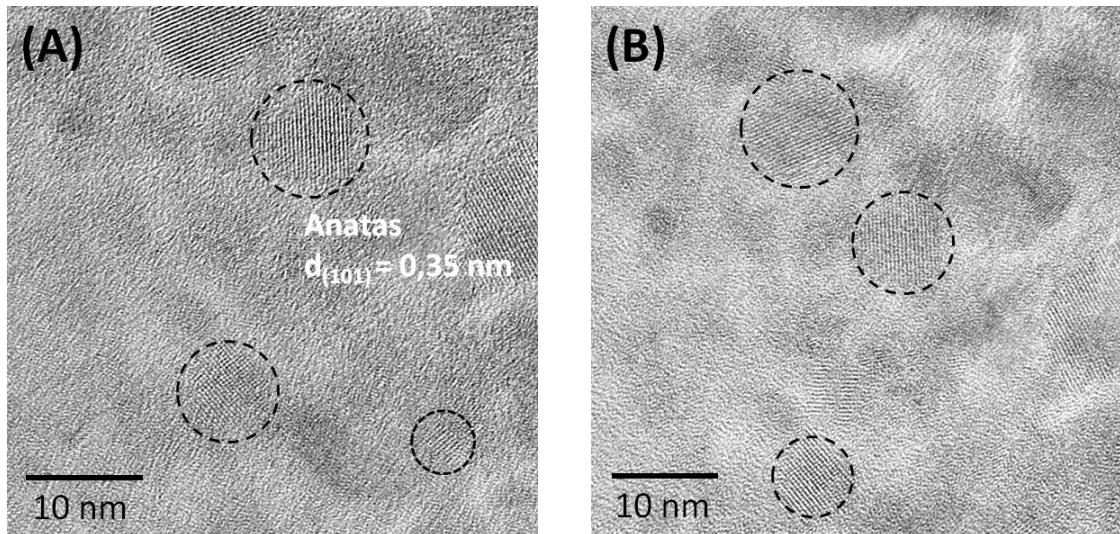


Abbildung 4-6: HRTEM-Querschnittsaufnahmen der P123/TiO₂- (A) und F127/TiO₂-Filme (B) auf Glassubstrat; Die Kreismarkierungen kennzeichnen beispielhaft ausgewählte Anatas-Nanopartikel

Es lässt sich abschließend keine Aussage anhand vorhandener Daten und Untersuchungen treffen, ob die geringe Abweichung der Bandkantenenergie auf die Größe der Kristallite oder die poröse Struktur in beiden betrachteten Dünnschichtfilmen zurückzuführen ist.

4.1.2 Einfluss des Substrates auf die Porenstruktur

Neben den im vorherigen Abschnitt diskutierten Dünnschichtfilmen auf Glas wurden zusätzlich Untersuchungen mit anderen Substraten durchgeführt. Hintergrund ist die Verwendung der Filme in der elektrochemischen Abscheidung, bei der ein leitfähiges Substrat notwendig ist. Entsprechende Untersuchungsreihen zur Porosität und den optischen Eigenschaften wurden an P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filmen auf ITO- und FTO-Substrat durchgeführt.

Als Erstes folgt ein näherer Blick auf die Dünnschichtfilme hergestellt durch Verwendung von Pluronic® P 123. Dazu sind entsprechend den verwendeten Substraten Glas, ITO und FTO in Abbildung 4-7 die Resultate aus der Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie gegenüber gestellt. Bei Betrachtung der Oberflächen der

drei zu vergleichenden P123/TiO₂-Filme bei moderaten Vergrößerungen ((A), (C) und (E)) sind kaum Unterschiede in der Porenstruktur erkennbar. Alle drei Filme weisen unabhängig von ihrem Substrat eine weit über den µm-Bereich hinausreichende sehr gute homogene Oberfläche und völlige Rissfreiheit auf. Erst bei Betrachtung der drei verschiedenen Proben im Hochauflösungsbereich der Rasterelektronenmikroskopie sind deutliche Unterschiede in der mesoporösen Struktur sichtbar, wie in Abbildung 4-7 (B), (D) und (F) dargestellt. Während der P123/TiO₂-Film auf Glas, wie bereits im vorherigen Abschnitt schon eingehend beschrieben, eine sehr grobe, unstrukturierte poröse Oberfläche besitzt, sind im Vergleich dazu bei den P123/TiO₂-Filmen auf FTO und ITO völlig andere Oberflächenstrukturen zu finden. FTO als Substrat bewirkt die Ausbildung einer porösen Oberfläche, in der fein verteilt kanalartig, gewundene Strukturen des TiO₂ deutlich neben den Poren vorliegen. Die Oberfläche erscheint in ihrer Morphologie regelmäßiger und glatter als die der Filme auf Glas. Die Beschichtung von ITO als Substrat mit P123/TiO₂-Filmen führt zu Bildung einer regelmäßig porösen Oberfläche, der worm-like Mesostruktur, ähnlich der des P127/TiO₂-Filmes auf Glas beschrieben in Abschnitt 4.1.1. Die Oberfläche ist sehr eben und weist eine regelmäßige Verteilung von Poren nahezu identischer Größe auf. Eine exakte Symmetrie in der Struktur ist nicht deutlich genug um von einer kubischen Mesostruktur auszugehen. In allen drei Fällen lassen sich anhand der Aufnahmen Poren mit Durchmesser im Bereich von 10 nm und kleiner abschätzen.

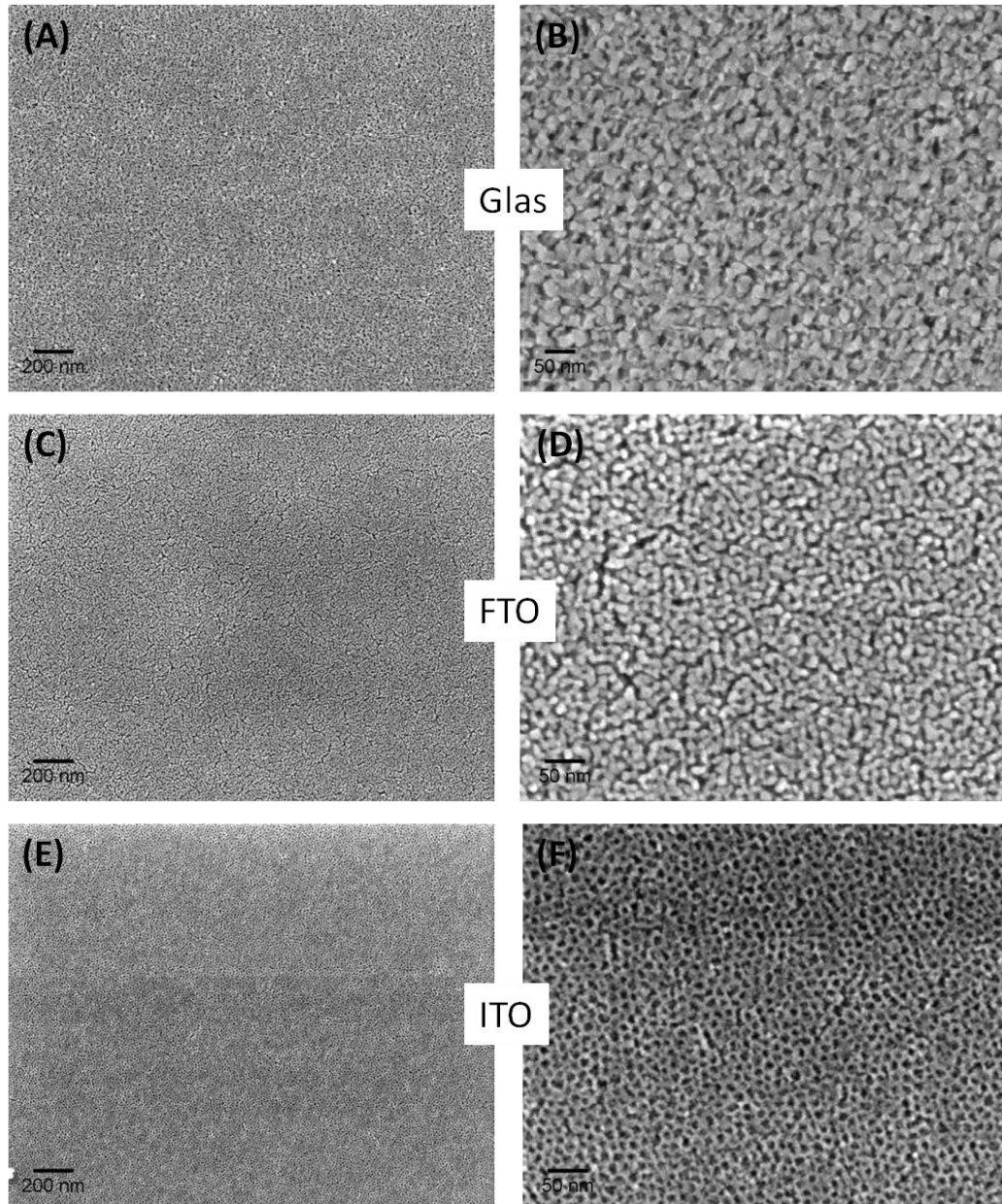


Abbildung 4-7: REM-Aufnahmen der Oberfläche der mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf:

(A) und (B) Glas; (C) und (D) FTO, (E) und (F) ITO

(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Beobachtungen dieser Art an mesoporösen Dünnschichtfilmen, dass je nach Substrat individuelle Porenstrukturen resultieren, wurde bisher nur sehr wenig untersucht. Die bisher detailliertesten Studien wurden von *SOKOLOV* und *ORTEL* et al.^[35, 36] am System mesoporöse TiO₂-Filme auf Stahlsubstrat durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss des Rauigkeitsfaktors der Stahlsubstrate auf die mesoporöse Struktur der Dünnschichtfilme

untersucht. Anhand verschiedener Rauigkeiten der Stahloberfläche, die durch Erodieren, Anschleifen oder Polieren erzeugt wurden, konnte nachgewiesen werden, dass sich mit steigender Rauheit die mesoporöse Struktur von kubisch über „worm-like“ bis hin zu völligem Verlust des geordneten Charakters verändert. Diese Untersuchungen lassen sich jedoch nur schwer mit den hier verwendeten Substraten vergleichen, da sich deren Rauigkeitsfaktoren noch weit unter denen der Stähle befinden, die zu einer Änderung in der mesoporösen Ordnung führen könnten. Glas als auch ITO-Substrat besitzen eine sehr ebene Oberfläche, wohingegen FTO leichte Unebenheiten mit Höhenunterschieden bis ca. 50 nm aufweist. Bei den untersuchten Stahloberflächen wurden wesentlich gröber strukturierte Stahloberflächen getestet. Jüngste Untersuchungen von *UCHIDA* et al.^[34] zeigten, dass die Ausbildung von geordnet mesoporösen Strukturen mit dem Templat Pluronic® P 123 bei Anwendung des *Spin-Coating* Verfahrens auch von den Oberflächeneigenschaften des Substrates abhängen kann. Sie erzeugten durch das zusätzliche Aufbringen einer hydrophilen TiO₂-Schicht auf das Substrat sehr exakt geordnete mesoporöse TiO₂-Mesostrukturen, wohingegen auf ITO-beschichtetem Glas, wie auch im Fall dieser Arbeit verwendet, nur eine poröse Struktur erzeugt werden konnte. Dieser Effekt wurde über die unterschiedlichen Oberflächenenergien der beiden Substrate erklärt. Diese ist für ITO sehr hoch, so dass eine gute Benetzung der Oberfläche des Substrates durch Mizellen, notwendig zur Ausbildung des geordnet mesoporösen Systems, nicht möglich ist. Das zusätzliche Aufbringen einer dünnen nicht porösen TiO₂-Schicht verringert die Oberflächenenergie und führt zu einer Verbesserung der Wechselwirkungen Mizelle/Substrat während des Beschichtungsprozesses. Die Oberflächenhydrophilie als Ursache der unterschiedlichen Einflüsse der Substrate konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Einerseits führten die Beschichtungsversuche von P123/TiO₂-Filmen auf ITO zu den besten Resultaten, andererseits konnten durch zusätzliche Kontaktwinkelmessungen als auch zusätzliche Oberflächenbehandlungen (zur Erhöhung der Hydrophilie bis zu < 5°) keine Veränderungen hinsichtlich des Ordnungsgrades der mesoporösen Struktur festgestellt werden. Vermutlich trägt die Art bzw. Beschaffenheit des Materials, welches direkt als Substrat in Kontakt zu den Mizellen im Sol/Gel steht, den entscheidenden Beitrag zur Ausbildung der Mesostruktur bei. Im Fall der Untersuchungen von *UCHIDA* et al.^[34] ist

möglicherweise eher das TiO_2 in der Zwischenschicht als die Hydrophilie die eigentliche Einflussgröße auf die Morphologie der Porenstruktur. Möglicherweise gibt der kristalline Aufbau des Substrates eine Vorzugsrichtung für die Mizellen und das Formen und Anordnen der Mesophasen vor. Diese These ließ sich jedoch in Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig klären.

Die mit Hilfe der Profilometrie ermittelten mittleren Schichtdicken der P123/ TiO_2 -Filme in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat sind Tabelle 4-3 dargestellt. Im Fall des Glases mit 285 nm Schichtdicke und des ITO als Substrate mit 275 nm kann die Abweichung der Schichtdicken von etwa 10 nm vernachlässigt werden. Beide Ausgangssubstrate weisen eine sehr glatte Oberfläche ohne markante Höhenunterschiede auf. Auch im Fall des FTO ist die mittlere Schichtdicke des P123/ TiO_2 - Film von ungefähr 270 nm leicht geringer als bei den anderen beiden Substraten, obwohl das FTO-Substrat selbst eine sehr grobe Oberfläche besitzt, die markante Höhenunterschiede bis zu 50 nm aufweisen kann. Zurückführen lässt sich dieses Phänomen auf den Herstellungsprozess des FTO, bei dem großtechnisch die leitfähige FTO-Schicht auf Glas aufgedampft wird und so die Herstellung einer sehr ebenen Oberfläche nicht gewährleistet werden kann.

Die Charakterisierung der P123/ TiO_2 -Filme auf den unterschiedlichen Substraten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie, siehe Abbildung 4-8, bestätigt die bereits getroffenen Annahmen zum Ordnungsgrad der porösen Struktur. Die Filme auf Glas (A) und FTO (B) weisen eine sehr unregelmäßige Porenstruktur auf. Die Querschnittsaufnahme des Filmes auf FTO bestätigt ebenso den Eindruck, dass das TiO_2 vom Substrat hinauf zur Oberfläche in kanalartig gewundener Form vorliegt. Die Höhenunterschiede im FTO-Substrat, wie bereits beschrieben, sind anhand der Querschnittsaufnahme auch erkennbar. Das Porensystem des P123/ TiO_2 -Filmes auf ITO zeigt eine regelmäßig ausgebildete Mesoporosität mit Poren kleiner 10 nm und TiO_2 -Wänden mit Durchmesser im Bereich unter 5 nm. Die Ordnung der Poren entspricht ähnlich dem F127/ TiO_2 -Film auf Glas einer worm-like Mesostruktur^[38]. Die bisherige Charakterisierung des P123/ TiO_2 -Films auf ITO stimmt sehr gut mit den Resultaten von ALBERIUS et al.^[19] überein, die in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit auch kubisch verzerrte Strukturen darstellen konnten, die der hier synthetisierten Porenstruktur

ähneln. Dabei beschränkten sich deren Untersuchungen jedoch ausschließlich auf Filme mit Glas-Substrat.

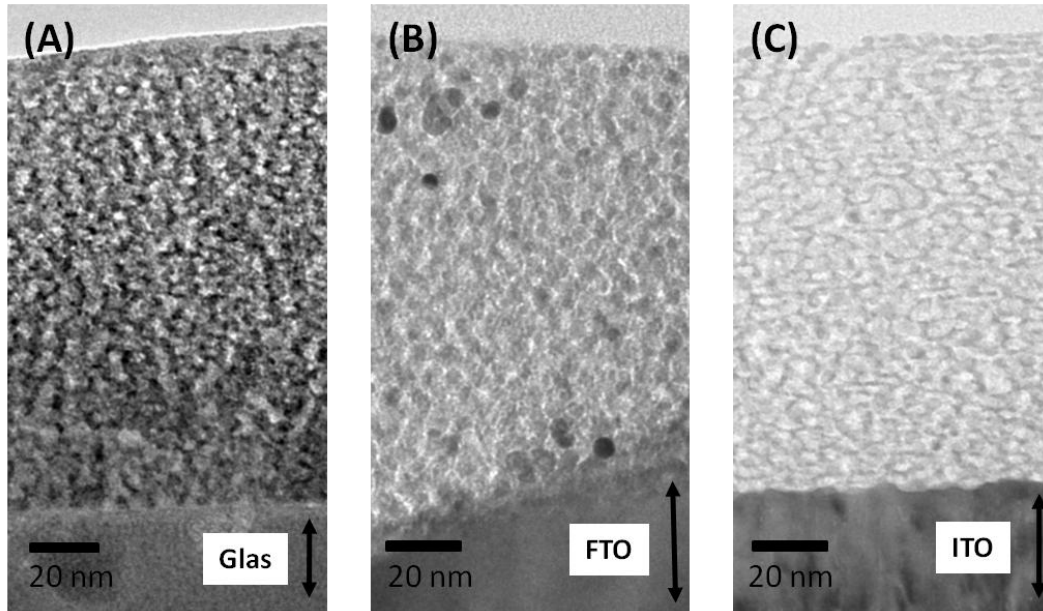


Abbildung 4-8: HRTEM-Querschnittsaufnahmen der P123/TiO₂ Filme auf:

(A) Glas, (B) FTO) und (C) ITO

(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Details zur Porosität der Filme, wie beispielsweise spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen als auch mittlere Porendurchmesser wurden anhand von Kr-Sorptionsmessungen ermittelt. Die gemessenen Sorptionsisothermen für die P123/TiO₂-Filme auf unterschiedlichen Substraten sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Sehr eindeutig ist der Trend des abnehmenden Porenvolumens von Glas über ITO zu FTO zu erkennen. Die daraus ermittelten oberflächenspezifischen Daten sind vergleichend in Tabelle 4-3 gegenübergestellt. Während das spezifische Porenvolumen für P123/TiO₂-Filme auf Glas noch bei $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ liegt, ist für die Probe auf ITO Substrat nur eine leichte Abnahme zu $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ erkennbar. Im Vergleich zu diesen beiden Proben sinkt das spezifische Porenvolumen der Probe mit FTO als Substrat um mehr als die Hälfte auf etwa $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Allen drei Proben ist gemein, dass das Schließen der Isotherme im Bereich von $p/p_0 \sim 1$ nicht vollständig ist, so dass die Existenz von größeren Poren nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, die sich aber weder in der Raster- noch

Transmissionselektronenmikroskopie bestätigte. Die drei Sorptions-Isothermen entsprechen einer Typ IV-Isotherme - klassisch für mesoporöse Materialien. Die Lage der Hysterese-Schleifen ist bei den drei Proben sehr ähnlich im Bereich von etwa $p/p_0 \sim 0,4$ bis 1,0. Die Anstiege der Kr-Sorptionsisotherme nimmt vom Glas über FTO zum ITO leicht ab, was vermutlich durch eine geringfügige Vergrößerung der Porenverteilung verursacht wird.

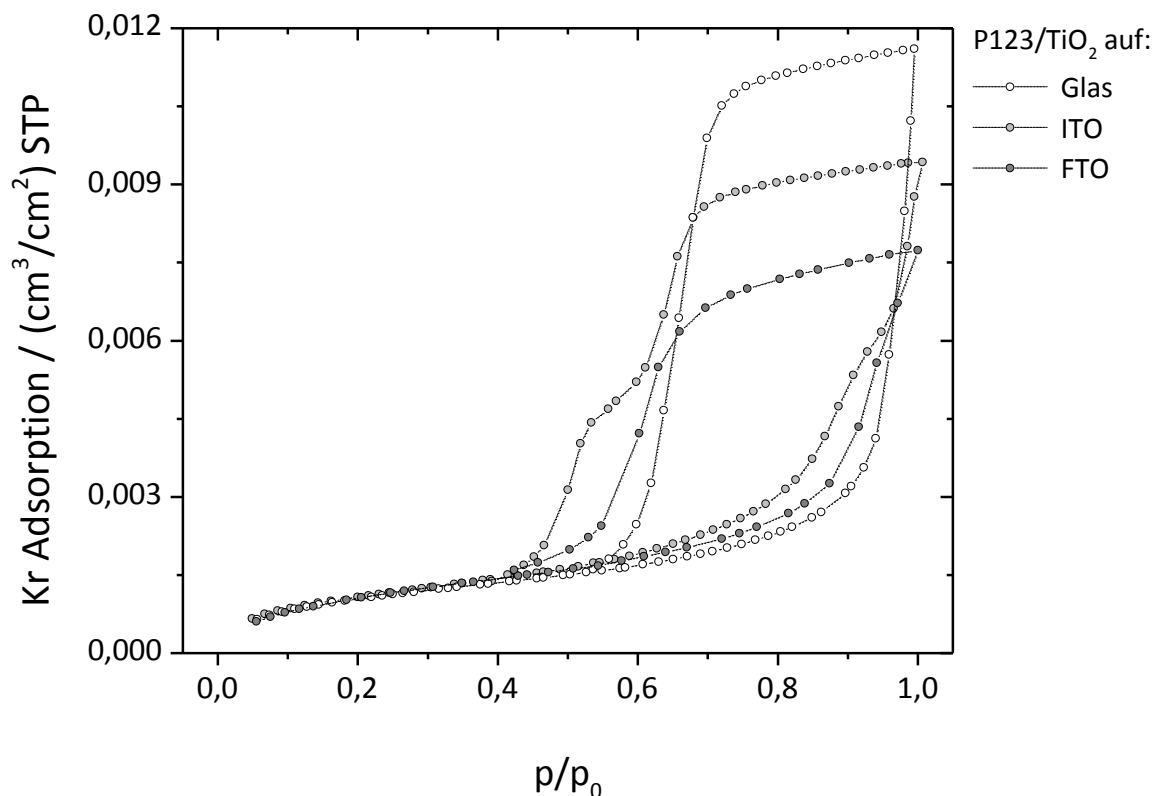


Abbildung 4-9: Kr-Sorptionsmessungen an P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf Glas, FTO und ITO
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Sehr signifikant ist die veränderte Form der Hysterese-Schleife der Sorptions-Isotherme für P123/TiO₂-Filme auf ITO. Die Ad- als auch Desorption findet hier in zwei Stufen statt. Dies deutet auf ein Porensystem hin, das zwei dominante Porengrößen besitzt. Zu Beginn der Adsorption erfolgt die Ausbildung einer Monolage des adsorbierten Gases im gesamten porösen Material. Anschließend findet ab etwa $p/p_0 \sim 0,7$ bis $\sim 0,9$ die Bildung von Multiadsorptionsschichten in den Poren statt, bei denen zuerst jene mit kleinerem Durchmesser gefüllt werden und sich in Form der ersten Stufe in der Hysterese widerspiegelt. Dann folgt in einer zweiten Stufe auch die Füllung der größeren Poren.

Ein analoges Verhalten, nur sehr viel deutlicher, zeigt sich bei der Desorption. Durch die Kapillarkondensation verzögert sich die Desorption des Kr, was letztendlich zur Ausbildung der Hysterese führt. Erst leeren sich die Poren größeren Durchmessers, sichtbar an der ersten Stufe in der Desorptions-Isotherme ($p/p_0 \sim 0,75$ bis $0,62$) und erst dann folgt verzögert die weitere Desorption des Kr in den kleineren Poren, verdeutlicht durch die zweite Stufe in der Desorptionsisotherme.

Tabelle 4-3: Oberflächenspezifische Daten ermittelt aus Kr-Sorptionsmessungen (Abbildung 4-9 und Abbildung 4-13) für P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme auf Glas, FTO und ITO

Dünnschicht- film	Substrat	Schichtdicke in nm	S_{spez} in cm ² /cm ²	V_{spez} in cm ³ /cm ²	D_{mittl} in nm
P123/TiO ₂	Glas	285	51	$1,5 \cdot 10^{-5}$	10
	FTO	270	55	$0,6 \cdot 10^{-5}$	7
	ITO	275	69	$1,4 \cdot 10^{-5}$	7 / 9
F127/TiO ₂	Glas	180	33	$0,5 \cdot 10^{-5}$	8
	FTO	155	12	$0,3 \cdot 10^{-5}$	8
	ITO	175	21	$0,4 \cdot 10^{-5}$	9

Die spezifischen Oberflächen für die P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas und FTO sind mit 51 und $55 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ sehr ähnlich, was gut mit den beiden unstrukturiert aussehenden porösen Oberflächen übereinstimmt, die mittels Elektronenmikroskopie nachgewiesen werden konnten. P123/TiO₂-Filme auf ITO besitzen mit ungefähr $69 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ eine größere spezifische Oberfläche, die sich sehr gut mit den vorherigen Resultaten des Vorliegens einer geordneten Porenstruktur mit zwei dominanten Porengrößen deckt. Die mittleren Porendurchmesser, die anhand der Sorptionsmessungen abgeschätzt werden können, liegen für die Filme auf FTO mit 7 nm und ITO mit etwa 7 und 9 nm etwas kleiner als die der Filme mit Glas. Für P123/TiO₂-Filme auf ITO lässt sich dieser mittlere Porendurchmesser sehr gut anhand der Eindrücke aus der Transmissionselektronenmikroskopie ($< 10 \text{ nm}$) bestätigen.

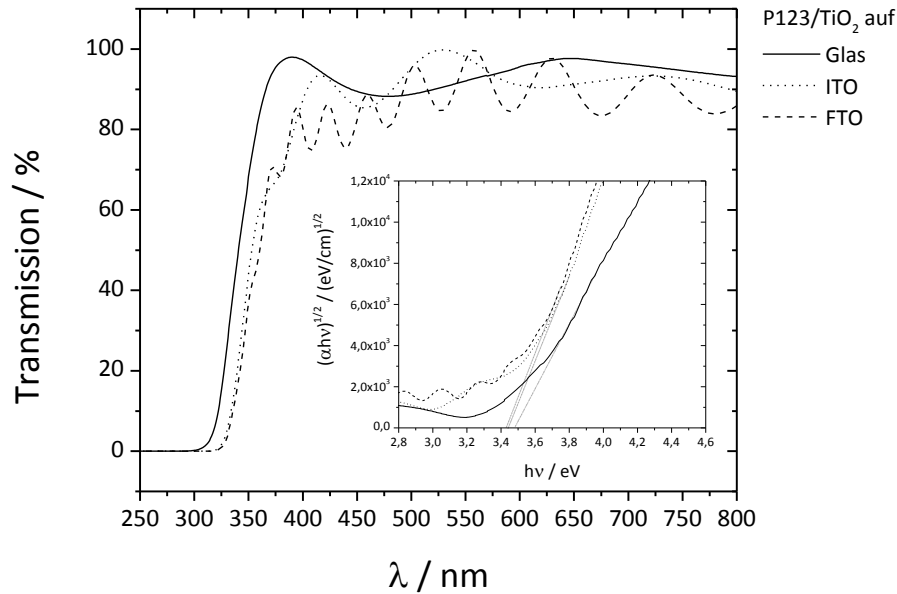


Abbildung 4-10: Transmissionspektren der P123/TiO₂-Filme auf Glas, FTO und ITO mit Inset: *tauc plots* zur Ermittlung der Bandkantenenergie des TiO₂ (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Die unterschiedlichen mesoporösen Strukturen der drei untersuchten P123/TiO₂-Filme zeigen auch hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften kleine Abweichungen. Im Gegensatz zu den P123/TiO₂-Filmen auf Glas absorbieren die entsprechenden Filme auf ITO und FTO UV-Lichtbereich auch Licht in dem etwas höheren Wellenlängenbereich. Die über die *tauc plots* ermittelten Bandkantenenergien und dazugehörigen Absorptionsmaxima sind in Tabelle 4-4 gegenübergestellt. Die Bandlücken des Anatas weichen um bis zu 0,05 eV von 3,48 eV für Glas zu 3,43 eV für ITO als Substrat ab und weichen um bis zu 0,2 eV von der aus der Literatur bekannten Bandkantenenergie des Anatas als Bulkmaterial ab^[5], sind aber typische Werte, wie sie für TiO₂-Dünnschichtfilme zu finden sind^[23]. Die Abweichung vom Bulkmaterial resultiert auch hier aus dem Einfluss der porösen Struktur, der bereits in Abschnitt 4.1.1 näher erläutert wurde. Da die Differenz untereinander sehr gering und aus diesem Grund ähnlich große Anatas-Nanopartikel vorliegen sollten, sind hinsichtlich der photokatalytischen Eigenschaften, zumindest aus Sicht der optischen Eigenschaften, keine grundlegenden Unterschiede zu erwarten. Diese würden dann hauptsächlich von der unterschiedlich zugänglichen mesoporösen Struktur herrühren. Im Bereich des sichtbaren Lichts zeigen alle drei Dünnschichtfilme eine sehr gute hohe Transmission zwischen 80 und 100 %.

Neben den Interferenz-Randeffekten der dünnen Filme, die sich durch ein leichtes Wellenprofil im Wellenbereich von 400 bis 800 nm äußern, sind bei den Proben auf ITO und FTO wesentlich ausgeprägtere Interferenzeffekte in Form gestauchter Wellenprofile während der Transmission sichtbar. Diese resultieren aus den zusätzlichen Wechselwirkungen des Lichtes mit den dünnen Schichten des ITO und des FTO auf dem Trägerglas. Da diese ebenso einen vernachlässigbaren Effekt auf die Lage der optischen Bandkante der Anatas-Modifikation haben, wird dieses Phänomen nicht näher analysiert.

Tabelle 4-4: Übersicht der Bandkantenenergien und Absorptionsmaxima für P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme auf Glas, ITO und FTO

Dünnschichtfilm	Bandkantenenergien / Absorptionsmaxima					
	auf Glas		auf ITO		auf FTO	
	in eV	in nm	in eV	in nm	in eV	in nm
P123/TiO ₂	3,48	357	3,44	361	3,43	362
F127/TiO ₂	3,61	344	3,60	345	3,51	354

Die Experimente und Untersuchungen, die zum Einfluss des Substrates auf die mesoporöse Struktur der P123/TiO₂-Filme anhand der Beispiele Glas, FTO und ITO durchgeführt wurden, sind analog für das Dünnschichtfilmsystem F127/TiO₂ betrachtet worden. Dazu finden sich vergleichend in Abbildung 4-11 die Ergebnisse aus der Charakterisierung der F127/TiO₂-Filme auf Glas, FTO und ITO mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die Aufnahmen (A), (C) und (E) zeigen in allen drei Fällen sehr homogene, glatte und absolut rissfreie Filmoberflächen. Die lokal sehr deutlich hellen bzw. dunklen Bereiche beim F127/TiO₂-Film auf FTO (C) entstehen durch die unterschiedlichen Höhenunterschiede an den jeweiligen Stellen, die durch das markante Höhenprofil des FTO zustande kommen. Diese Bereiche liegen um bis zu 50 nm höher, entsprechend den sehr hellen Bereichen, oder um bis zu 50 nm tiefer als andere Bereiche, entsprechend den dunkleren Regionen. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 eingehend beschrieben und diskutiert, weisen die Dünnschichtfilme beschichtet auf Glas-Substrat eine worm-like Mesostruktur (Abbildung 4-11 (B)) mit Poren im

Größenbereich von 8 bis 10 nm. Die Wandstärken befinden sich in der ähnlichen Größenordnung wie die Porendurchmesser im Bereich von 8 nm. Damit unterscheiden sie sich sehr deutlich zu der worm-like Mesostruktur der P123/TiO₂-Filme, wie sie auf ITO nachgewiesen wurde. Diese Filme besitzen zwar ähnliche Porengrößen, haben jedoch geringere Wandstärken bis maximal 5 nm. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Verwendung eines Blockkopolymers mit längeren hydrophilen Ketten eine größere Stabilisierung des mesoporösen Systems durch dickere Wände initiiert.

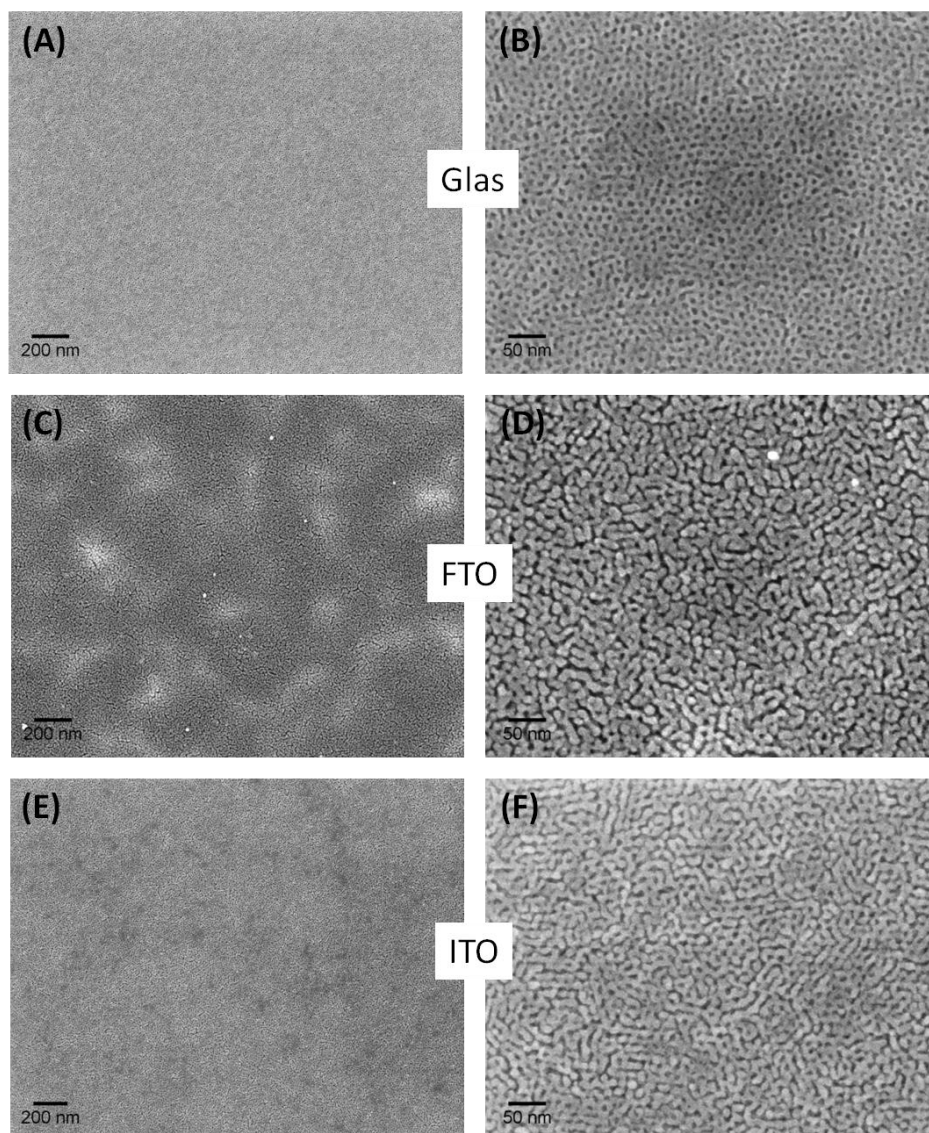


Abbildung 4-11: REM-Aufnahmen der Oberfläche der mesoporösen F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf:

(A) und (B) Glas; (C) und (D) FTO, (E) und (F) ITO

(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Die F127/TiO₂-Filme auf FTO zeigen eine deutliche poröse Struktur die keine geordnete mesoporöse Oberfläche aufweist, ähnlich zu P123/TiO₂-Film, nur dass auch in diesem Fall die einzelnen TiO₂-Strukturen dicker erscheinen. Vereinzelt lassen sich Domänen erkennen, in denen längliche Poren parallel zum Substrat existieren, was von dem Aussehen einer lamellaren Schichtbildung senkrecht zum Substrat ähnelt. Die Poren in der Struktur unterliegen einer größeren Porenverteilung im Bereich von 5 bis zu 10 nm, verursacht durch die ungeordnete mesoporöse Struktur. Die Filme, synthetisiert auf ITO ähneln im Aussehen der Oberfläche denen auf Glas-Substrat: eine glatte Oberfläche mit erkennbaren Domänen, die jeweils leicht unterschiedliche Anordnung der Poren aufweisen. Hier lassen sich neben Bereichen mit der typischen worm-like Mesostruktur ebenso Domänen erkennen, die die bereits erwähnte Schichtstruktur senkrecht zum Substrat zeigen. Die Porenverteilung erscheint der Aufnahme zufolge in einem engen Bereich mit Größen um die 8 nm. Es lassen sich im Gegensatz zur worm-like Mesostruktur des F127/TiO₂-Films auf Glas wesentlich dickere TiO₂-Wände mit Breiten über 10 nm erkennen.

Hochauflösende Aufnahmen der Transmissionselektronenmikroskopie von präparierten Querschnitten der F127/TiO₂-Filme auf Glas, FTO und ITO, wie in Abbildung 4-12 gezeigt, sind zum Teil kontrovers zu den Ergebnissen aus den Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie.

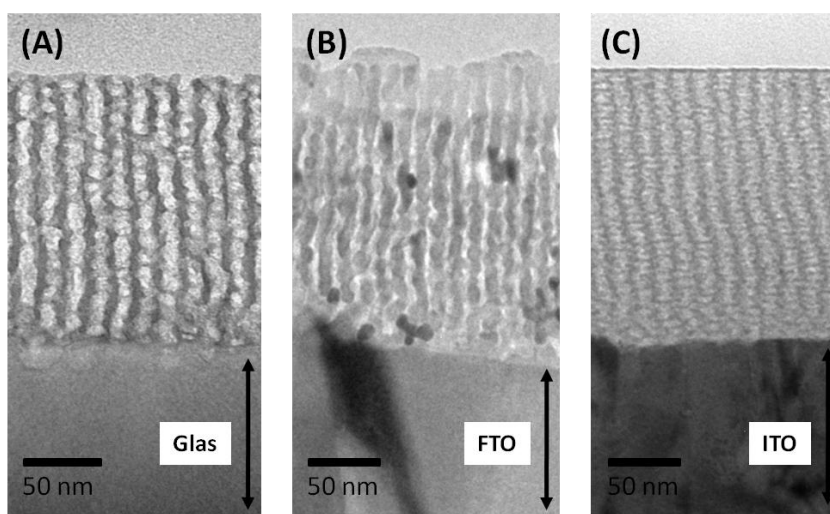


Abbildung 4-12: HRTEM-Querschnittsaufnahmen der F127/TiO₂ Filme auf:

(A) Glas, (B) FTO) und (C) ITO

(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Die Filme auf Glas und vor allem auf ITO zeigen eine Mischung aus einer leicht verzerrt kubisch und hexagonal (Kanäle senkrecht zum Substrat) geordneten Mesostruktur, wohingegen die Untersuchung der Oberfläche mittels REM eine worm-like Mesostruktur unterstellen ließ. Die Poren für beide betrachteten Filme liegen im Bereich von 10 nm, wie bereits anhand der Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen geschlussfolgert werden konnte. Während die Wanddicke beim Film auf Glas im Bereich von 5 bis 10 nm variiert, lassen sich bei F127/TiO₂-Filmen auf ITO homogene Wandstärken mit einer abgeschätzten Größe von etwa 8 bis 10 nm erkennen. Die Dünnschichtfilme auf FTO bestätigen das bereits vermutete Ergebnis, dass neben der kanalartigen Struktur senkrecht zum Substrat eine sehr schwer abzuschätzende Porenverteilung vorliegt. Die einzelnen TiO₂-Schichten variieren in ihrer Stärke von 5 bis zu 15 nm.

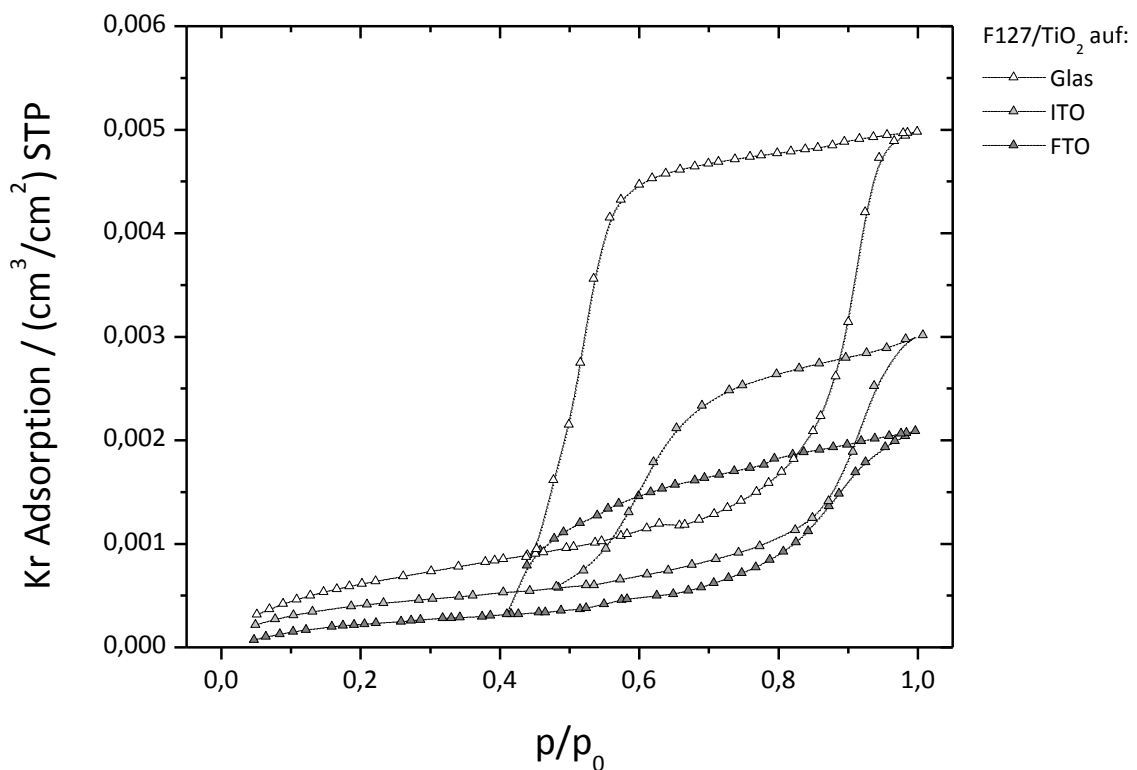


Abbildung 4-13: Kr-Sorptionsmessungen an F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf Glas, FTO und ITO
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Detaillierte Untersuchungen zur Porosität der verschiedenen F127/TiO₂-Filme wurden erneut mit Kr-Sorptionsmessungen durchgeführt, deren grafische Darstellung in Abbildung 4-13 gezeigt ist. Im Gegensatz zu den P123/TiO₂-Filmen sind sie durch das

vollständige Schließen der Sorptionsisotherme bei $p/p_0 \sim 1$ gekennzeichnet. Der Trend der Verschlechterung der Struktur von Glas und ITO hin zu FTO lässt sich auch hier sehr schön anhand der wesentlich kleineren Hysterese-Schleife erkennen. Die aus den Sorptionsmessungen ermittelten oberflächenspezifischen Daten sind vergleichend zu den P123/TiO₂-Filmen in Tabelle 4-3 aufgelistet. Alle drei untersuchten F127/TiO₂-Filme besitzen wesentlich geringere spezifische Oberflächen mit Bereich von 33 cm²/cm² für Glas über 21 cm²/cm² für ITO und 12 cm²/cm² für FTO als Substrat. Dieses Phänomen ist bereits eingehend im Abschnitt 4.1.1 diskutiert worden und beruht darauf, dass die keine Berücksichtigung der Schichtdicke der einzelnen Filme stattfindet. Diese sind, wie aus Tabelle 4-3 ersichtlich, im Mittel um über 100 nm dünner als die entsprechenden P123/TiO₂-Filmen, variieren aber nur wenig bei Vergleich untereinander mit den unterschiedlichen Substraten. Einzig der Film auf FTO zeigt eine größere Abweichung, die durch die sehr inhomogene Oberfläche bzw. das markante Höhenprofil der FTO-Schicht verursacht wird. Die spezifischen Porenvolumina der F127/TiO₂-Filme bewegen sich für alle drei Proben in einem ähnlichen Bereich von 0,3 bis 0,5 cm³/cm². Die mittleren Porendurchmesser, die sich anhand der Daten kalkulieren lassen, liegen für Glas und FTO bei 8 nm und bei ITO bei 9 nm. Bei Betrachtung der Breite und der Steigungen der Ad- und Desorptionshysterese bei $p/p_0 \sim 0,4$ bis $\sim 1,0$ im Fall des Dünnschichtfilmes auf FTO in Abbildung 4-13 muss jedoch von einer sehr weiten Porenverteilung ausgegangen werden.

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der verschiedenen F127/TiO₂-Filme zeigen auch in diesem Fall das typische Verhalten der halbleitenden Struktur TiO₂ Licht im UV-Bereich zu absorbieren. Die entsprechenden Transmissionsspektren sind in Abbildung 4-14 zum Vergleich dargestellt. Oberhalb der jeweiligen Bandkante weisen auch diese Filme eine Transmission von 80 bis 100 % auf. Die mittels des *tauc plot* abgeschätzten Bandkantenenergien und dazugehörigen Absorptionsmaxima sind im Vergleich zu den P123/TiO₂-Filmen in Tabelle 4-4 aufgelistet. Die F127/TiO₂-Filme untereinander zeigen mit fast 0,1 eV eine etwas größere Abweichung als die P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf unterschiedlichen Substraten. Beiden Filmsorten, P123/TiO₂ und F127/TiO₂, ist jedoch gemein, dass die Bandkantenenergien sich in analoger Weise abhängig vom Substrat verändern. Die größte Bandlücke wird in beiden Fällen mit Glas

als Substrat erhalten. Diese sinkt bei Verwendung von Substraten mit den leitfähigen Schichten ITO und FTO. Im Fall des FTO werden bei beiden Filmsorten die kleinsten Bandkantenenergien erhalten. Die Ursache dieses Effektes kann in diesen Fällen nur von den Materialeigenschaften abhängen, vermutlich dem kristallinen Charakter und damit verbunden der Oberflächenenergie des Substrates, welches einen unterschiedlichen Einfluss auf das TiO₂-Gerüst und deren Ordnungsgrad nimmt. Ein direkter Zusammenhang der unterschiedlichen Lagen der bandkanten mit dem Quanten-Size Effekt scheint aufgrund der Kristallitgrößen mit bis zu 10 bis 15 nm unwahrscheinlich.

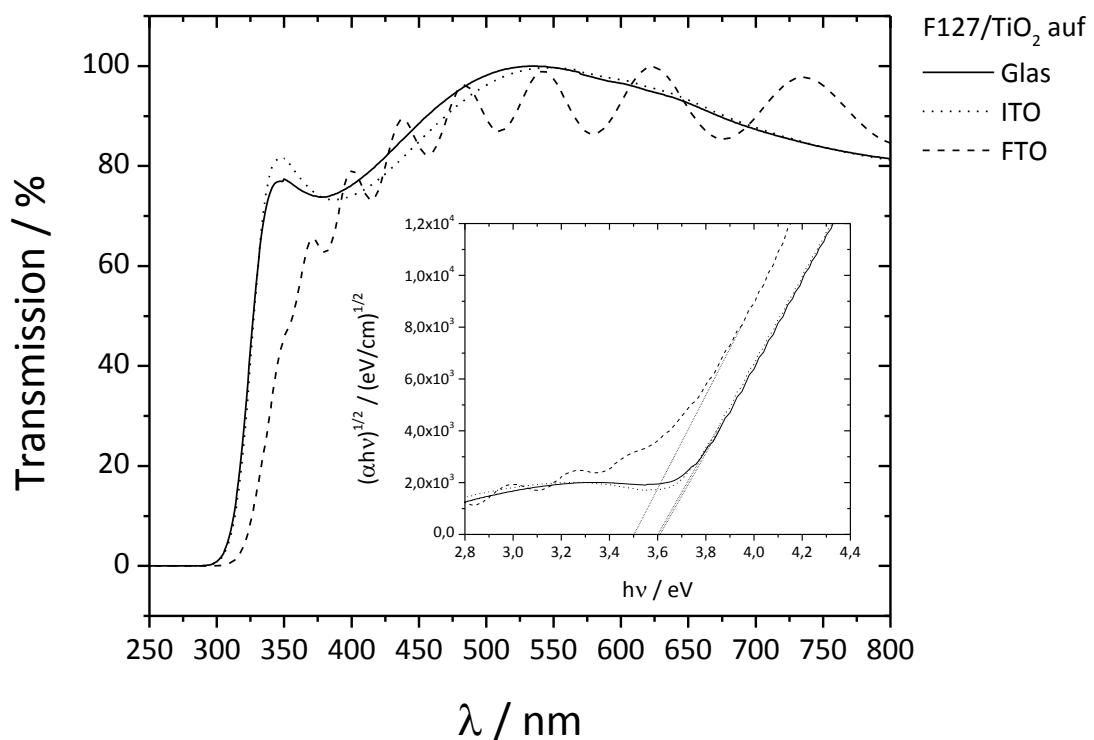


Abbildung 4-14: Transmissionspektren der F127/TiO₂-Filme auf Glas, FTO und ITO mit Inset: *tauc plots* zur Ermittlung der Bandkantenenergie des TiO₂
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Die beiden Filmsorten sind zwar hinsichtlich der Tendenz des Einflusses des Substrates auf die optischen Eigenschaften bzw. die Bandlücke des kristallinen TiO₂ Materials ähnlich, unterscheiden sich jedoch enorm in den Absolut-Werten ihrer Bandkantenenergien. Während die drei verschiedenen P123/TiO₂-Filme Bandkanten im Bereich um 3,4 eV besitzen, variieren diese bei den F127/TiO₂-Filmen von 3,5 bis 3,6 eV.

Damit weichen sie um 0,1 eV vom Wert, der typischerweise für TiO₂-Dünnschichtfilme gefunden wird, und um 0,3 bis 0,4 eV vom reinen Bulkmaterial ab. Dies scheint ein eindeutiges Indiz dafür zu sein, dass zumindest größtenteils kleinere Anatas-Partikel vorliegen bzw. deren Vernetzung untereinander, was einen möglichen Elektronentransfer auch über Korngrenzen hinaus ermöglicht, wesentlich schlechter ist als im Fall der P123/TiO₂-Filme. Dabei spielt höchstwahrscheinlich der eingesetzte Precursor TiCl₄ als auch die Wandstärke des TiO₂-Gerüsts eine entscheidende Rolle. Beide Faktoren kommen auch im Fall der Synthese von KLE/TiO₂-Filmen vor, bei denen eine merkliche Kristallisation erst oberhalb von 400 °C einsetzt^[12, 23]. Detaillierte Informationen zur Kristallinität der hier betrachteten Dünnschichtfilme abhängig vom Substrat als auch von der Temperatur anhand der Betrachtung zweier unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden sind in dem im Anschluss folgenden Kapitel 4.1.3 wiedergegeben.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Untersuchungen an P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen zeigen sehr deutlich die Empfindlichkeit der Bildung der Mesostruktur abhängig von den eingesetzten Substraten. Dabei beschränkt sich die Auswirkung der Wahl des Substrates nicht allein auf die Morphologie der Struktur sondern übt, neben der Wahl des Templates, auch einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des halbleitenden Materials aus.

4.1.3 Untersuchungen zum Einfluss der Kalzinationstemperatur

In Abschnitt 4.1.1 wurde bereits eingehend über die Untersuchung der kristallinen Struktur der Dünnschichtfilme auf Glas diskutiert. Es konnte anhand Röntgen-Weitwinkel-Messungen Untersuchungen der optischen Eigenschaften und mittels Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden, dass in den TiO₂-Filmen neben einer amorphen TiO₂-Grundstruktur Anatas in Form von Nanopartikeln mit Größen bis zu 10 nm als kristalline Phase vorliegt. Quantitative Aussagen über den Anteil der kristallinen Phase an Anatas bei einer Kalzinationstemperatur von 400 °C als auch die Bestimmung einer mittleren Anatas-Nanopartikelgröße aus gemessenen

Diffraktogrammen anhand der *SCHERRER*-Gleichung können nicht getroffen bzw. umgesetzt werden. Als Hauptproblem dieser Charakterisierungsmethode konnte bereits das im vorherigen Abschnitt diskutierte Glas-Substrat des Dünnschichtfilmes identifiziert werden. Es stellt einen enormen Störfaktor durch seinen amorphen Charakter und dem damit verbundenen stark erhöhten Untergrund im Diffraktogramm dar. Die Dünnschichtfilme weisen im Gegensatz zu dem Substrat mit einer Dicke von 1 mm eine Schichtdicke um den Faktor 5000 kleiner auf, so dass die Signale der kristallinen TiO₂-Modifikation entsprechen gering sind und nur schwer identifizier- und quantifizierbar sind. Eine Charakterisierung mit herkömmlichen Diffraktometern, wie sie einzig im Rahmen dieser Arbeit möglich war, gestaltete sich daher sehr schwierig. Dieser Abschnitt gibt einen kleinen Überblick über die Resultate zur Charakterisierung der kristallinen Struktur der TiO₂-Filme, die anhand der Untersuchung mittels Röntgen-Weitwinkel-Diffraktometrie erhalten wurden. Die Kristallinität der Dünnschichtfilme und damit einhergehend die Stabilität des mesoporösen Systems wurde zusätzlich für verschiedene Kalzinationstemperaturen betrachtet. Neben der Röntgen-Diffraktometrie wurde zur Bewertung der kristallinen Matrix und deren Quantifizierung die Li-Insertion in die hergestellten Dünnschichtfilme untersucht. Diese Methode gilt als sehr empfindliches Messverfahren und kann selbst Anteile an kristallinen Materialien nachweisen, die für die Röntgendiffraktometrie aufgrund der geringen Menge als röntgenamorph erscheinen.

Der Einfluss der Kalzinationstemperatur auf die mesoporöse Struktur und die kristalline TiO₂-Phase des Dünnschichtfilmes wurde an Filmen auf FTO-Substrat untersucht. Glas als Substrat als auch ITO konnten im Rahmen dieser Experimente nicht verwendet werden, da sie im Gegensatz zu FTO nicht für Kalzinationstemperaturen dieser Art vorgesehen sind. Durch die Temperaturen oberhalb von 450 °C kommt es dabei zu starken Verformungen der Substrate als auch Veränderungen in der Leitfähigkeit des ITO-Substrates, so dass diese dann für Untersuchungen völlig ungeeignet sind. Die FTO-Schicht auf dem Trägersubstrat (Glas) ist laut Hersteller bis zu einem Bereich von 550°C stabil, so dass nur geringfügig Verformungen als auch Veränderungen in der Leitfähigkeit auftreten. Die Untersuchungen der mesoporösen Strukturen in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und die damit verbundene Änderung des quantitativen Anteils

der Anatas-Modifikation im amorphen TiO_2 -Verbund wurden an P123/ TiO_2 - und F127/ TiO_2 -Filmen durchgeführt, die entsprechend der Tabelle 3-1 bei 400, 500 und 600 °C kalziniert worden sind.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt verfahren, werden zuerst die Ergebnisse der P123/ TiO_2 -Filme vorgestellt. Die mesoporöse Struktur der P123/ TiO_2 -Filme auf FTO wurde bereits ausführlich in Abschnitt 4.1.2 besprochen, so dass sie hier nur zum Zweck des Vergleiches mit den Filmen, kalziniert bei den höheren Temperaturen, erneut besprochen werden. Wie sich die mesoporöse Oberfläche der P123/ TiO_2 -Filme in Relation zur Kalzinationstemperatur verhält, ist deutlich in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-15 zu erkennen. Die relativ regelmäßig poröse, kanalartige und feine TiO_2 -Struktur bei 400°C erfährt mit Erhöhung der Kalzinationstemperatur eine stetig steigende Vergrößerung der Struktur. Dabei verliert die Struktur an Homogenität, die sich besonders deutlich bei der mesoporösen Struktur zeigt, die nach einer Kalzination bei 600 °C erhalten wurde. Die Vergrößerung der Struktur resultiert aus dem fortschreitenden Sintern der Struktur und dem Wachstum der Kristallite in den Wänden. Diese verlieren an Stabilität und brechen immer mehr zusammen. Diese Kontraktion der mesoporösen Struktur ist bereits für Dünnschichtfilme auf Basis der Template der Pluronic®-Familie bekannt und mitunter ein Grund, wieso seit langem vermehrt an einer Optimierung im Herstellungsprozess gearbeitet wird. Hochkristalline Systeme, die zeitgleich auch ein hohes Maß an geordneter Porenstruktur aufweisen, sind in Bezug auf ihre optischen, photokatalytischen und auch elektronischen Eigenschaften wesentlich attraktiver für Anwendungen im Bereich Solarzellen, Photokatalyse und optischen Schaltsystemen^[5-7,12, 43-45].

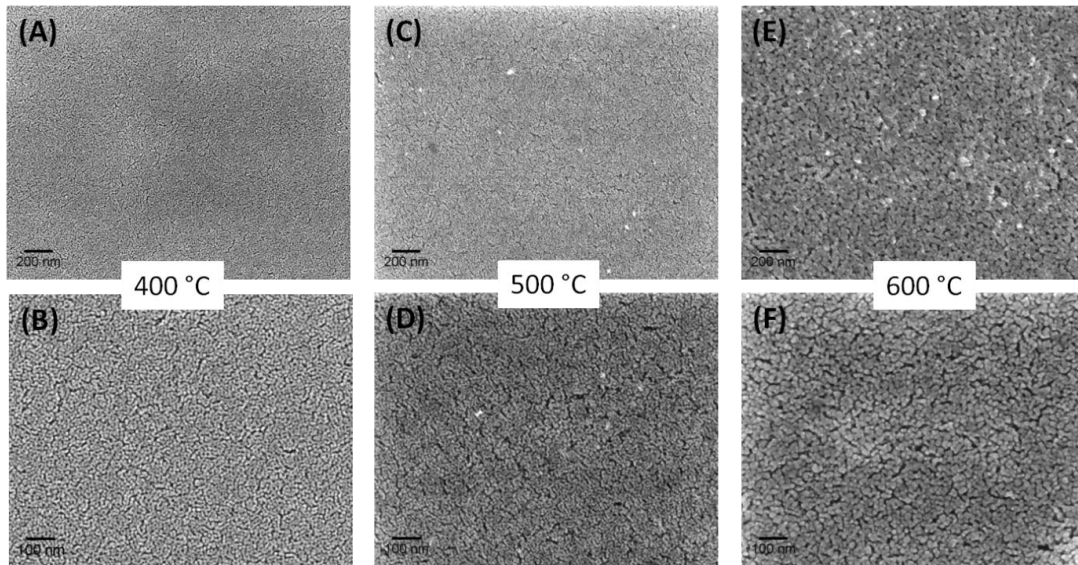


Abbildung 4-15: REM-Aufnahmen der Oberfläche der mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf FTO kalziniert bei (A) und (B) 400 °C; (C) und (D) 500 °C, (E) und (F) 600 °C
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Die Kontraktion der mesoporösen Struktur mit steigender Kalzinationstemperatur ist auch sehr deutlich an den veränderten Schichtdicken zu erkennen. Bei Erhöhung der Temperatur auf 500 °C schrumpft der P123/TiO₂-Film bereits um etwa 30 nm. Dies entspricht einer Schrumpfung von etwa 12 % verglichen zu dem Film bei 400 °C. Wesentlich deutlicher ist der Trend bei Vergleich des Filmes, kalziniert bei 600 °C. Hier ist im Mittel nur noch eine Schichtdicke von maximal 160 nm messbar, was einem Schrumpfen des Systems um ungefähr 45 % entspricht. Der Veränderung der Porosität und auch Zugänglichkeit der Poren wurde anhand der Farbstoff-Beladung untersucht. Dieses Verfahren wird typischerweise bei der Untersuchung für Schichten für die Anwendung in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen angewandt und kann bereits ohne Sorptions-Messungen einen Trend für die Porosität bei Vergleich von Dünnschichtfilmen gleicher Art anzeigen.

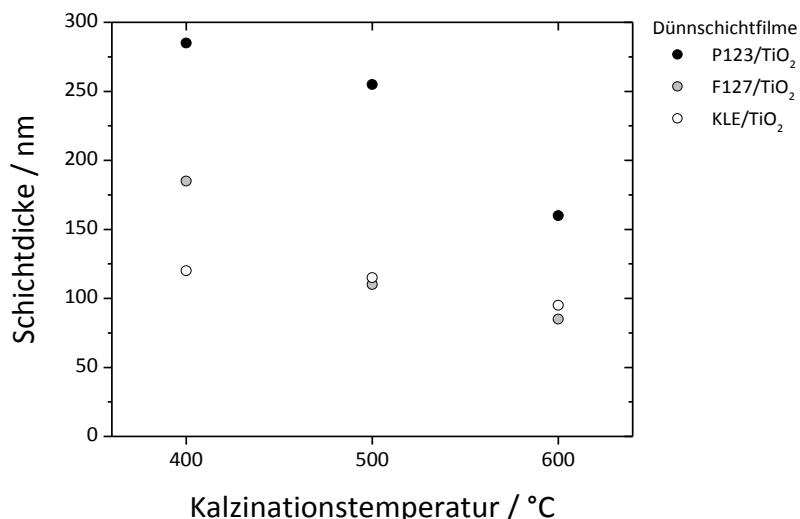


Abbildung 4-16: Darstellung der Schichtdicken der P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur (400, 500 und 600 °C) (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Als Farbstoff wurde Methylenblau (MB) gewählt, der bereits durch seine Verwendung als Testschadstoff im Bereich der Photokatalyse aufgrund einfachen Handlings und kostengünstigen Erwerbes sehr beliebt ist. Abbildung 4-17 stellt vergleichend die MB-Farbstoff-Beladung der P123/TiO₂-Filme dar, kalziniert bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei kann die Beladung mit Farbstoff einerseits pro Filmfläche als auch pro Filmvolumen betrachtet werden. Letzteres berücksichtigt bereits die Schichtdicke und damit gleichzeitig die Schrumpfeffekte. In beiden Betrachtungen sind stark sinkende Farbstoff-Beladungen mit steigender Kalzinationstemperatur erkennbar. Je kleiner die Schichtdicke und damit auch das Volumen, desto geringer ist die Beladung mit Farbstoff. Diese Resultate ergeben sich aus dem Einbezug der Schichtdicke, weisen jedoch nicht zwangsläufig Auskunft auf die Zugänglichkeit bzw. Veränderungen im porösen Film hin, da die Abnahme z.B. auch nur durch die veränderten Schichtdicken resultieren kann. Wird die Beladung pro Fläche betrachtet, die für jeden Film identisch ist, ist eine deutliche Abnahme von 4,2 bis hinab zu 0,5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ersichtlich. Dieses Resultat spiegelt sehr deutlich die bereits durch die Rasterelektronenmikroskopie beschriebene Kontraktion der Struktur mit einhergehendem Verlust der Porosität wieder.

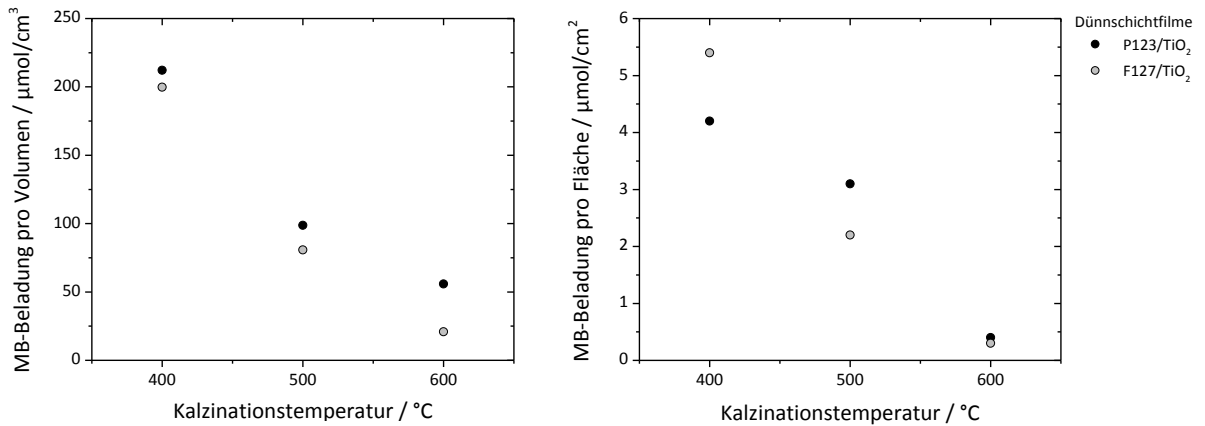


Abbildung 4-17: MB-Farbstoff-Beladung von P123/TiO₂-Filmen auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur (400, 500 und 600 °C)
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Unterstützend dazu wurden an Proben der unterschiedlich kalzinierten P123/TiO₂-Filme Kr-Sorptionsmessungen durchgeführt, die ein Kollabieren der Struktur mit einer Erhöhung der Kalzinationstemperatur bestätigen, wie in Abbildung 4-18 ersichtlich. Im Vergleich zu den P123/TiO₂-Filmen, die bei 400 °C kalziniert wurden, erzeugen die Filme mit Kalzinationstemperaturen von 500 und 600 °C untereinander ähnliche aber wesentlich kleinere Sorptions-Hysteresen als für die Filme bei 400°C Kalzinationstemperatur. Ihre Lage verschiebt sich nur geringfügig, so dass kaum eine merkliche Veränderung in der Porenverteilung als auch mittleren Porendurchmesser zu erwarten ist. Auch hier ist kein vollständiges Schließen der Ad- und Desorptionsisotherme beobachtbar, so dass die Existenz größerer Poren nicht ausgeschlossen werden kann. Die aus den Sorptionsmessungen berechneten spezifischen Oberflächen und Volumina mit dazugehörigen mittleren Porendurchmessern sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Die größte Abnahme der spezifischen Oberfläche von 55 cm²/cm² zu 34 cm²/cm² und des Volumens von 0,6·10⁻⁵ zu 0,4·10⁻⁵ findet zwischen 400 und 500 °C statt. Der Vergleich der Daten der bei 600 °C kalzinierten Filme zu denen bei 500 °C zeigen kaum merkliche Änderungen.

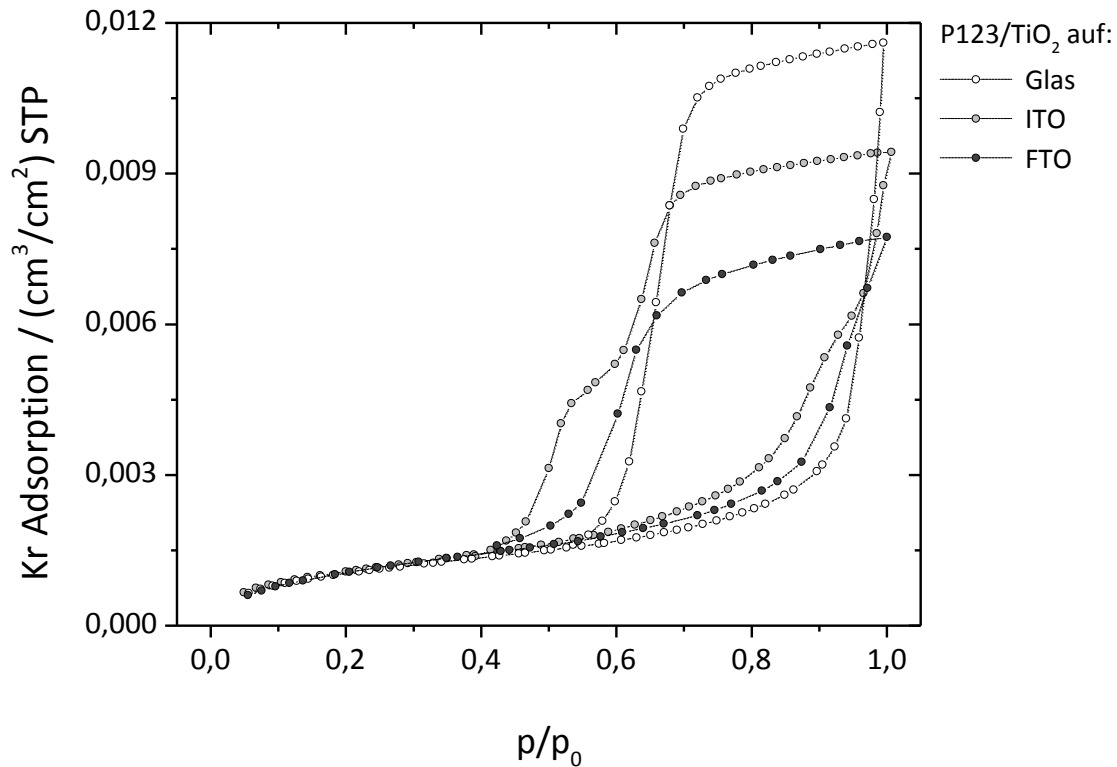


Abbildung 4-18: Kr-Sorptionsmessungen an mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf FTO in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur (400, 500 und 600 °C) (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Daraus lässt sich schließen, dass die Änderungen, die sich in der mesoporösen Struktur durch die Erhöhung der Kalzinationstemperatur ergeben, im Bereich bis 500 °C die größten Auswirkungen auf deren Porosität haben. Die Kontraktion des Porensystems, die anhand der weiter sinkenden Schichtdicke auch noch bei 600 °C deutlich nachweisbar ist, wirkt sich nur noch unwesentlich auf die Porosität des Dünnschichtfilmes aus. Gemäß der Farbstoffbeladung zeigt sich jedoch die größere Veränderung im Porensystem zwischen 500 und 600 °C, ersichtlich durch den wesentlich steileren Abfall der MB-Beladung pro Fläche (Abbildung 4-17). Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass MB im Gegensatz zu Kr größer ist und kleinere Poren, wie sie vermutlich auch beim weiteren Kollabieren entstehen können, nicht mehr zugänglich sind.

Tabelle 4-5: Oberflächenspezifische Daten ermittelt aus Kr-Sorptionsmessungen (Abbildung 4-18) für P123/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur

Dünnschicht- film	Kalzinations- temperatur in °C	Schichtdicke in nm	S _{spez} in cm ² /cm ²	V _{spez} in cm ³ /cm ²	D _{mittl} in nm
P123/TiO ₂	400	285	55	0,6·10 ⁻⁵	7
	500	255	34	0,4·10 ⁻⁵	7
	600	160	32	0,4·10 ⁻⁵	8

Die kristalline Struktur dieser P123/TiO₂-Filme wurde anhand der Untersuchung mittels Röntgen-Weitwinkel-Diffraktometrie näher beleuchtet (Abbildung 4-19). Die Aus- und Bewertung gestaltet sich ähnlich problematisch, wie bei den Dünnschichtfilmen auf Glas. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicken werden ebenfalls Charakteristika des FTO Substrates in Form von sehr dominanten Reflexen gemessen. Ihre Intensität resultiert einerseits aus der vollständig kristallinen Struktur als auch aus Dicke der FTO-Schicht auf dem Trägerglas, die mit einigem Mikrometern um ein wesentliches dicker ist als die Dünnschichtfilme. Trotz der störenden Effekte des FTO ist sehr eindeutig Anatas durch den (101)-Reflex bei 25,4° 2θ identifizierbar. Der Trend der Erhöhung der kristallinen Phase im Film lässt sich jedoch deutlich bei näherer Betrachtung des (101)-Reflexes im Inset der Abbildung 4-19 erkennen. Während bei 400 °C nur eine leichte Erhöhung im Bereich von 25,4° 2θ die Existenz der Anatas-Phase andeutet, ist die Erhöhung des Reflexes bei 500 und vor allem 600 °C auf ein Anstieg der Kristallisationsgrades der TiO₂-Struktur zurückzuführen.

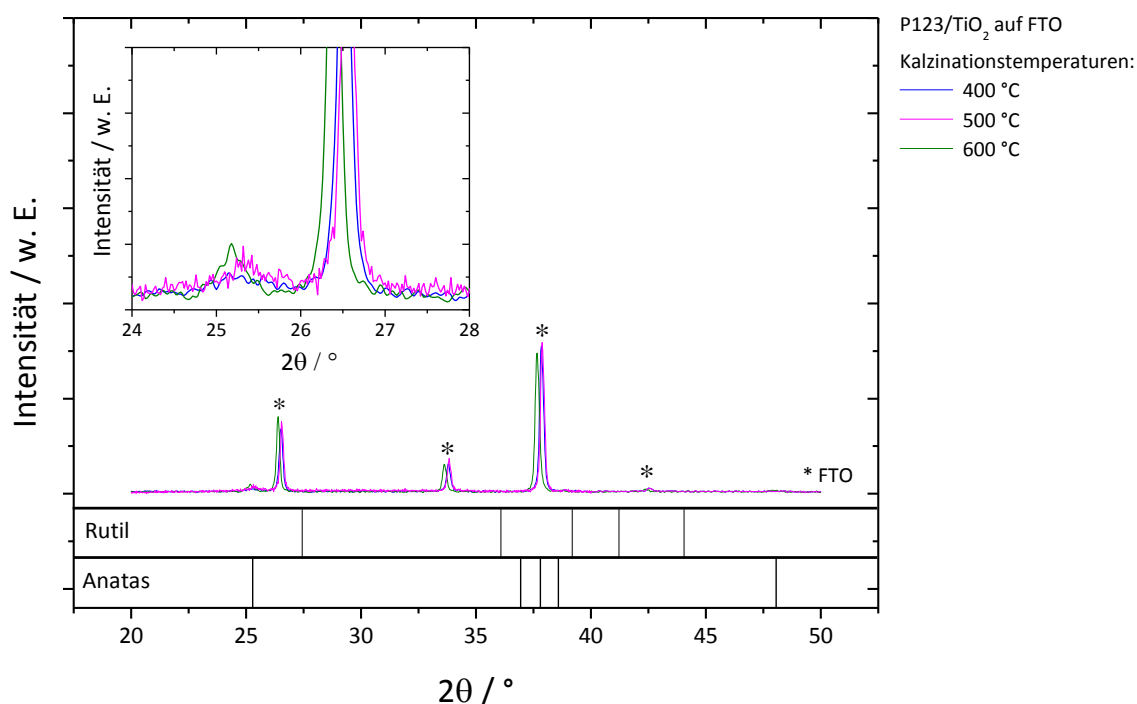


Abbildung 4-19: Röntgendiffraktogramme der P123/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und Vergleichsreflexe der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Über die Quantität der identifizierten kristallinen TiO₂-Modifikation und deren Partikelgrößen lassen sich anhand der sehr geringen Zählrate für Anatas im Diffraktogramm keine Aussagen treffen. Jedoch eignet sich auch die Transmissionselektronenmikroskopie, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, nur bedingt zur quantitativen Auswertung oder Abschätzung mittlerer Nanopartikelgrößen, da jeweils immer nur ein sehr kleiner Bereich betrachtet werden kann. Es lassen sich dennoch mit der Methode für die drei betrachteten Filme Anatas-Nanopartikel in einem Bereich zwischen 3 bis zu 12 nm nachweisen. Ein Trend bzgl. des Wachstums der Teilchengrößen mit Erhöhung der Kalzinationstemperatur ist nicht eindeutig erkennbar. Eine noch recht unbekannte aber hochempfindliche Methode um kristalline TiO₂-Fraktionen in einem amorphen Verbund von mesostrukturierten TiO₂ nachzuweisen ist die elektrochemische Li-Insertion/Extraktion in Dünnschichtfilmen^[12, 13, 14, 148]. Durch charakteristische Insertions-bzw. Extraktionspotentiale können damit Anatas, Rutil als auch amorphes TiO₂ identifiziert, teilweise quantifiziert als auch Aussagen zur mesoskopischen Ordnung der Filme getroffen werden. Die Li-Insertion bzw. -Extraktion

wird durch Zyklovoltammetrie untersucht. Die für die bei 400 °C kalzinierten P123/TiO₂-Dünnschichtfilme aufgenommenen Zyklovoltammogramme sind in Abhängigkeit der Zyklenanzahl (bis zu 100) für eine Scanrate von 10 mV/S in Abbildung 4-20 grafisch dargestellt. Sehr deutlich sind breite kathodische (Insertion)-/anodische (Extraktion) Peaks bei ungefähr 1,6 V und 2,3 V erkennbar. Sie sind typische Charakteristika der Anatas-Phase, wie sie in mesoporösen strukturierten Filmen bereits gefunden wurden^[12, 14, 148]. Dabei kommt es mit steigender Größe der Oberfläche der mesoporösen Systeme auch zu einer geringeren voltammetrischen Peak-Separation^[149]. Dies zeigt sich im Vergleich zu Studien von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[12] an P123/TiO₂-Filmen, bei denen die Peak-Separation wesentlich kleiner ist (Insertion: 1,5 V und Extraktion: 1,9 V). Dies wird bedingt durch die Qualität der mesoporösen Struktur, die mit einer spezifischen Oberfläche von 87 cm²/cm² im Vergleich zu in dieser Arbeit ermittelten von 51 cm²/cm² wesentlich größer ist. Zusätzlich kann diese Separation auch noch mit der Kristallitgröße einhergehen^[149].

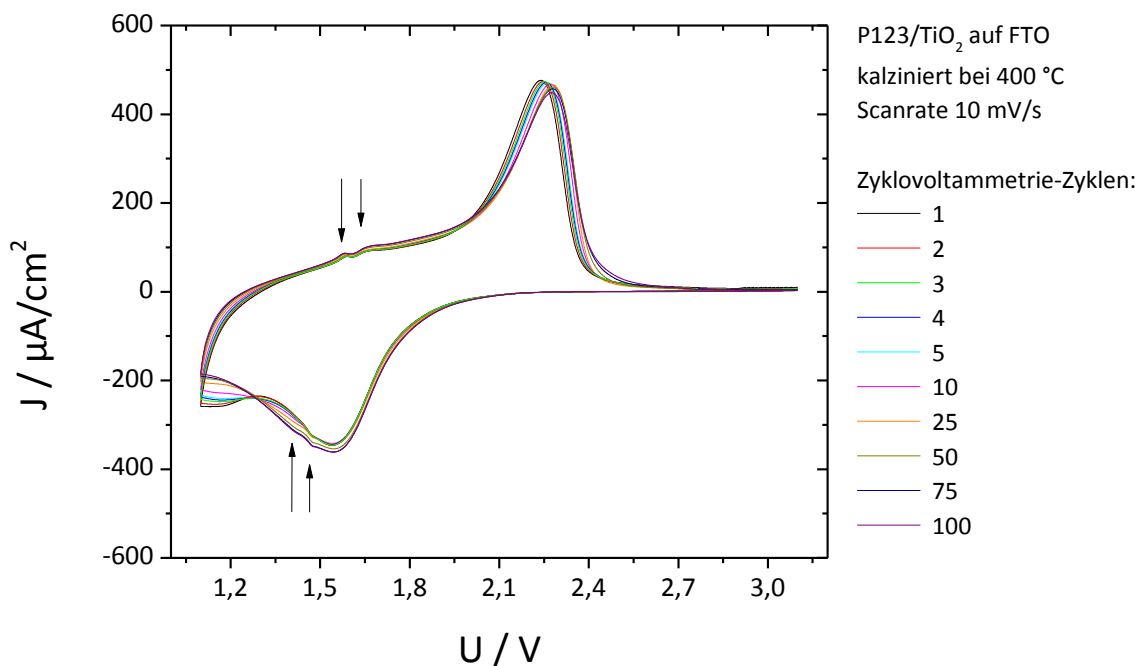


Abbildung 4-20: Zyklovoltammogramme der Li Insertion/Extraktion in P123/TiO₂-Filme kalziniert bei 400 °C in Abhängigkeit der Zyklenanzahl mit einer Scanrate von 10 mV/s (in 1 M LiN(-SO₂CF₃)₂-Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Zusätzlich sind ebenso deutlich ein Paar von kathodischen/anodischen Peaks bei 1,45 V und 1,65 V (siehe Pfeilmarkierung) vorhanden. Dieses Phänomen der auftretenden Doppelpeaks ist ausschließlich für strukturierte TiO_2 -Systeme wie mesoporöses TiO_2 oder auch TiO_2 -Nanoröhren zu beobachten. Der exakte Mechanismus, der zu diesen Peaks führt, ist noch nicht vollständig verstanden und geklärt. Bisher werden Effekte des Speichern von Lithium an der Oberflächengrenze als auch die Einbettung der Nanokristallite in einer amorphen TiO_2 -Matrix postuliert^[148, 149]. Neben der Identifizierung der Peaks können aus Abbildung 4-20 auch Aussagen über die Stabilität der Filme getroffen werden. Bei Betrachtung der Zyklovoltammogramme in Abhängigkeit der Zyklenanzahl sind nur sehr geringe Peak-Verschiebungen im Bereich der Insertion bzw. Extraktion von Li^+ in Anatas als auch der Doppelpeaks zugehörig zur mesoporösen Struktur zu erkennen. Das Material weist eine hohe Stabilität trotz einer hoher Anzahl an Gitter-Ein- und Ausbauprozessen in der Kristallstruktur auf. Eine Eigenschaft, die das TiO_2 besonders in Hinblick auf die Anwendung in Batterien attraktiv macht, wie bereits in Kapitel 2.1.2 diskutiert.

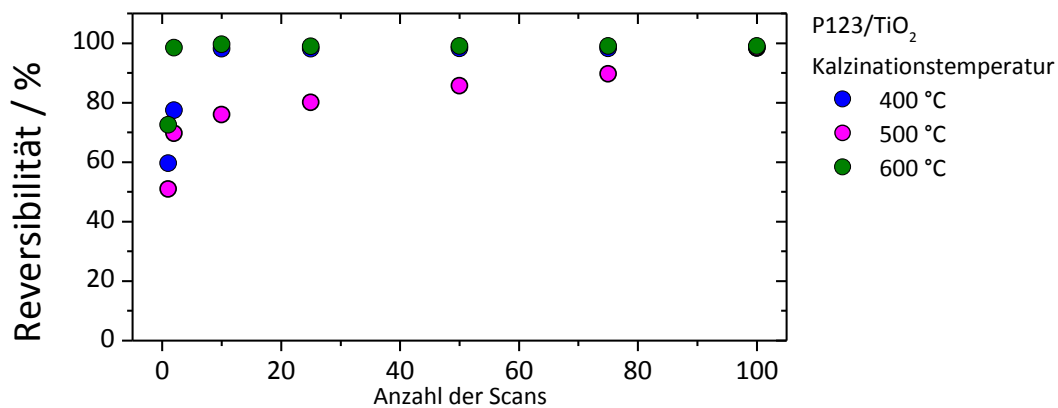


Abbildung 4-21: Darstellung der Reversibilität der Zyklen der Li-Insertion/Extraktion in P123/ TiO_2 -Dünnschichtfilmen in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur

Neben der Stabilität ist auch die Reversibilität der ablaufenden Redoxreaktionen von erheblichem Interesse. Neben dem bereits in Abbildung 4-20 betrachteten P123/ TiO_2 -Film, kalziniert bei 400 °C wurden analoge Studien für die Filmsorte bei unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen durchgeführt. Der Vergleich der Reversibilität, ermittelt aus der Betrachtung der Ladungsmengen der

Insertion/Extraktion aus den entsprechenden zykvoltammetrischen Untersuchungen ist in Abbildung 4-21 grafisch aufgearbeitet. Dabei zeigt sich einheitlich im Bereich der ersten zehn Zyklen ein Anstieg der Reversibilität. Störende Konkurrenzreaktionen oder Defekte in der Struktur behindern zu Beginn den reversiblen Ein- bzw. Ausbau der Lithium-Ionen. Nach einer gewissen Zyklenanzahl strebt die Reversibilität eine gewisse Sättigung an, die je nach Kalzinationstemperatur zwischen 90 und fast 100 % liegt. Dabei kann kein direkter Trend der Abhängigkeit der Reversibilität mit der Kalzinationstemperatur erkannt werden. Während sich die Filme, kalziniert bei 400 und 600 °C ähnlich verhalten, weichen die Ergebnisse des Films bei 500 °C deutlich ab. Dies kann aufgrund der Empfindlichkeit der Untersuchung auch durch kleinere Verunreinigungen in den verwendeten Lösungen oder kleinste Veränderungen in der Messmimik zustande kommen. Grundsätzlich kann aber bei allen Filmen, kalziniert von 400 bis 600 °C von einer sehr guten Reversibilität in Abhängigkeit der Zyklen gesprochen werden. Bei einem Vergleich der Zykvoltammogramme der Filme des 75. Zyklus, bei dem alle Filme bereits ihren Sättigungspunkt der Reversibilität erreicht haben, zeigen sich erhebliche Unterschiede (Abbildung 4-22). Am deutlichsten ersichtlich ist die Verschiebung bzw. Peak-Separation der Insertions- bzw. Extraktions-Peaks von Lithium-Ionen in die Anatas-Phase. Diese veränderte Peak-Separation wird, wie bereits im vorherigen Absatz erklärt, durch die Abnahme der spezifischen Oberfläche und somit der Mesoporosität verursacht. Die Form der Peaks verbreitert sich leicht, was vermutlich auf erschwerte Lithium-Ionen Diffusion bzw. Einbau innerhalb der bereits kompakteren TiO₂-Matrix bei einer relativ hohen Scanrate von 10 mV/s zurückzuführen ist. Ein Indiz für das Kollabieren der Mesostruktur, wie es bereits anhand der REM-Aufnahmen und Kr-Sorptionsmessungen gezeigt werden konnte, lässt sich ebenfalls bei Vergleich der Zykvoltammogramme erkennen. Während beim Film 400 °C noch den Insertions- bzw. Extraktions-Doppelpeak bei 1,45 V bzw. 1,65 V zeigt, charakteristisch für mesostrukturierte Materialien, ist bei den Filmen bei 500 und 600 °C nur noch eine leichte Erhöhung erkennbar. Folglich resultiert nach der Kalzination bei 500 °C bereits sehr kompaktes Anatas, welches bei einer Kalzination bei 600 °C nur noch geringfügigen strukturellen Änderungen unterliegt. Insertions/Extraktions-Peaks, wie sie für die TiO₂-Modifikation Rutil zwischen 1,3 und 1,4 V erhalten werden, wurden nicht beobachtet.

Das Abflachen der Zyklovoltammogramme mit der Temperatur begründen sich auf die Abnahme der amorphen Matrix, wie sie bereits in vielen Fällen untersucht wurde^[149]. Diese bisher aus der Li-Insertion erhaltenen Ergebnisse zur Mesoporosität und das Verhalten der Li-Insertion bei steigender Kalzinationstemperatur korrelieren sehr gut mit den Resultaten der wenigen Studien der Li-Insertion in Dünnschichtfilmen anderer Forschungsgruppen^[12,148,149]. Dass die Scanrate bei der Zyklovoltammetrie auch einen Einfluss auf die Insertion/Extraktion von Li^+ aufweisen kann, ist bereits in Kapitel 3.4.9 erklärt und auch bei Dünnschichtfilmen nachgewiesen worden^[12]. Dieser Effekt beruht auf unterschiedliche Diffusionszeiten des Lithium-Ions in das Bulk-Material des Films abhängig von der vorliegenden Modifikation des Materials und der Schnelligkeit der ablaufenden Redoxreaktionen.

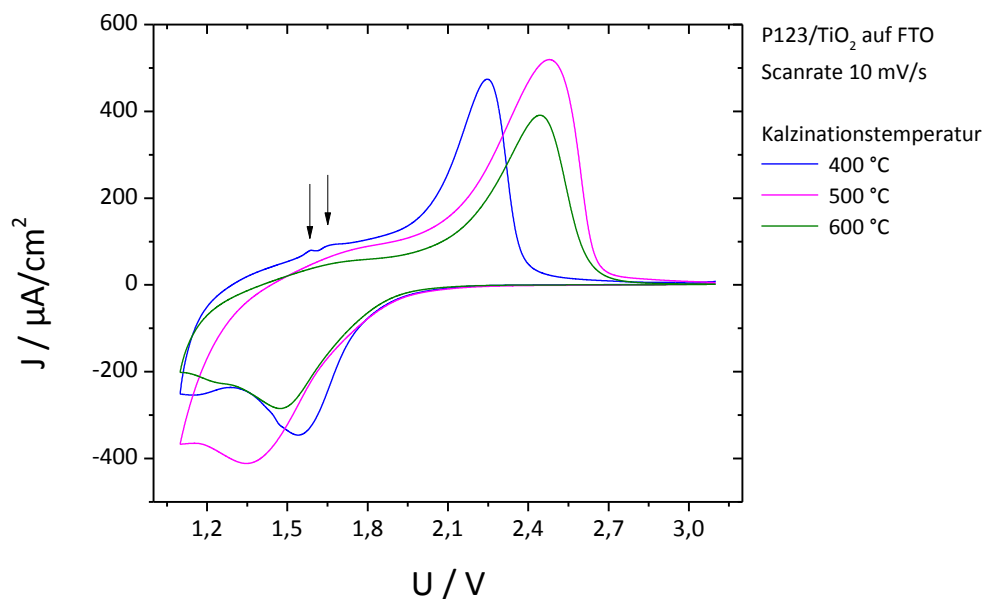


Abbildung 4-22: Zyklovoltammogramme des 75. Zyklus der Li Insertion/Extraktion in P123/TiO₂-Filme in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur mit einer Scanrate von 10 mV/s (in 1 M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ -Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Um die elektrochemischen Messungen hinsichtlich des quantitativen Anteils der elektrochemisch aktiven Anatas-Fraktion über den Vergleich der gemessenen (Q_{calc}) und der theoretisch bestimmten Ladung (Q_{theor}) der Insertion bzw. Extraktion auszuwerten, ist eine möglichst niedrige Scanrate unverzichtbar. So kann gewährleistet werden, dass auch eine sehr langsame Diffusion der Li^+ ins Bulkmaterial in der elektrochemischen

Messung erfasst wird, eine bildlich betrachtet bessere Auflösung gegeben ist und keine weiteren elektrochemischen Beeinflussungen wie beispielsweise die Mesoporosität zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Die kleinstmögliche Scanrate von 0,1 mV/s wurde zur Aufnahme der quantitativ auszuwertenden Zyklovoltammogramme gewählt. Diese sind entsprechend der Kalzinationstemperatur in Abbildung 4-23 vergleichend dargestellt. Betrachtet zu den jeweiligen elektrochemischen Messungen in Abbildung 4-22 weisen diese eine wesentlich geringere maximale Stromdichte auf. Effekte, wie sie durch die Struktur und die schnelle Scanrate wie beispielsweise breite Peaks oder eine weite Peak-Separation auftreten, sind nicht mehr vorhanden.

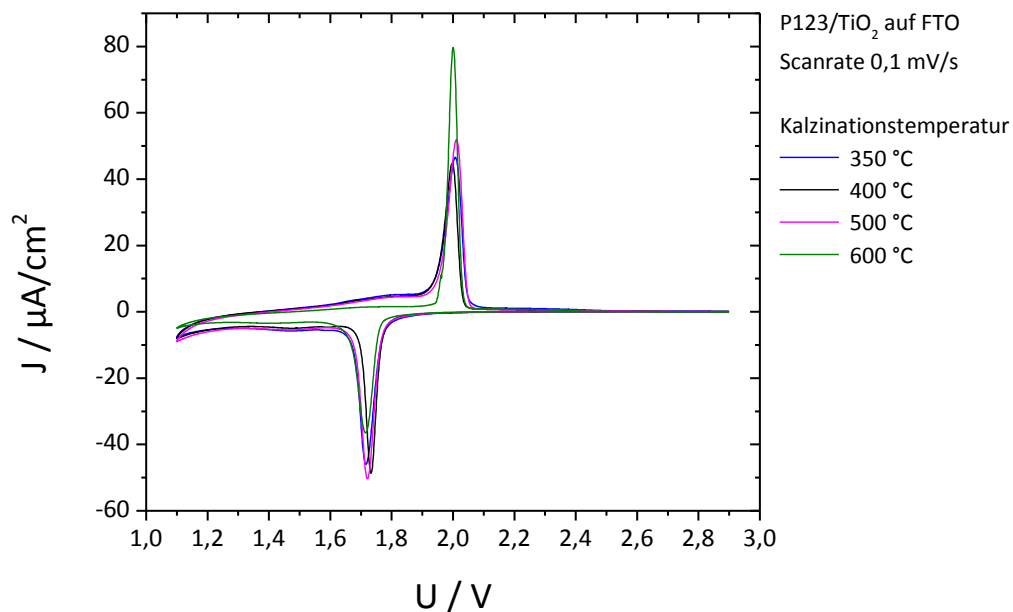


Abbildung 4-23: Zyklovoltammogramme der Li Insertion/Extraktion in P123/TiO₂-Filme in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur mit einer Scanrate von 0,1 mV/s (in 1 M LiN(-SO₂CF₃)₂-Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Einzig die Prozesse, die durch die Diffusion ins Bulk und die damit verbundene Redoxreaktionen verursacht werden, sind im Zyklovoltammogramm wiedergegeben und darum zur quantitativen Auswertung geeignet. Die kathodischen und anodischen Potentiale der Insertion und Extraktion liegen bei ungefähr 1,7 und 2,0 V, welche den Werten aus der Literatur unter Anwendung einer Scanrate von < 0,5 mV/s entsprechen^[13, 14, 149]. Der Insertions-/Extraktions-Doppelpeak, verursacht durch die mesoporöse Struktur ist in der elektrochemischen Messung des P123/TiO₂-Filmes nicht

mehr sichtbar. Die anhand der aus der Messung erhaltenen Ladungsmengen und unter Berücksichtigung der filmspezifischen Daten lässt sich die Menge an Anatas im P123/TiO₂-Dünnschichtfilm in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur abschätzen. Der detaillierte Berechnungsansatz hierfür kann in Abschnitt 3.4.9 nachgeschlagen werden. Der Insertionskoeffizient x , der für Anatas maximal 0,5 beträgt, liegt zwischen 60 % für Filme kalziniert bei 400 °C bis hin zu 86 % für Filme mit einer Kalzination bei 600 °C. Diese Abschätzung entspricht vom Trend den quantitativen Resultaten von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[12], deren Wert bei 400 °C mit 40 % deutlich zu einem kleineren Resultat verschoben ist. Aufgrund der vielen Einflüsse wie die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff, die Sauberkeit der Elektroden und Fremdionen in den Lösungen kann im Allgemeinen ein Fehler von 5% abgeschätzt werden. Möglicherweise sind diese Abweichungen auf den Einsatz unterschiedlicher Elektroden zurückzuführen. Während im Rahmen dieser Arbeit mit Lithiumdraht (\varnothing 5 mm)), wurde in der Literatur^[12] mit Lithium-Folie gearbeitet, die mit ihrer höheren Oberfläche eine wesentlich höhere Effizienz aufweisen.

Tabelle 4-6: Übersicht der aus den elektrochemischen Messungen in Abbildung 4-23 und Abbildung 4-29 ermittelten Größen für die Bestimmung des Anatas-Anteils in P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen

Film	Kalzinations- Temperatur	Q_{theor}	Q_{calc}	$Q_{\text{calc}}/Q_{\text{theor}}$	Anteil an Anatas*
				bzw. x	
	in °C	in mC/cm ²	in mC/cm ²		in mol %
P123/TiO ₂	400	88,81	26,80	0,30	60
	500	88,93	28,26	0,32	64
	600	88,93	38,41	0,43	86
F127/TiO ₂	400	94,12	20,96	0,22	45
	500	93,54	19,57	0,21	43
	600	91,91	19,51	0,21	42

* $x_{\text{max}} = 0,5$ entspricht einem Anteil von 100 % Anatas.

So konnte neben der Röntgen-Weitwinkel-Diffraktometrie mit der Li-Insertion eine weitere Charakterisierungsmethode genutzt werden, um die Anwesenheit von Anatas nicht nur zu bestätigen sondern auch eine quantitative Abschätzung geben zu können. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften mittels UV/vis-Spektroskopie bestätigt auch bei höher kalzinierten P123/TiO₂-Filmen eine sehr gute Transparenz von 80 bis 100 % im Bereich des sichtbaren Lichtes (Abbildung 4-24). Die Transmission des Filmes, der bei 500 °C kalziniert wurde, liegt etwas niedriger als die anderen beiden Filme. Eine genaue Ursache dafür ist nicht feststellbar, lässt aber vermuten, dass die FTO-Schicht, die auf Trägerglas aufgedampft ist, einerseits lokal begrenzt unterschiedlich dick ist als auch Defekte aufweisen kann, die diese leichte Verschiebung verursachen könnten. Die Bandkantenenergien und Absorptionsmaxima, die sich aus der Darstellung der *tauc plot* der einzelnen Spektren ermitteln lässt, ändern sich mit der steigenden Kalzinationstemperatur von 400 auf 600 °C von 3,43 eV zu 3,42 eV kaum.

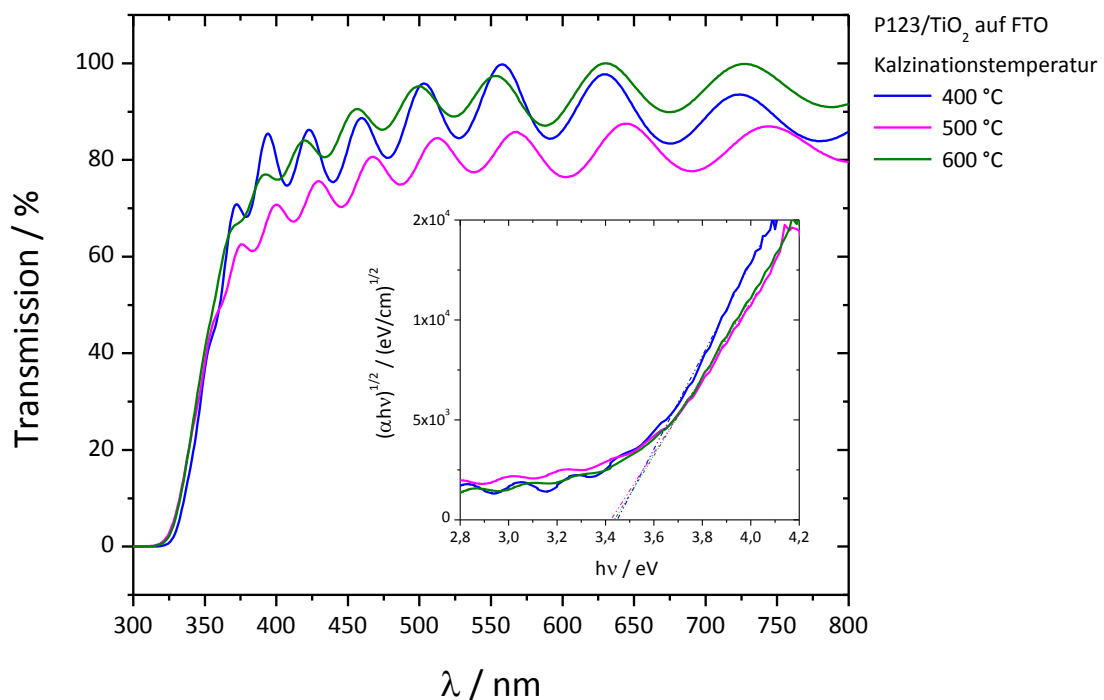


Abbildung 4-24: Transmissionspektren der P123/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur mit Inset: *tauc plots* zur Ermittlung der Bandkantenenergie des TiO₂ (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Dieses Resultat schließt eine Erhöhung des kristallinen Anteils nicht aus, der durch Li-Insertions-Messungen auch bestätigt werden konnte. Das Wachstum der bereits

vorhandenen Nanopartikel scheint im Gegensatz zur Erhöhung des kristallinen Anteils sehr klein zu sein. Diese geringfügige Änderung hat zwar enormen Einfluss auf die mesoporöse Struktur, da sie zur Kompaktierung der Nanopartikel führt, aber weniger Einfluss auf die optischen Eigenschaften.

Tabelle 4-7: Übersicht der Bandkantenenergien und Absorptionsmaxima für P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur

Kalzinations- temperatur	Bandkantenenergien / Absorptionsmaxima			
	P123/TiO ₂		F127/TiO ₂	
	in eV	in nm	in eV	in nm
400 °C	3,43	352	3,51	354
500 °C	3,42	351	3,48	357
600 °C	3,42	351	3,39	367

Neben den P123/TiO₂-Filmen wurden auch die F127/TiO₂-Dünnschichtfilme hinsichtlich der Stabilität ihres mesoporösen Systems mit steigender Kalzinationstemperatur untersucht. Auch hier zeigt sich deutlich bei Vergleich der Aufnahmen bei 400, 500 und 600 °C in Abbildung 4-25 das Sintern der Struktur, welches zu einer Vergrößerung der Struktur führt. Dennoch erscheint sie im Gegensatz zu den P123/TiO₂-Filmen homogener und ohne größere Einschlüsse bzw. Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche. Die Filmstruktur ähnelt dem Aussehen von zusammengesinterten Nanopartikeln, wie sie aus der Solarzellenforschung bekannt sind und verwendet werden^[5]. Poren zwischen der TiO₂-Struktur sind noch deutlich erkennbar. Eine Abschätzung der Porengrößen im Film kann durch die REM-Aufnahmen nicht getroffen werden.

Das Sintern der Struktur bewirkt eine Abnahme der Schichtdicke von 175 nm für Filme, die bei 400 °C kalziniert wurden, hin zu 110 und 90 nm für F127/TiO₂-Dünnschichtfilme kalziniert bei 500 und 600 °C, wie in Abbildung 4-16 grafisch dargestellt. Das entspricht einer Schrumpfung der Filme von bis zu 50 % und entspricht dem Verhalten der Mesoporosität mit steigender Kalzinationstemperatur, das bereits die P123/TiO₂-Filme zeigten.

Um eine tendenzielle Aussage zur Porosität der F127/TiO₂-Filme zu geben, wurden Versuche zur MB-Farbstoffbeladung durchgeführt. Eine grafische Darstellung zu dem Ergebnissen ist vergleichend zu den P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen in Abbildung 4-17 gezeigt. Analog zu den Filmen, hergestellt mit Pluronic® P 123, sinkt die Farbstoffbeladung betrachtet pro Filmvolumen und pro Filmfläche von 400 über 500 hin zu 600 °C enorm ab, was den Verlust der mesoporösen Oberfläche bei Anwendung höherer Kalzinationstemperaturen widerspiegelt.

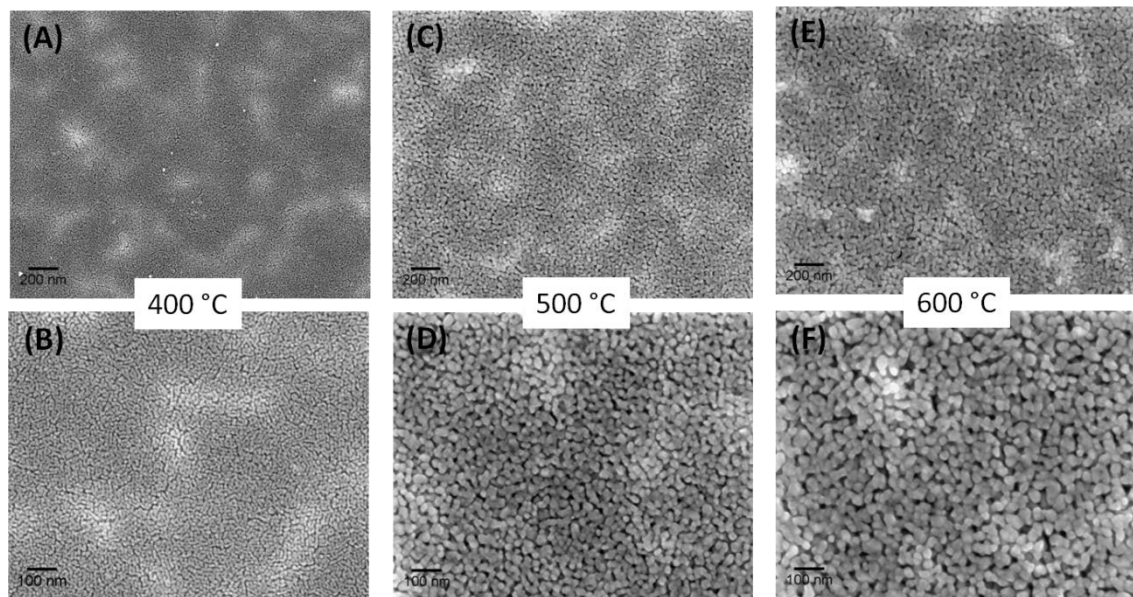


Abbildung 4-25: REM-Aufnahmen der Oberfläche der mesoporösen F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf FTO kalziniert bei (A) und (B) 400 °C; (C) und (D) 500 °C, (E) und (F) 600 °C
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Die kristalline Struktur dieser F127/TiO₂-Filme wurde mit Hilfe von Röntgen-Weitwinkel-Diffraktometrie untersucht, wie in Abbildung 4-26 grafisch dargestellt. Aufgrund der auch hier sehr geringen Schichtdicken wird vorrangig der röntgenspezifische Charakter des FTO in Form von sehr dominanten Reflexen beobachtet. Der dominante (101)-Reflex des Anatas bei 25,4° 2θ ist nur sehr schwer identifizierbar. Der Trend der Erhöhung der kristallinen Phase mit steigender Kalzinationstemperatur lässt sich im Gegensatz zu P123/TiO₂-Filme nicht eindeutig erkennen. Auch die Darstellung im Inset der Abbildung 4-26 lässt nur eine Vermutung der Anwesenheit von Anatas zu, die aber zumindest in HRTEM-Aufnahmen durch deren spezifischen Netzebenenabstände vereinzelt

identifiziert werden konnte (Abbildung 4-6). Die Untersuchungen lassen schlussfolgern, dass in den F127/TiO₂-Filmen generell ein geringerer Anteil an Anatas vorliegt als bei den mit Pluronic® P 123 hergestellten Filmen. In diesem Zusammenhang wurde zusätzlich die Li-Insertion untersucht. Abbildung 4-27 zeigt die Darstellung der Zyklovoltammogramme von insgesamt 100 Zyklen für F127/TiO₂-Filme, kalziniert bei 400 °C, die bei der Li-Insertion/Extraktion aufgenommen wurden. Der Form ähnelt stark an die Li Insertion betrachtet in P123/TiO₂-Filme (Abbildung 4-20).

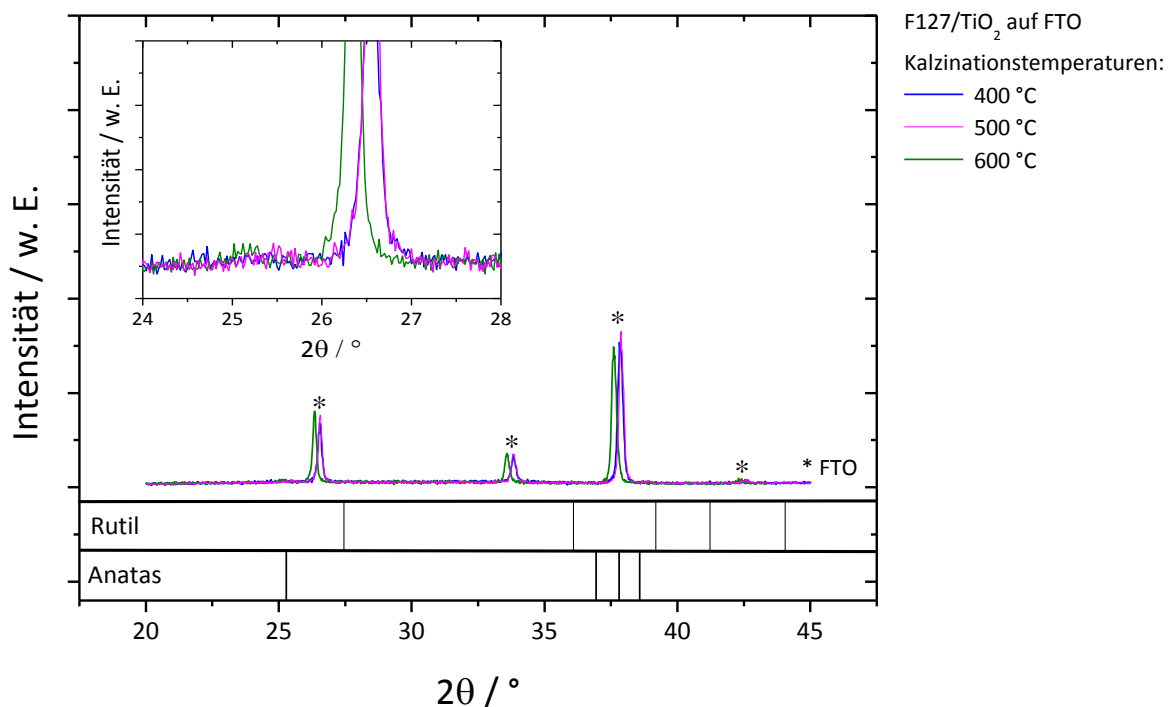


Abbildung 4-26: Röntgendiffraktogramme der F127/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und Vergleichsreflexe der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Die Lage des Insertions- und Extraktionspotential ist auch hier gegenüber den Werten von ideal mesoporösen TiO₂ von 1,7 V und 1,9 V^[12,148] aus der Literatur verschoben. Das lässt sich wie im Fall der P123/TiO₂-Filme auf eine geringere spezifische Oberfläche - explizit einer geringeren geordneten Mesostruktur - zurückführen als sie bei nahezu ideal geordnet mesoporösen Systemen vorliegt. Die Existenz des Doppelpeaks bei der Insertion und Extraktion bestätigt die Resultate, die bereits mittels Elektronenmikroskopie und Kr Adsorption erhalten wurden - das Vorhandensein einer

worm-like Mesostruktur bestehend aus Anatas-Nanopartikel eingebettet in eine amorphe TiO₂-Matrix. Die nur sehr geringen Abweichungen der Peakpositionen und -höhen während der 100 Zyklen spiegelt die hohe Stabilität der Dünnschichtfilme bei der Li-Insertion wieder. Aus dem Quotienten der Ladungsmengen der Insertion und Extraktion kann eine Beurteilung der Reversibilität dieser Redoxprozesse erfolgen. Auch hier zeigt sich im Bereich der ersten zehn Zyklen ein Anstieg der Reversibilität bis zum Erreichen eines Sättigungswertes, dargestellt in Abbildung 4-28. Dabei werden die F127/TiO₂-Filme in Abhängigkeit ihrer Kalzinationstemperatur verglichen.

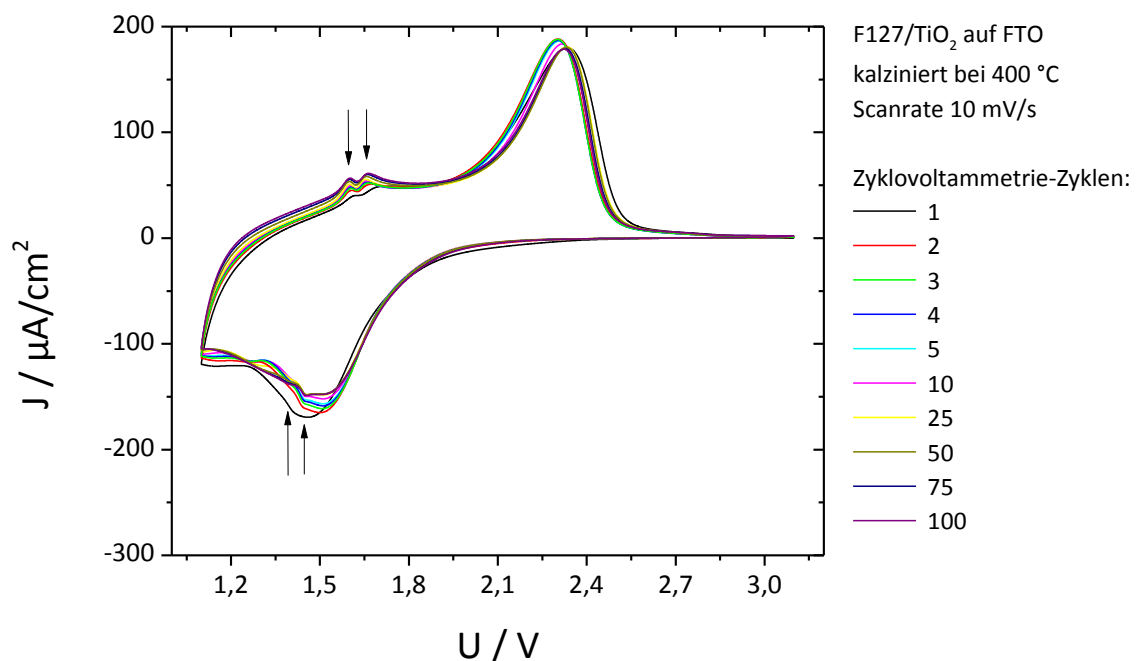


Abbildung 4-27: Zyklovoltammogramme der Li Insertion/Extraktion in F127/TiO₂-Filme kalziniert bei 400 °C in Abhängigkeit der Zyklenanzahl mit einer Scanrate von 10 mV/s (in 1 M LiN(-SO₂CF₃)₂-Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Bei den bei 600 °C kalzinierten Filmen stellt sich im Vergleich zu den beiden anderen Temperaturen erst später das Insertions-/Extraktions-Gleichgewicht ein. Mit einer Reversibilität von ungefähr 80 % liegen die Filme weit unter denen, die bei 400 und 500 °C kalziniert wurden. Diese weisen bereits ab dem zehnten Zyklus Reversibilitäten von über 90 % auf. Je höher die Zyklenanzahl steigt, desto mehr steigt sich auch die Reversibilität der Li-Insertion im Fall des F127/TiO₂-Films mit einer Kalzinationstemperatur von 600 °C. Dennoch weisen die Li-Insertionen in den

Dünnschichtfilmen basierend auf Pluronic® F 127, trotz der Abweichungen des Films bei 600 °C, allgemein sehr hohe Reversibilitäten von 80 bis 100 % auf. Die Abweichung bei 600 °C könnte für eine instabile Vernetzung des Filmes mit dem Substrat bei hohen Kalzinationstemperaturen sprechen. Neben der abnehmenden Stabilität des FTO-Substrates bei Erhöhung der Kalzinationstemperaturen, können ebenso die F127/TiO₂-Filme mit der Temperatur empfindlicher auf die Reaktionsbedingungen während der Li-Insertion reagieren und der Einbau und Ausbau von Lithium-Ionen in die Struktur erschwert sein.

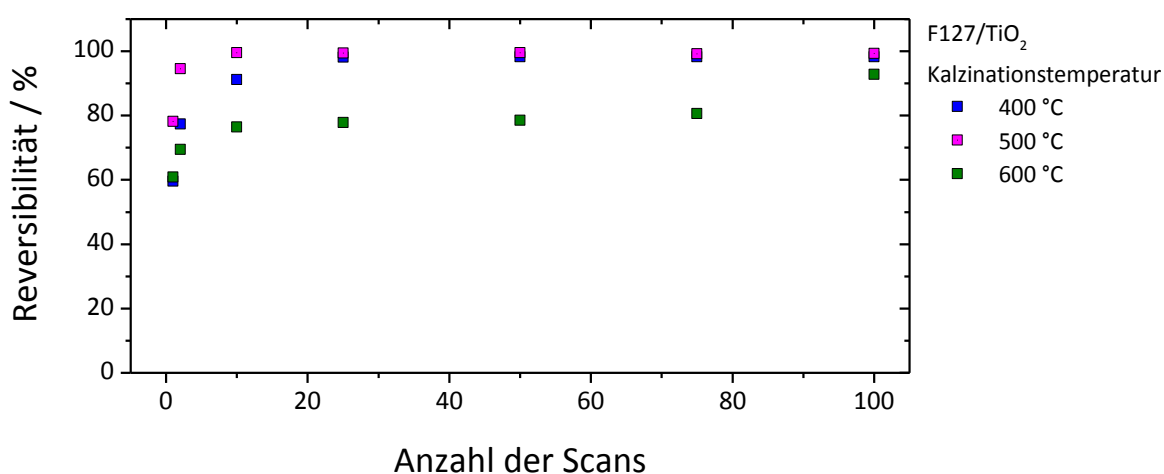


Abbildung 4-28: Darstellung der Reversibilität der Zyklen der Li-Insertion/Extraktion in F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur

Ein Vergleich der Zyklovoltammogramme der drei unterschiedlichen kalzinierten Filmreihen bei einer Scanrate von 10 mV/s ist in Abbildung 4-29 gezeigt. Dabei wurde für den Vergleich der 100. Zyklus gewählt, da alle drei Systeme in diesem Bereich ähnliche Reversibilitäten des Ein- und Ausbaus des Lithiums aufweisen. Wieder sehr deutlich ist die Veränderung im dem Bereich des kathodischen/anodischen Doppelpeaks erkennbar. Eine Kalzination bei Temperaturen höher 400 °C bewirkt eine Veränderung in der mesoporösen Struktur als auch logischerweise die mit der Temperatur verknüpfte Zunahme der Kristallinität^[3]. Letzteres kann nur aus allgemeinen Kenntnissen gezogen werden, ein direkter Nachweis ist im Fall der F127/TiO₂-Filme zumindest mittels Röntgen-Weitwinkel-Diffraktogramm nicht möglich gewesen (Abbildung 4-26). Für das Zyklovoltammogramm des Films bei 600 °C zeigt sich eine deutliche Verschiebung der

Peakposition für die Extraktion als auch die Abnahme der Peakintensitäten für die Insertion und Extraktion in das Anatas. Dieses Phänomen lässt sich, wie bereits beim Fall der P123/TiO₂-Filme auf erschwerte Diffusion der Li⁺ in das Bulkmaterial hinein und innerhalb durch strukturelle Veränderungen des Dünnschichtfilmes begründen.

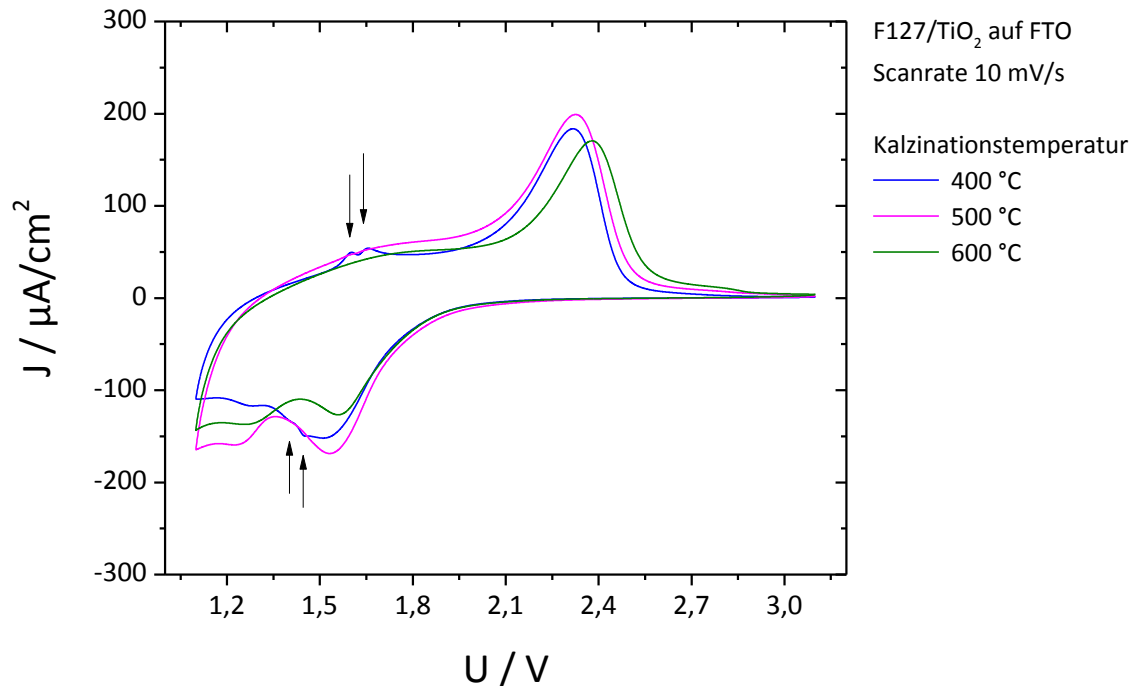


Abbildung 4-29: Zyklovoltammogramme des 100. Zyklus der Li Insertion/Extraktion in F127/TiO₂-Filmen in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur mit einer Scanrate von 10 mV/s (in 1 M LiN(-SO₂CF₃)₂-Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Aussagen über die Menge der elektrochemisch aktiven Spezies Anatas lassen sich aus elektrochemischen Messungen mit einer sehr geringen Scanrate treffen. So ist eine Verfälschung der Ergebnisse durch Einflüsse der Struktur der Filme ausgeschlossen. Für diese Versuche wurden Scanraten von 0,1 mV/s eingestellt. Die Resultate der Messungen für die Filme mit unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen sind in Abbildung 4-30 dargestellt. Analog zu den P123/TiO₂-Filmen in Abbildung 4-23 sind die Zyklovoltammogramme flacher und die Peak-Separation, die durch die mesoporöse Struktur verursacht wurde, wesentlich schmaler. Das führt jedoch auch dazu, dass der Paar-Peak bei 1,45 V und 1,65 V, verursacht durch die mesoporöse Struktur und die Einbindung von Kristalliten in eine amorphe TiO₂-Struktur, nicht mehr vorhanden ist. Die Insertions- und Extraktionspotentiale liegen nun bei den für Anatas bekannten Werten

von ungefähr 1,7 V und 2,0 V^[12, 13]. Allgemein korreliert dieses Verhalten während der Li-Insertion (Stabilität der Zyklen, Reversibilität, Peak-Separationen, Doppelpeak) sehr schön mit dem der Li-Insertion der P123/TiO₂-Filme und bestätigt in beiden Fällen die mesoporöse Struktur der Dünnschichtfilme und die Existenz von Anatas in einem amorphen TiO₂-Netzwerk.

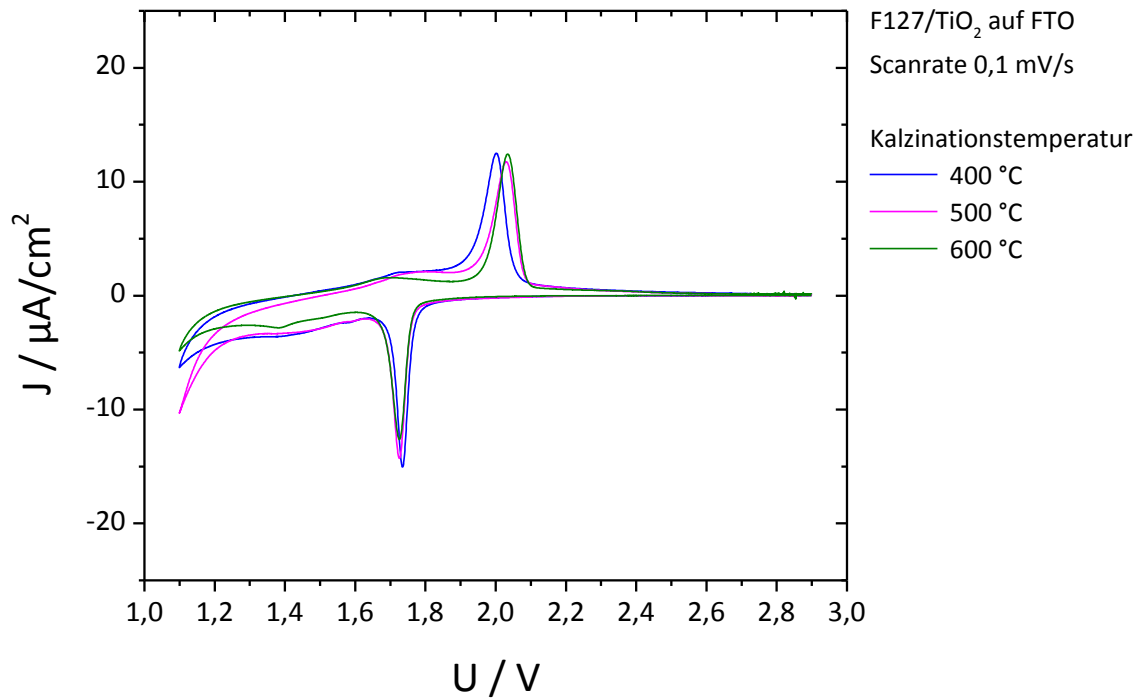


Abbildung 4-30: Zyklovoltammogramme der Li Insertion/Extraktion in F127/TiO₂-Filme in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur mit einer Scanrate von 0,1 mV/s (in 1 M LiN(-SO₂CF₃)₂-Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Die quantitativen Auswertungen der elektrochemischen Messungen des Anatas-Anteils in den F127/TiO₂-Filmen in Tabelle 4-6 geben den Eindruck wieder, der sich bereits bei der Betrachtung der Zyklovoltammogramme ergibt. Neben einer deutlichen Verschiebung des Extraktionspotentials der Filme bei 500 und 600 °C, ist keine Veränderung der Peakhöhe bzw. eine Erhöhung der Stromdichte ersichtlich. Diese spiegelt im Allgemeinen auch das Verhalten der Ladungsmenge wieder, die durch Integration des Peaks erhalten werden kann. Eine unveränderte Fläche unterhalb des Insertions- bzw. Extraktionspeaks hat bei Filmen mit ähnlicher Masse und Fläche keine Veränderung bei den Ergebnissen des Anteils an Anatas im Film zur Folge. Dies zeigt sich

deutlich in den Resultaten in Tabelle 4-6, bei denen der Anteil des Anatas im Film tendenziell von 45 mol % für Filme bei 400 °C auf 43 und 42 mol % für Filme bei 500 und 600 °C kalziniert sinkt. Dieses Verhalten ist weder konsistent mit anderen Studien der Li-Insertion an mesoporösen Filmen^[12-14, 148, 149] noch entspricht es dem Kristallisationsverhaltens mit steigender Temperatur wie es vom TiO₂ bekannt ist. Da sich die Methode jedoch bereits in den Studien bewährt hat, als auch bereits ermittelte Ergebnisse zu den P123/TiO₂-Filmen von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[12] im Rahmen dieser Arbeit reproduziert werden konnten, ist das ungewöhnliche Verhalten nicht auf das Messverfahren an sich sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Stabilität und Anfälligkeit der F127/TiO₂-Filme auf die Reaktionsbedingungen bei der Li-Insertion zurückzuführen. Filme, die eine Kalzination oberhalb von 400 °C erfahren, sind für die Li-Insertion nicht geeignet. Das Resultat des F127/TiO₂-Filmes, kalziniert bei 400 °C mit einem Anatas-Anteil von ungefähr 45 mol % entspricht nur zwei Drittel des Wertes, der für P123/TiO₂-Filme bei 400 °C erhalten wird. Dieses Ergebnis korreliert gut mit den Beobachtungen, die bei der Röntgen-Weitwinkel-Diffraktometrie gemacht wurden. Während bei P123/TiO₂-Filmen der dominante (101)-Reflex mit sehr geringer Intensität nachgewiesen werden konnte, ist im Fall der F127/TiO₂-Filmen nur schwer eine Aussage zur Sichtbarkeit dieses Reflexes zu treffen. Die Ergebnisse der Filme bei 500 und 600 °C lassen sich aufgrund des oben diskutierten Phänomens nicht vergleichen. Durch die fehlende Beurteilung des Anteils an Anatas in höher kalzinierten F127/TiO₂-Filmen sind diese jedoch auch nur bedingt hinsichtlich späterer photokatalytischen Auswertungen verwendbar. Darum wird im Rahmen dieser Arbeit die heterogene Photokatalyse anhand der P123/TiO₂-Filme untersucht und nur vereinzelt das andere System basierend auf Pluronic® F 127 betrachtet.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften mittels UV/vis-Spektroskopie bestätigt auch den höher kalzinierten F127/TiO₂-Filmen eine sehr ähnliche und gute Transparenz von 80 bis 100 % im Bereich des sichtbaren Lichtes (Abbildung 4-31). Die Bandkantenenergien und Absorptionsmaxima, die sich aus der Darstellung der *tauc plot* der einzelnen Spektren ermitteln lassen, ändern sich mit der steigenden Kalzinationstemperatur von 400 auf 500 °C nur unwesentlich von 3,51 auf 3,48 eV, während bei Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf 600 °C eine deutlichere

Verringerung auf 3,39 eV sichtbar ist (Tabelle 4-7). Die Kompaktierung der Nanopartikel in den F127/TiO₂-Filme scheint besonders im Bereich von 600 °C deutlich zu zunehmen, die zu einer Verschiebung der Bandkante in Richtung Anatas Bulkmaterial mit 3,2 eV führt. Damit zeigen höher kalzinierte F127/TiO₂-Filme in Bezug auf die Bandkantenenergie ein anderes Verhalten als es für P123/TiO₂-Filmen beobachtet werden konnte, bei denen eine kaum merkliche Änderung der Bandkantenenergie festgestellt wurde (Tabelle 4-7 und Abbildung 4-24).

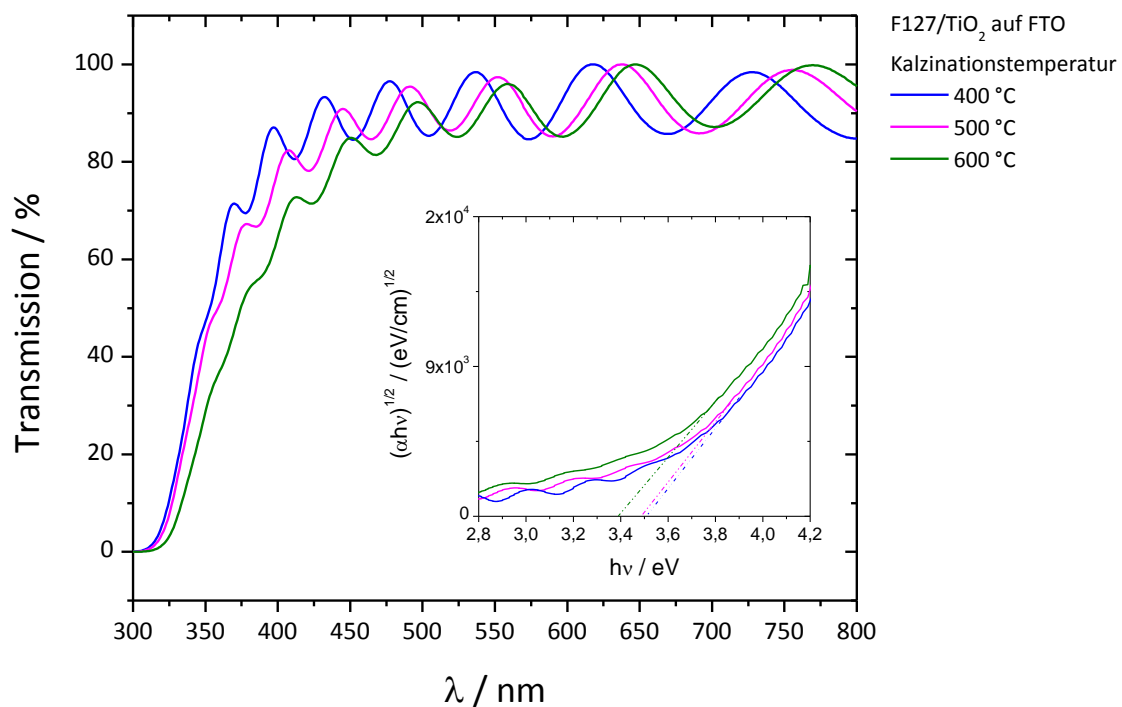


Abbildung 4-31: Transmissionspektren der F127/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur mit Inset: *tauc plots* zur Ermittlung der Bandkantenenergie des TiO₂ (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Die in diesem Abschnitt gezeigten Untersuchungen der Mesoporosität bei steigender Kalzinationstemperatur am Beispiel der P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme zeigen sehr deutlich das Kollabieren der Mesostruktur durch vermehrtes Kompaktieren der Nanopartikel einhergehend mit der Abnahme der Schichtdicke und des veränderten Sorptionsverhaltens. Die Erhöhung des Kristallisationsgrades bzw. des Anteils an Anatas ließ sich bei den sehr dünnen Schichten nur eingeschränkt durch Röntgen-Weitwinkel-Diffraktometrie untersuchen, so dass zusätzlich elektrochemische Messungen in Form der Li-Insertion durchgeführt wurden. Die für mesoporöse TiO₂-Systeme typische

Charakteristika der Li-Insertion, gekennzeichnet durch das Vorliegen der Insertions- bzw. Extraktionspotentiale der jeweiligen elektrochemisch aktiven Spezies als auch durch die Einflüsse der mesoporösen Struktur, konnte detailliert an beiden Filmsorten gezeigt werden. Über diese empfindliche Methode ließ sich die elektrochemisch aktive Spezies Anatas in den P123/TiO₂-Filmen qualitativ und quantitativ nachweisen und in Korrelation zur Erhöhung der Kalzinationstemperatur auch eine Zunahme des Anteils der kristallinen Phase aufgezeigt werden, der sehr gut den bereits veröffentlichten Studien entsprach. Die quantitative Auswertung der Li-Insertion an F127/TiO₂-Filmen war für die Filme mit Kalzinationstemperaturen nicht möglich, so dass keine Beurteilung hinsichtlich der Abnahme der Mesostruktur durch steigende Kristallinität des TiO₂ vorgenommen werden konnte. Für die weiteren Versuche und Studien im Folgenden der Arbeit wurde sich aufgrund der besseren Charakterisierung im Wesentlichen auf P123/TiO₂-Filme beschränkt.

Beide Filmsorten besitzen unabhängig von der Kalzinationstemperatur eine sehr hohe Transparenz. Während die Bandkante des Anatas, gekennzeichnet durch die Größe der Nanopartikel, im mesoporösen System basierend auf Pluronic P 123 kaum eine Veränderung zeigt und eine wesentliche Vergrößerung der Nanopartikel ausgeschlossen werden kann, ist in F127/TiO₂-Filmen ein völlig anderer Trend sichtbar. Mit Zunahme der Temperatur steigt sinkt die Bandkantenenergie deutlich, was in Korrelation zu einem deutliches Wachstum der Anatas-Nanopartikel steht.

4.1.4 Untersuchung zu unterschiedlichen Schichtdicken

Am Beispiel der P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme wurde neben der Einflüsse auf die Mesoporosität und Kristallinität ebenso Untersuchungen zu unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt. Hintergrund sind die relativ geringen Schichtdicken der mesoporösen Filme von ungefähr 290 nm für P123/TiO₂-Filme und etwa 180 nm für F127/TiO₂-Filme. Eine Vergrößerung der Schichtdicke führt damit verbunden zu einer Erhöhung der inneren Oberfläche, so dass mehr Adsorptionsplätze für die Testschadstoffe bei photokatalytischen Prozessen zu Verfügung stehen, als auch zu einer Erhöhung der photokatalytisch-aktiven Spezies an Anatas bei Einsatz eines

mehrschichtigen Filmes. Bieten mehrschichtige Filme eine Zugänglichkeit des Porensystems durch die Schichten bis an das Substrat, könnten mehrschichtige Filme erheblich zur Erhöhung der Photoneneffizienz beitragen. Zur Untersuchung von mehrschichtigen Filmen wurden jeweils ein-, zwei- und dreischichtige Filme auf Glas-Substrat mit der Kalzination bei 400°C als jeweiliger Zwischenschritt hergestellt. Die Herstellung eines vierschichtigen Filmes war aufgrund der Instabilität des am Ende erhaltenen Filmes, erkennbar durch Risse in der Beschichtung und Abblättern vom Substrat, nicht erfolgreich.

Die Beschaffenheit der einschichtigen P123/TiO₂-Filme auf Glas wurde bereits eingehend in Abschnitt 4.1.1 erläutert, die sich durch eine mesoporöse Oberfläche und einer verzerrten worm-like Porenstruktur kennzeichnet. In Abbildung 4-32 sind die Untersuchungen der Oberflächenstruktur der zwei- und dreischichtigen P123/TiO₂-Dünnschichtfilme mittels Rasterelektronenmikroskopie dargestellt. In (A) und (C) sind jeweils die Oberflächen der obersten Schicht dargestellt. Die Schichten besitzen wie ein einschichtiger Film eine mesoporöse Struktur mit Poren im Bereich bis zu 10 nm. Unregelmäßigkeiten bzw. Partikel-Anhäufungen auf der Oberfläche stammen von der Präparationstechnik der Proben für die Elektronenmikroskopie. Dazu wurden mit dem Skalpell Teile des Films abgekratzt und diese auf einen Graphit-Probenträger gestäubt. Dadurch sind vereinzelt Bruchstücke auf den Oberflächen zu finden. Durch diese Präparationstechnik lassen sich auch Probenstellen untersuchen wie in (B) abgebildet. Es ist ein Querschnitt eines zweischichtigen Filmstückes zu sehen, bei dem recht deutlich die Grenze zwischen den beiden TiO₂-Schichten (mit den Pfeilen markiert) erkennbar ist. Eine Aussage zu den Schichtdicken der einzelnen Schichten mittels dieser Aufnahme kann nicht gemacht werden, da das Bruchstück des Filmes leicht geneigt liegt, so dass gemessene Dicke von der realen Dicke des Filmes je nach Winkel abweicht.

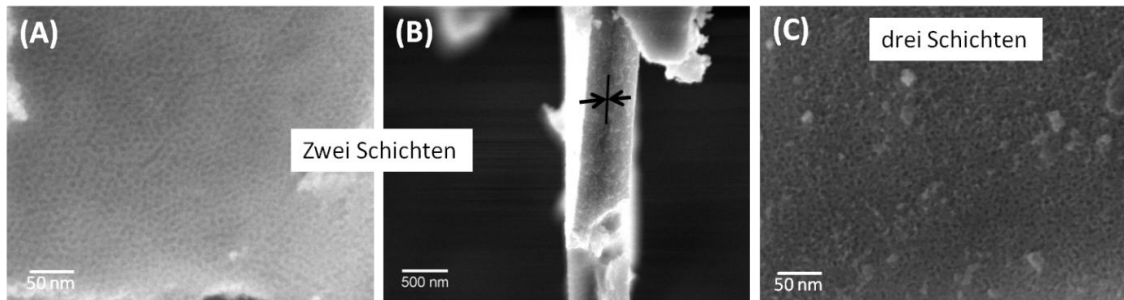


Abbildung 4-32: REM-Aufnahmen (Oberfläche und Querschnitt) von mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilm-Segmenten: (A und B) zwei Schichten, (C) drei Schichten (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Exakte Bestimmungen der Schichtdicken wurden mit Profilometrie durchgeführt und sind in Abbildung 4-33 grafisch dargestellt. Im Fall der P123/TiO₂-Filme ist deutlich erkennbar, dass sich die Schichtdicken mit der Anzahl der Schicht nicht multipliziert, sondern der Zuwachs der Schichtdicke mit jeder neuen Schicht abnimmt. Während ein einschichtiger Film noch eine Schichtdicke von 290 nm aufweist, sind es bei einem zweischichtigen Film nur 440 nm. Das würde einer Schichtdicke der zweiten Schicht von etwa 150 nm entsprechen, unter der Annahme das eine erneute Kalzination nicht die erste Schicht bzw. deren Porosität beeinträchtigt. Ein dreischichtiger Film besitzt im Mittel eine Schichtdicke von etwa 530 nm, was eine Schichtdicke von 90 nm für die 3. Schicht bedeutet.

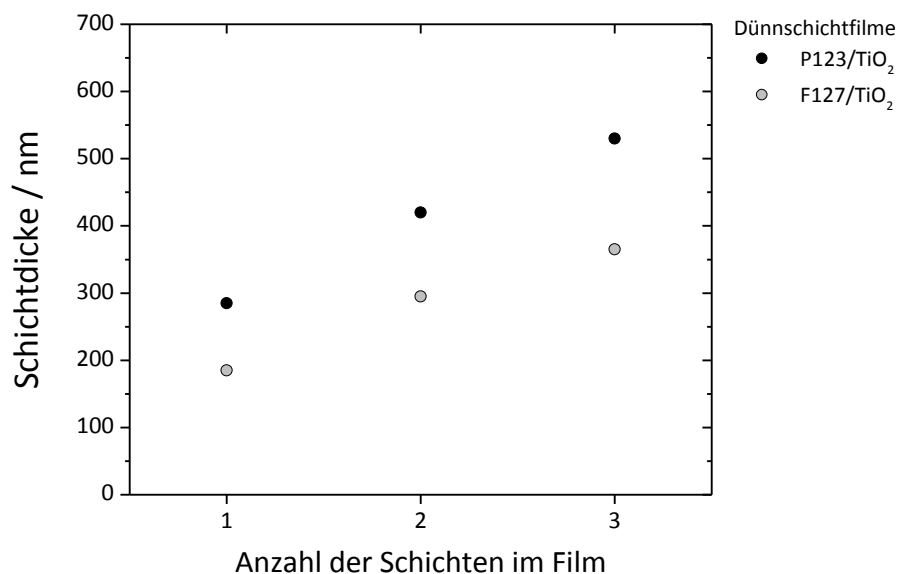


Abbildung 4-33: Darstellung der Schichtdicken der mesoporösen P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten

Analoge Beobachtungen für die Porosität der Oberfläche können auch bei Multischichten der Filmsorte F127/TiO₂ gemacht werden. Entsprechende REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4-34 dargestellt. Ebenso wie die einschichtigen Filme, siehe Abbildung 4-1, besitzen auch die mehrschichtigen Dünnschichtfilme ((A) und (C)) eine gut geordnete mesoporöse Oberfläche. Bruchstücke auf den Oberflächen stammen auch hier von der bereits beschriebenen Präparationstechnik ab. Am Querschnitt eines zweischichtigen F127/TiO₂-Filmes lassen sich die einzelnen Schichten deutlich erkennen (B). Auch hier kann die Dicke der einzelnen Schichten nicht aus der Aufnahme bestimmt werden, da eine Neigung des Bruchstückes nicht ausgeschlossen werden kann und zu einer Verfälschung der Resultate führen würde.

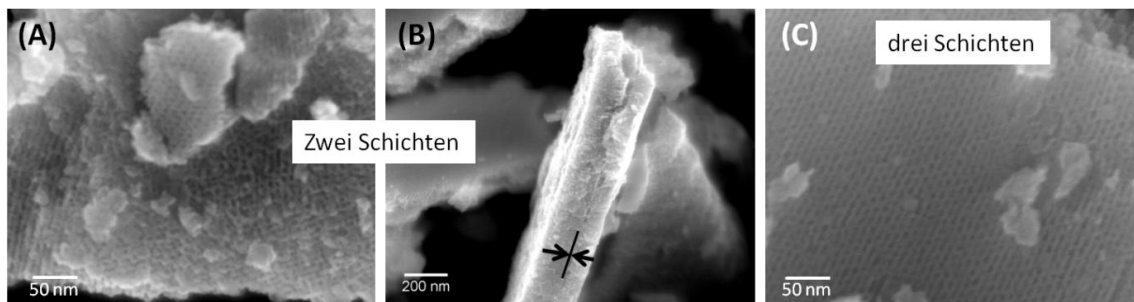


Abbildung 4-34: REM-Aufnahmen (Oberfläche und Querschnitt) von mesoporösen F127/TiO₂-Dünnschichtfilm-Segmenten: (A) zwei Schichten, (B) drei Schichten
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Die Schichtdicken wurden darum analog der P123/TiO₂-Filme mit Profilometrie bestimmt. Ein zweischichtiger Film besitzt eine Gesamtschichtdicke von 290 nm, was unter der Annahme der unveränderten Struktur der ersten Schicht einer Dicke von etwa 120 nm für die zweite Schicht entspricht. Die dritte Schicht hingegen ist nur noch 60 nm breit, wenn die Gesamtschichtdicke zu 350 nm bestimmt wird (Abbildung 4-33).

Um die Beobachtungen bezüglich der Schichtdicken zu validieren, wurden am Beispiel der P123/TiO₂-Filme präparierte Querschnitte der Dünnschichtfilme mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechenden Resultate sind in Abbildung 4-35 für einen zwei- und einen dreischichtigen P123/TiO₂-Film auf Glas gezeigt. Sehr deutlich sind die einzelnen Teilschichten im Film erkennbar, die sich voneinander deutlich durch die abnehmende Schichtdicke unterscheiden, was

konsistent zu den ermittelten Ergebnissen der Profilometrie entspricht. Das poröse System ist im zweischichtigen Film in beiden Schichten identisch und relativ gut geordnet. Im Fall des dreischichtigen Filmes ist neben der unterschiedlichen Dicken der Teilschichten auch deutlich erkennbar, dass das poröse System der oberen Schichten in sich kollabiert und nur noch grobe Porenstrukturen sichtbar sind. Die Schichten sind für eine dreifache Kalzination nicht stabil genug und das Porensystem schrumpft zusammen.

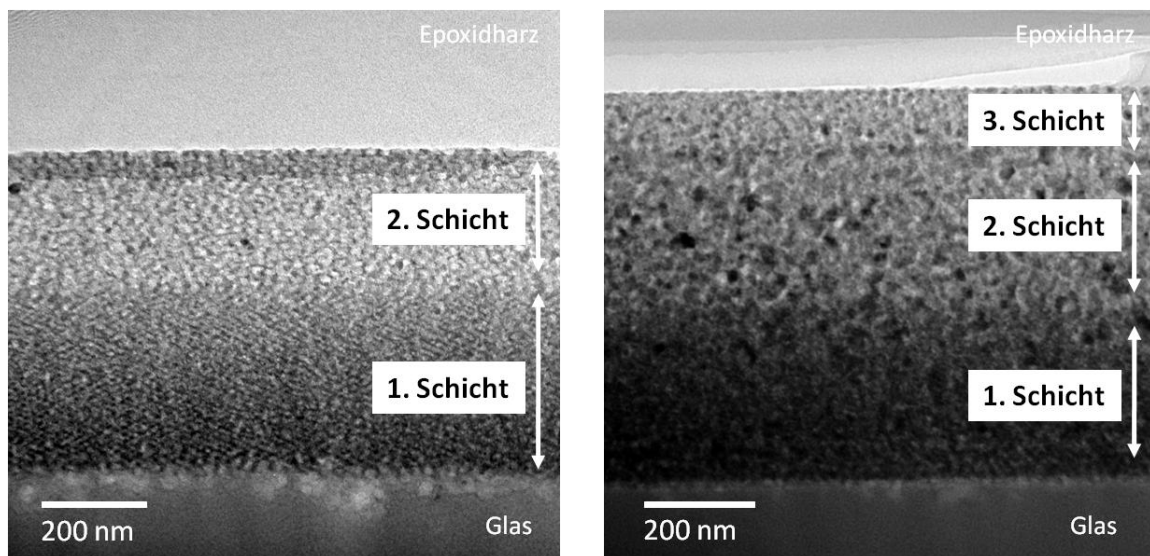


Abbildung 4-35: HRTEM-Querschnittsaufnahmen der mehrschichtigen P123/TiO₂ Filme auf Glas (Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Die stetig abnehmende Dicke pro Schicht wird vermutlich durch die schlechte Wechselwirkung bzw. Benetzung des Substrates, in dem Fall die poröse TiO₂-Oberfläche, mit den Mizellen des Templates hervorgerufen.

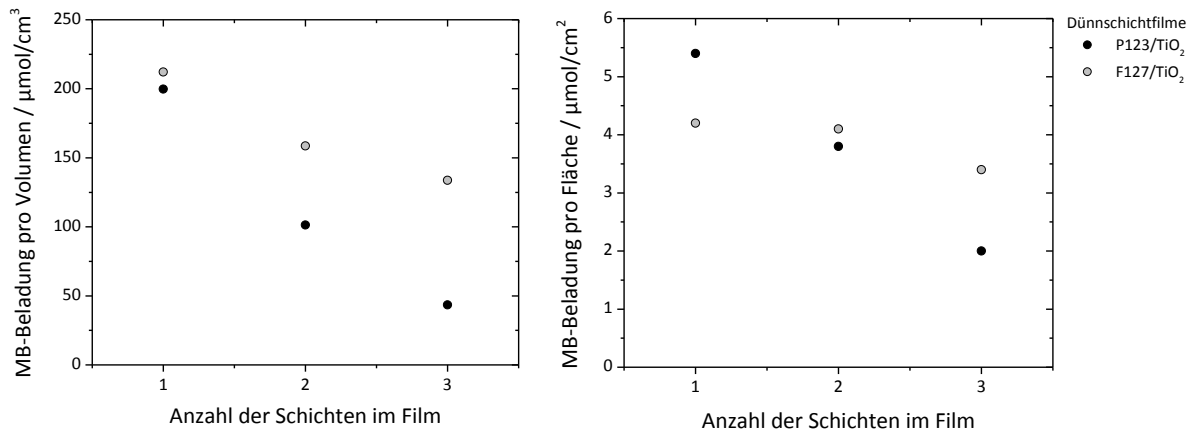


Abbildung 4-36: MB-Farbstoff-Beladung von mehrschichtigen mesoporösen P123/TiO₂-Filmen in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten
(Beschichtungsgeschwindigkeit 70 mm/min)

Eine Beurteilung der Zugänglichkeit des Porensystems in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten wurde mittels MB-Farbstoffbeladung untersucht und ist für die P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme in Abbildung 4-36 vergleichend dargestellt. Die Betrachtung der Farbstoffbeladungen pro Volumen und Fläche zeigen für beide Filmsorten eine Abnahme mit Erhöhung der Schichtanzahl. Im Fall der P123/TiO₂-Filme ist diese Abnahme jedoch drastischer. Schlussfolgernd kann davon ausgegangen werden, dass trotz der größeren Gesamtschichtdicken eine Verschlechterung der Zugänglichkeit des Porensystems gegeben ist und die Adsorption des Farbstoffes nicht bis in die unterste Schicht stattfindet. Ab der dritten Schicht kommt zusätzlich noch das Kollabieren der Porenstruktur hinzu, so dass im Gegensatz zur zweiten Schicht eine noch stärkere Abnahme der Farbstoffbeladung stattfindet.

Die Herstellung mehrschichtiger P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme, attraktiv für die Anwendung in der Photokatalyse, führt zu porösen Multischichten, deren einzelne Schichtdicken mit Anzahl der Schicht stetig abnehmen verursacht durch schlechtere Wechselwirkungen zwischen dem Substrat, die poröse TiO₂-Schicht, und die Mizellen des Templates. Die Zwischenkalzinationen bedingen im Fall der P123/TiO₂-Filme ein Kollabieren der Porenstruktur ab der dritten Schicht. Die Porenzugänglichkeit in allen Filmen sinkt mit steigender Anzahl der Schichten im Film, gezeigt am Beispiel der drastisch sinkenden Farbstoffbeladungen. Die Filme werden dennoch hinsichtlich ihrer

photokatalytischen Aktivität (siehe Kapitel 4.3) untersucht und entsprechend ihrer Schichtdicken verglichen.

4.1.5 Mesoporöse Dünnschichtfilme als Vergleichssysteme

Um entsprechend bei Ergebnissen aus bestimmten Untersuchungen Rückschlüsse auf mögliche Einflüsse des Materials oder auch des Kristallinitätsgrades zu ziehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken zwei weitere Dünnschichtfilm-Sorten untersucht. Dabei handelt es sich um KLE/TiO₂- und P123/SiO₂-Dünnschichtfilme. Letzte wurden nur hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften (Isolator) und ihrem Haftungsverhalten auf dem Substrat beurteilt, so dass eine Charakterisierung nur mittels Elektronenmikroskopie stattfand.

4.1.5.1 KLE/TiO₂-Dünnschichtfilme

Vergleichend zu den bisher sehr detailliert betrachteten und analysierten Filmsorten P123/TiO₂- und F127/TiO₂ wurden für die spätere Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften neben kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren auch andere Dünnschichtfilme verwendet. Besonders attraktiv sind dafür TiO₂-Dünnschichtfilme, die mit KLE hergestellt werden. Hierbei handelt es sich um ein Diblockkopolymer, was derzeit noch nicht kommerziell produziert wird und zum Zwecke der Herstellung von der Arbeitsgruppe von Prof. Smarsly an der Universität Gießen zur Verfügung gestellt wurde. Sein Einsatz führt zu hoch geordneten Mesostrukturen, die sich zudem mit steigender Kalzinationstemperatur und steigendem Anatas-Anteil nur geringfügig ändern. Dies beruht auf dessen besseren thermischen Stabilitäten bis 450 °C, was eine zusätzliche Stabilisierung der Mesostruktur während der Kalzination bewirkt, und die Bildung dickerer TiO₂-Wände, die eine Nanopartikel-Bildung wesentlich besser kompensieren können^[12, 23, 24]. Die KLE/TiO₂-Filme wurden zum Zwecke der Untersuchung des Kristallinitätsgrades auf FTO mit Dip-Coating aufgetragen. Eine Untersuchung der Porenstruktur abhängig von dem Substrat war im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte eine Filmoberfläche mit einer sehr hohen Homogenität und Rissfreiheit festgestellt werden (Abbildung 4-37). Die Porenstruktur zeigt domänenweise eine Tendenz zur relativ guten Ordnung der Poren, die aber nicht so exakt dem entspricht, wie in der Literatur gezeigt und beschrieben^[23]. Dies wirkt sich jedoch für die spätere Anwendung in den photokatalytischen Untersuchungen nicht weiter aus. Es sind deutlich die dickeren TiO_2 -Wandstrukturen erkennbar, die mit etwa 15 nm deutlich über den Porengrößen mit ungefähr 10 nm liegen.

Die Untersuchung von Querschnitten dieser Dünnschichtfilme auf FTO anhand der Transmissionselektronenmikroskopie, wie in Abbildung 4-38 gezeigt, gibt einen tieferen Einblick in die Porenstruktur. Im Vergleich zu den P123/ TiO_2 - und F127/ TiO_2 -Filmen ist erst einmal eine deutlich geringere Schichtdicke von 100 bis 150 nm sichtbar, die sich auch anhand von Profilometrie-Messungen bestätigen lässt.

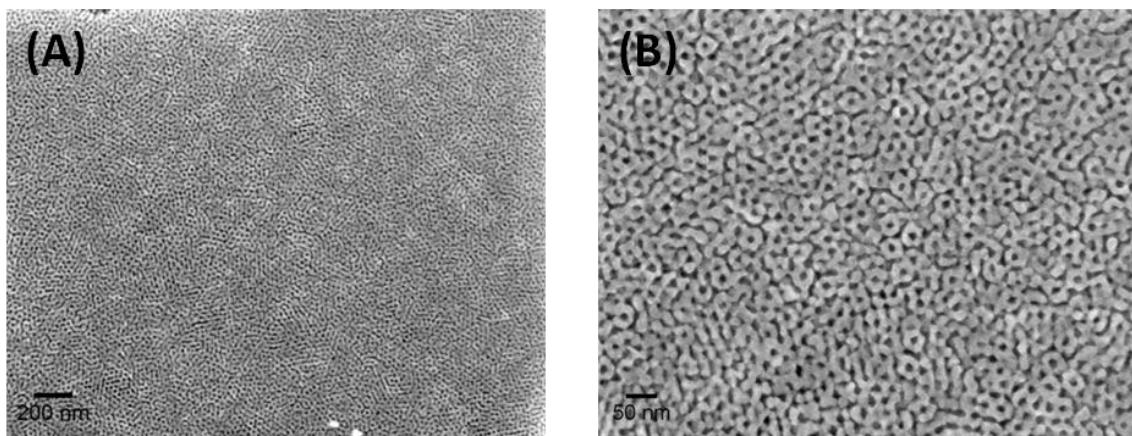


Abbildung 4-37: REM-Aufnahmen der Oberfläche von KLE/ TiO_2 -Dünnschichtfilmen auf FTO
(Beschichtungsgeschwindigkeit 80 mm/min, Kalzination bei 400 °C)

Ebenso sind bestimmte Bereiche im Film sichtbar, in denen Hohlräume zwischen dem Film und dem FTO Substrat vorhanden sind, die auf eine schlechte Benetzung des Substrates während des Beschichtungsvorganges hinweisen und vermutlich durch die Viskosität des Sols und der relativ schnellen Trocknung verursacht wurden. So kann die Schicht vor der Gelbildung, die bereits Sekunden nach dem Herausziehen aus dem Sol einsetzt, nicht gleichmäßig über das Substrat „fließen“. Die Porenstruktur im Querschnitt unterliegt einer weniger guten Ordnung, als auf der Oberfläche ersichtlich war. Die TiO_2 -Strukturen sind kanalartig senkrecht zum Substrat gewunden und ähneln leicht dem

Aussehen der Strukturen der P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf FTO, siehe Abbildung 4-8 und Abbildung 4-12. Anhand der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich ein großer Anteil an kristallinem Material im Dünnschichtfilm identifizieren. Dabei können über die Ermittlung der Netzebenenabstände die dominanten (101)- und (200)-Ebenen mit $d_{101} = 0,35 \text{ nm}$ und $d_{200} = 0,19 \text{ nm}$ des Anatas identifiziert werden. Die Wandbreite von etwa 15 nm und Porengrößen im Bereich von 10 nm lassen sich anhand der TEM- und HRTEM-Aufnahmen sehr gut bestätigen.

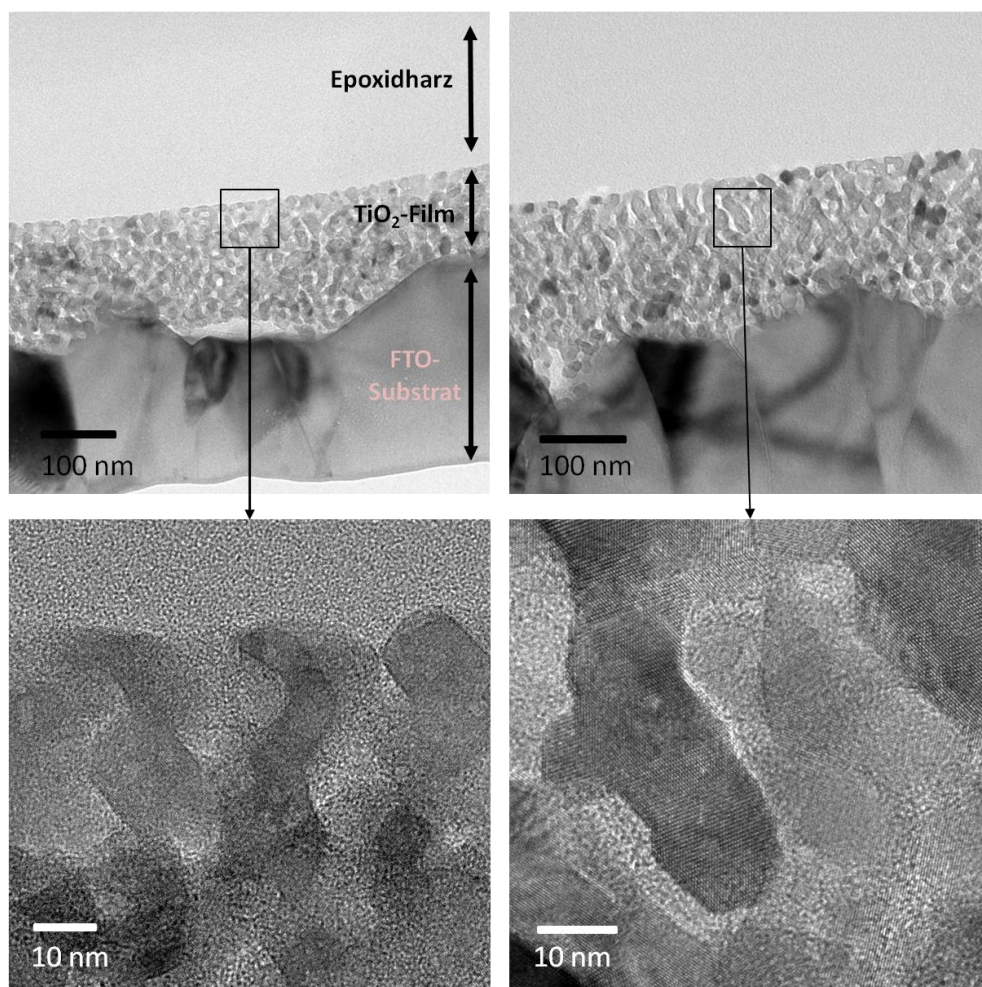


Abbildung 4-38: TEM- und HRTEM-Querschnittsaufnahmen der mesoporösen KLE/TiO₂ Filme auf FTO

(Beschichtungsgeschwindigkeit 80 mm/min; Kalzinationstemperatur 400 °C)

Das Vorliegen von Anatas als kristalline Anatas-Phase bestätigt sich durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Schichten, wie in Abbildung 4-39

grafisch dargestellt. Neben den bereits bekannten und durch die hohe Kristallinität zuzuordnenden FTO-Reflexen ist der (101)-Reflex des Anatas bei $25,4^\circ 2\theta$ erkennbar. Dieser ist bereits bei einer Kalzinationstemperatur von 400°C vorhanden und steigt in seiner Intensität bei Erhöhung der Temperatur auf 500 bzw. 600°C leicht an (Inset). Damit ähneln sie dem Verhalten, wie es auch bei den P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen vorgefunden wurde. Anhand dieser Methode lassen sich jedoch auch hier aufgrund der sehr geringen Intensität des (101)-Reflexes des Anatas, bedingt durch die sehr geringe Schichtdicke, weder Auswertungen zur Größe der Nanopartikel über die Scherrer-Gleichung noch zum quantitativen Anteil der kristallinen Phase im Film durchführen. Mittels TEM konnten Partikelgrößen im Bereich von 10 bis 20 nm identifiziert werden, wobei diese, so wie in Abbildung 4-38 gezeigt, eher als Sphäroide vorliegen.

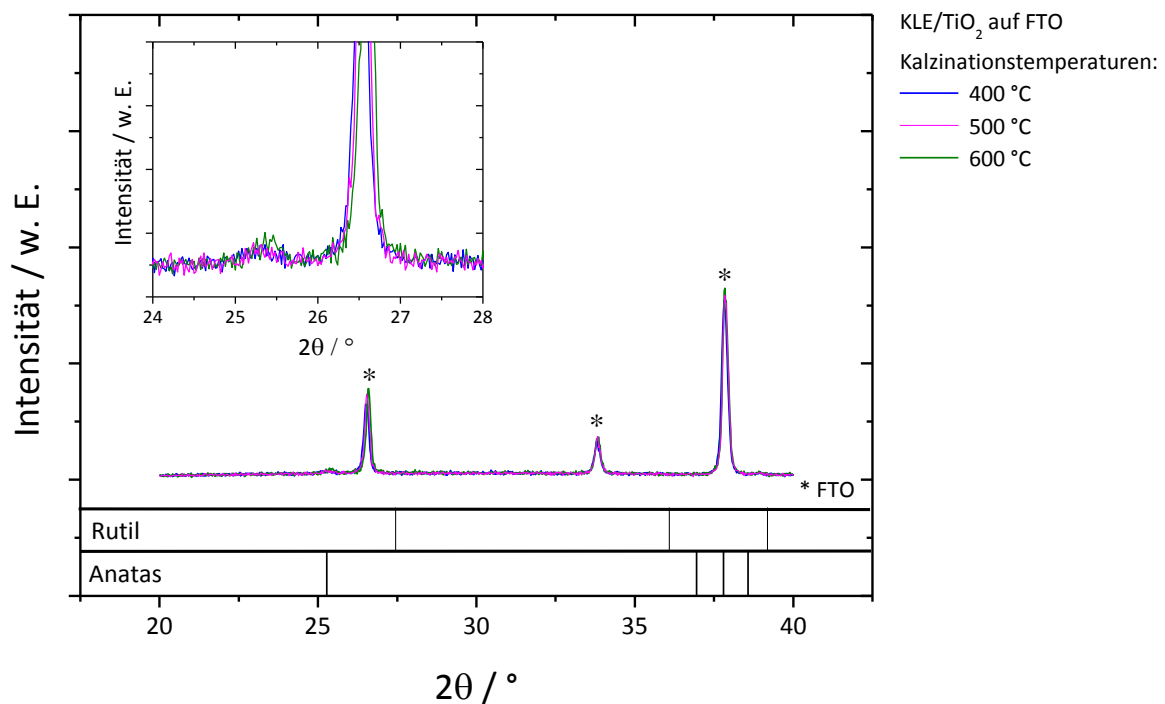


Abbildung 4-39: Röntgendiffraktogramme der mesoporösen KLE/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und Vergleichsreflexe der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil
 (Beschichtungsgeschwindigkeit 80 mm/min)

Die Anteile der kristallinen Fraktion wurden wie für die P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filme anhand der elektrochemischen Methode der Li-Insertion untersucht. Dabei konnten für

die Insertionen mit einer Scanrate von 0,1 mV/s in das TiO₂-Gerüst des KLE/TiO₂-Filmes in Abhängigkeit der Anzahl der Insertions-Zyklen betrachtet für die unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen, eine stetig steigende Reversibilität der Insertion bzw. Extraktion festgestellt werden. Dabei liegen hier vermutlich strukturelle Gegebenheiten im Film oder auch in den Nanopartikeln vor, die erst nach einer hohen Anzahl an Zyklen durch mögliche Umstrukturierungen bzw. Aufweiten des Gitters der sphäroidalen Anatas-Partikel eine maximale Reversibilität von ungefähr 95-98 % erreichen. Dabei Verhalten sich alle Filme, kalziniert bei 400, 500 und 600 °C bis auf kleine Ausreißer sehr ähnlich im Gegensatz zu den beiden anderen Filmsorten. Es liegt nahe, dass die höhere Stabilität des Filmes entscheidend zu diesen ähnlichen Verläufen ohne sehr große Abweichungen beiträgt.

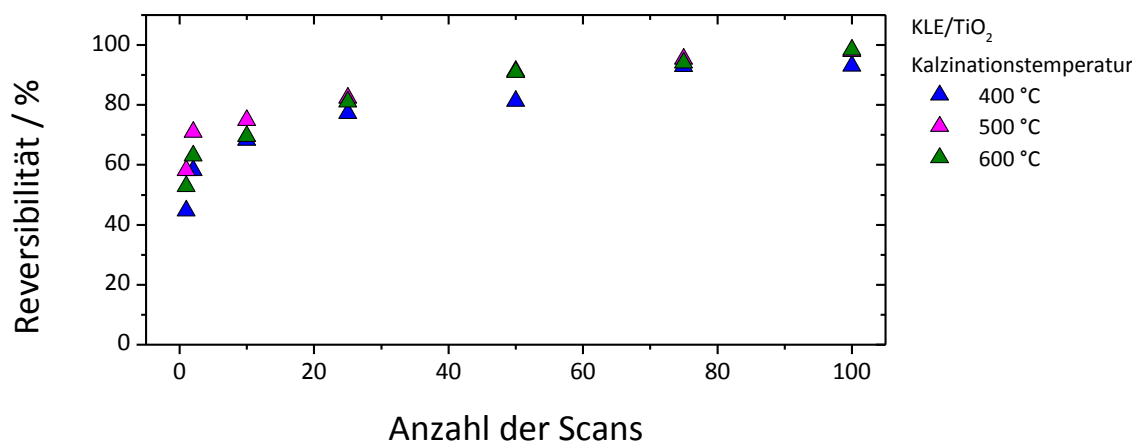


Abbildung 4-40: Darstellung der Reversibilität der Zyklen der Li-Insertion/Extraktion (Scanrate $v = 0,1$ mV/s) in KLE/TiO₂-Filmen in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur

Zur Bestimmung des qualitativen und quantitativen Anteils der kristallinen TiO₂-Phasen im Dünnschichtfilm wurden die im Zyklovoltammogramm erscheinenden kathodischen und anodischen Peaks der Insertion und Extraktion näher betrachtet. Im Bereich von 2,0 bis 2,1 V und 1,7 V sind deutlich die Extraktions- bzw. Insertionspotentiale von Li⁺-Ionen in das Anatas-Kristallgitter erkennbar. Dabei zeigt der Extraktionspeak eine leichte Verschiebung zu höheren Potential, was auf eine erschwerte Extraktion des Li⁺-Ions aus der Struktur mit steigender Temperatur hindeutet. Nur sehr geringfügig ist dieses Phänomen bei dem Insertionspeak zu erkennen. Vermutlich verursachen Defekte in der

Gitterstruktur eine Verzögerung der Extraktion des Ions, sie wirken quasi wie „Ionen-Fallen“, die beim Einbau des Li^+ -Ion weniger ins Gewicht fallen und so sehr gut die einseitige Verschiebung des Potentials erklären. Da keine Li-Insertionen mit höheren Scanraten untersucht wurden, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, ob auch KLE/ TiO_2 -Filme die für mesoporöse TiO_2 -Materialien typischen kathodischen/anodischen Doppelpeaks aufweist. Studien von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[12] belegen jedoch, dass diese zweifelsfrei auch bei KLE/ TiO_2 -Filmen auftreten. Aus den elektrochemischen Messungen konnten anschließend über die gemessene und theoretische Ladung pro Fläche der Insertionskoeffizient für Anatas und damit der prozentuale Anteil an Anatas im Film bestimmt werden, wie in Tabelle 4-8 als Übersicht dargestellt. Dabei konnten für die KLE/ TiO_2 -Filme bei 400 °C ein Anteil des Anatas von 62 mol % ermittelt werden. Dieser Wert ist geringfügig größer als der Anteil, der in P123/ TiO_2 - Filmen ist.

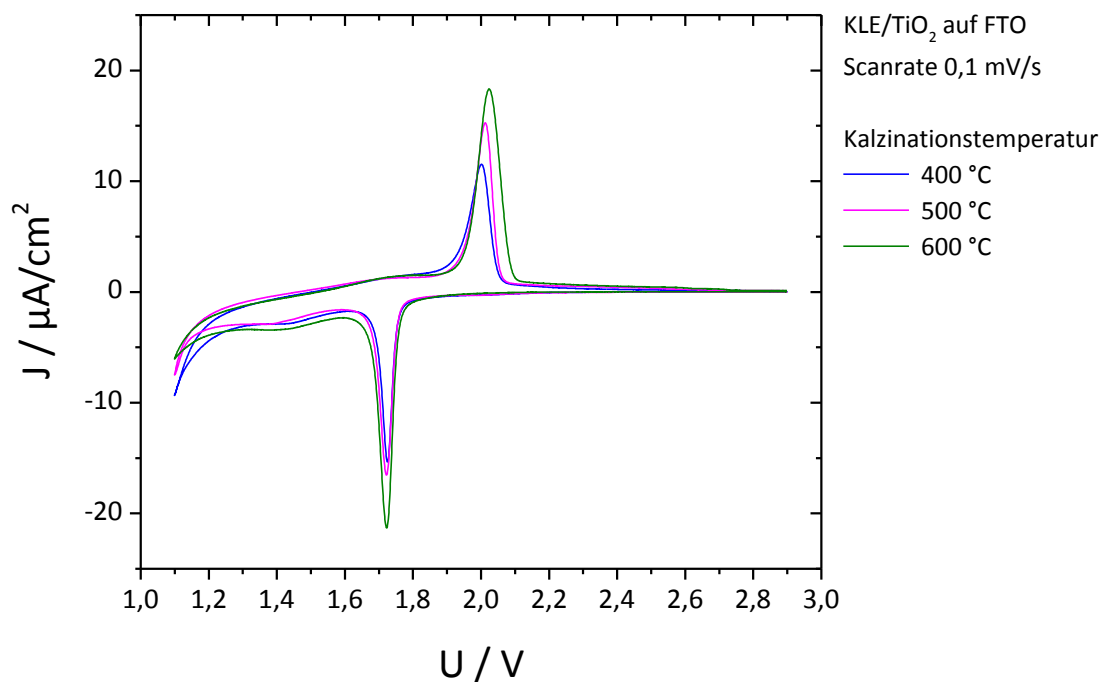


Abbildung 4-41: Zyklovoltammogramme der Li Insertion/Extraktion in mesoporöse KLE/ TiO_2 -Filme in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur mit einer Scanrate von 0,1 mV/s (in 1 M $\text{LiN}(\text{-SO}_2\text{CF}_3)_2$ -Lösung in einer Mischung (1:1) aus Ethylencarbonat und Dimethoxyethan)

Beide zeigen ein ähnliches Resultat in der Röntgendiffraktometrie und damit verbundene ähnliche Verhältnisse der Intensitäten des Anatas-Reflexes zu den FTO-

Reflexen, so dass eine quantitativ ähnliche Anatas-Phase im Bereich von 60 mol % im Dünnschichtfilm durchaus plausibel erscheint. F127/TiO₂-Filme sind dagegen mit 40 mol % Anatas deutlich geringer kristallin. In der Studie von *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[12] wurden KLE/TiO₂-Filme bei 400 °C mit Hilfe der Li-Insertion nicht untersucht. Erst ab einer Kalzinationstemperatur von 450 °C fand eine Anwendung der Methode statt und führte zu Resultaten, die in keinsten Weise zu den hier ermittelten Daten übereinstimmen. Das gemessene Zyklovoltammogramm ist im Vergleich zum hier gezeigten Ergebnis wesentlich breiter und weist nur sehr kleine Insertions- und Extraktionspotentiale auf. Aus diesen Messungen konnte so eine kristalline Phase von Anatas von kleiner 5 mol % ermittelt werden. Das Ergebnis ist in sich mit der elektrochemischen Messung konsistent, spiegelt jedoch ein völlig anderes Verhalten wieder, als hier nachgewiesen werden konnte. In beiden Fällen scheinen völlig unterschiedlich kristalline Filme vorzuliegen, trotz ähnlicher Kalzinationstemperaturen und -bedingungen. Dass allein die Verwendung unterschiedlicher Öfen bzw. Temperaturschwankungen die Ursache dieser Abweichung ist, kann nachträglich nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4-8: Übersicht der aus den elektrochemischen Messungen in Abbildung 4-41 ermittelten Größen für die Bestimmung des Anatas-Anteils in den KLE/TiO₂-Dünnschichtfilmen

Film	Kalzinations- Temperatur	Q _{theor} in mC/cm ²	Q _{calc} in mC/cm ²	Q _{calc} /Q _{theor}	Anteil an Anatas*
				bzw. x	
	in °C				in mol %
KLE/TiO ₂	400	55,45	17,30	0,31	62
	500	53,72	18,93	0,35	70
	600	55,35	26,13	0,47	94

Die Betrachtung der quantitativen Auswertungen für Filme, die bei 500 °C und 600 °C kalziniert wurden, zeigen wieder ein ähnliches Bild, wie bereits durch *FATTAKHOVA-ROHLFING* et al.^[12] nachgewiesen werden konnte. Eine Steigung des Anatas-Anteils von 70 auf 94 mol % konnte ermittelt werden. Die Filme zeigen hinsichtlich ihrer kristallinen

Struktur sehr ähnliche Resultate zu denen der P123/TiO₂-Filme, einzig die Form ihrer Partikel, Sphäroide im Fall der KLE/TiO₂-Filme, weicht leicht ab.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften anhand der UV/Vis-Spektroskopie und der Berechnung des *tauc plots* geben Aufschluss über die Transparenz der Filme als auch über die Bandkantenenergien der vorliegenden Anatas-Phase abhängig von der Kalzinationstemperatur. Für alle drei betrachteten Filme ist durchgängig eine sehr gute Transparenz der Filme zwischen 80 und 100 % sichtbar, gezeigt in Abbildung 4-42. Im Bereich unterhalb von 400 nm fällt die Transmission sehr deutlich auf nahezu 0 % ab, was das typische Verhalten von TiO₂ als Halbleiter darstellt und der Absorption von Licht mit Energie gleich bzw. größer der Energie der Bandlücke entspricht. Aus den ermittelten *tauc plots* lassen sich die zu den jeweiligen Filmen zugehörigen Bandkantenenergien des Anatas ermitteln, wie als Übersicht in Tabelle 4-9 dargestellt. Dabei ist ein leicht fallender Trend von 3,55 eV zu 3,46 eV mit steigenden Kalzinationstemperaturen von 400 °C auf 600 °C zu erkennen.

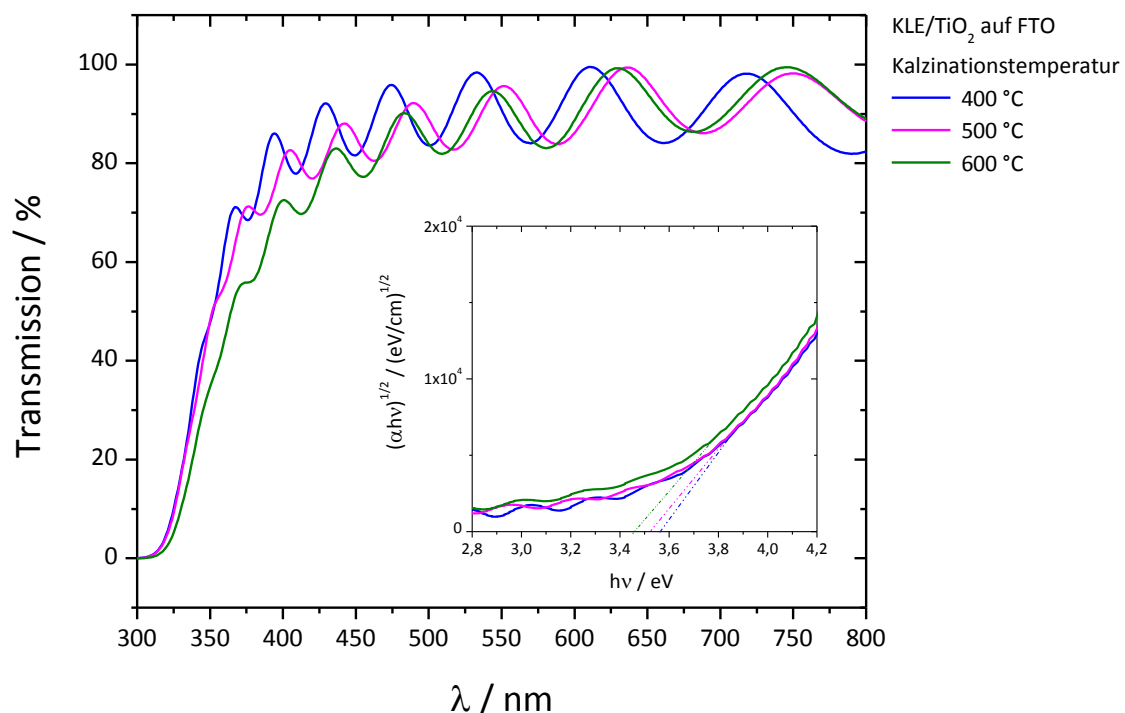


Abbildung 4-42: Transmissionspektren der mesoporösen KLE/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur mit Inset: *tauc plots* zur Ermittlung der Bandkantenenergie des TiO₂

(Beschichtungsgeschwindigkeit 80 mm/min)

Ursache des leichten Sinkens der Energie der Bandlücke ist die Zunahme der Kompaktierung des porösen Filmes, die sich auch deutlich bei den beiden anderen Filmsorten in den Energien der Bandlücken zeigte (Abbildung 4-10 und Abbildung 4-14). In ihrer Größenordnung entsprechen sie den P123/TiO₂-Filmen auf FTO, so dass von einer ähnlichen Verteilung der Nanopartikelgrößen ausgegangen werden kann (Vergleich siehe Tabelle 4-4).

Tabelle 4-9: Übersicht der Bandkantenenergien und Absorptionsmaxima für KLE/TiO₂-Filme auf FTO in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur

Dünnschicht- film	Bandkantenenergien / Absorptionsmaxima					
	400 °C		500 °C		600 °C	
	in eV	in nm	in eV	in nm	in eV	in nm
KLE/TiO ₂	3,55	350	3,52	353	3,46	359

Die KLE/TiO₂-Dünnschichtfilme auf FTO, die als Vergleichsmodell in der Photokatalyse, herangezogen werden, zeigen eine gute Ausbildung und vergleichbare Mesostruktur wie die der F127/TiO₂- und P123/TiO₂-Filme auf FTO. Sie unterscheiden sich, gegensätzlich zu Aussagen in der Literatur^[12], nur geringfügig hinsichtlich ihres kristallinen Anatas-Anteils. Entsprechend den Untersuchungen der optischen Eigenschaften zeigen die Filme ein sehr gutes transparentes Verhalten und weisen mit steigender Kalzinationstemperatur einen leichte Abnahme der Bandkante auf, verursacht durch das Wachstum der TiO₂-Nanopartikel und der Verringerung des Quantum-Size-Effekts. Mit Bandlücken im Bereich von 3,55 bis 3,46 eV entsprechen sie sehr gut den ermittelten Werten für P123/TiO₂-Filmen, so dass von einer ähnlichen Nanopartikelgrößen-Verteilung ausgegangen werden kann.

4.1.5.2 P123/SiO₂-Dünnschichtfilme

Dünnschichtfilme auf Silika-Basis wurden für vergleichende Zwecke bei der elektrochemischen Abscheidung von Gold herangezogen. Dabei war neben ihrer mesoporösen Struktur nur deren Eigenschaft als Isolator von Interesse. Aus diesem

Grund wurden die P123/SiO₂-Dünnschichtfilme auf FTO nur mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht um die poröse Mesostruktur nachweislich zu bestätigen. Die aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind in Abbildung 4-43 aufbereitet und bestätigen die poröse Struktur der P123/SiO₂-Filme. Dabei sind anhand der REM-Aufnahme Domänen von spiralförmigen Porenkanälen sichtbar, wie sie aus der Literatur bekannt sind^[120]. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnten Poren im Bereich von ungefähr 10 nm und Wandstärken kleiner als die Porengröße abgeschätzt werden. Das Porensystem ist gleichmäßig über den gesamten Film verteilt, weist jedoch keine exakte Ordnung auf.

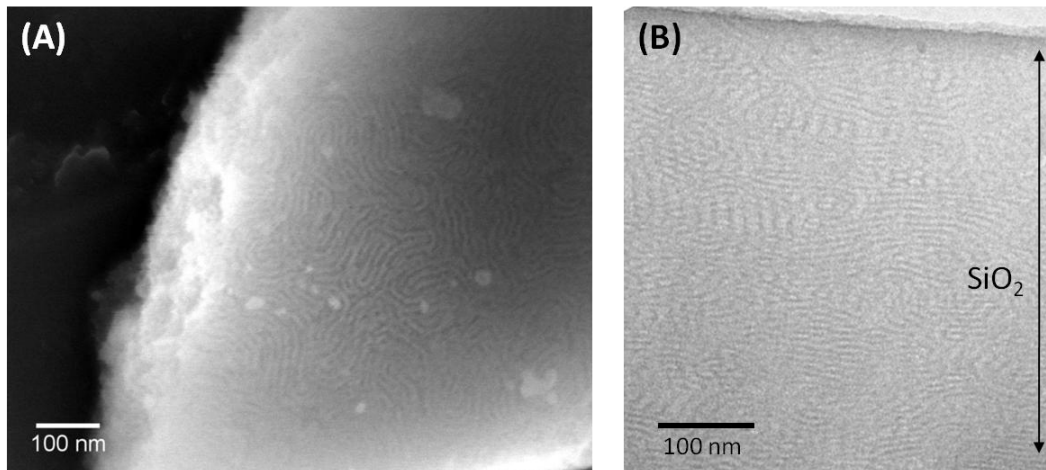


Abbildung 4-43: REM- Aufnahme der Oberfläche (A) und HRTEM-Querschnittsaufnahme (B) von mesoporösen P123/SiO₂-Dünnschichtfilmen auf FTO
(Beschichtungsgeschwindigkeit 60 mm/min, Kalzination bei 350 °C)

Als Vergleichssystem zur Bewertung des Einflusses der halbleitenden Eigenschaften während der elektrochemischen Abscheidung von Gold wurden P123/SiO₂-Dünnschichtfilme herangezogen. Die weisen eine ähnliche mesoporöse Struktur auf, wie sie auch für TiO₂-Dünnschichtfilme erhalten wird. Aufgrund der Eigenschaft von SiO₂ als Isolator, sind sie besonders attraktiv für die Untersuchung des Einflusses nichtleitender (SiO₂) und halbleitender (TiO₂) poröser Matrices bei der elektrochemischen Abscheidung von Gold in den Porensystemen.

4.2 Mesoporöse Au/TiO₂-Filme

Im folgenden Kapitel werden im Detail die vier verschiedenen Wege zur Herstellung mesoporöser Au/TiO₂-Dünnschichtfilme vorgestellt. Die Charakterisierung der Nanokomposite erfolgt hauptsächlich mittels Elektronenmikroskopie und Sorptionsmessungen.

Neben der Herstellung von Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen mittels Oberflächenfunktionalisation und Imprägnierung wurden die elektrochemische Abscheidung von Gold als auch die in-situ Synthese von Au/TiO₂-Filmen untersucht. Größtenteils wurden diese Versuche mit P123/TiO₂-Dünnschichtfilme durchgeführt, da diese besonders hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur eindeutig charakterisiert werden konnten und im Hinblick auf die Photokatalyse besser bewertet werden können. Sind in speziellen Fällen auch F127/TiO₂-Filme untersucht bzw. verwendet worden, wird dies im entsprechen Kontext explizit erwähnt.

4.2.1 Anwendung der Funktionalisierung und Imprägnierung

4.2.1.1 Einführung und Einfluss der Imprägnierungsdauer

Als erste Methode zur Beladung des mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilmes wurde die Methode der Funktionalisierung und Imprägnierung mit anschließender chemischer Reduktion zur Metall-Spezies untersucht. Dabei wurde die Funktionalisierung der Oberfläche mit modifizierten Silanen durchgeführt, die eine Thiol-Gruppe als endständige funktionelle Gruppe besitzen. Diese wurde aufgrund der sehr guten Affinität von Schwefel zu Gold verwendet um durch kontrollierte Wechselwirkung dieser beiden Spezies eine möglichst homogene Beladung des mesoporöse Systems zu erreichen. Das Prinzip der Funktionalisierung zum kontrollierten Beladen mesoporöser Materialien ist ein in der Literatur bereits weit erforschetes und angewandtes Verfahren^[84-89]. Dabei erfolgt die anschließende Reduktion des eingesetzten Goldsalzes durch die nasschemische Reduktion mit NaBH₄-Lösung. Dies stellt eine sehr schnelle

Methode ohne eine weitere thermische Einwirkung auf das Porensystem dar, so dass es zu keiner in Kapitel 4.1 gezeigten Verschlechterung bzw. Kollabieren des porösen Systems kommt. Die erfolgreiche Funktionalisierung durch Reaktion mit dem entsprechenden Silan ist durch FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen worden. Dabei wurde die Funktionalisierung anhand der Valenz-Schwingung der CH_2 -Gruppe identifiziert. Die Identifizierung der SH-Valenz-Schwingung im ATR-Modus ist aufgrund geringer Quantität und der Lage der Schwingung im Bereich des CO_2 bei etwa 2400 cm^{-1} nicht nachweisbar^[150]. Die CH_2 -Gruppe liegt in der angebondenen funktionellen Propyl-Einheit dreifach vor und kann so trotz der sehr geringen Menge an Film die gemessen werden kann, noch nachgewiesen werden. Die in Abbildung 4-44 dargestellten FT-IR Spektren vor und nach der Oberflächenfunktionalisierung bestätigen die erfolgreiche Funktionalisierung. Während im mesoporösen P123/ TiO_2 -Dünnschichtfilm keine CH_2 -Valenz-Schwingung detektiert werden kann, ist diese bei einer Wellenzahl von 2800 bis 2950 cm^{-1} , typisch für CH_2 -Valenz-Schwingungen^[150], sehr deutlich im Absorptionsspektrum der oberflächenfunktionalisierten Probe erkennbar.

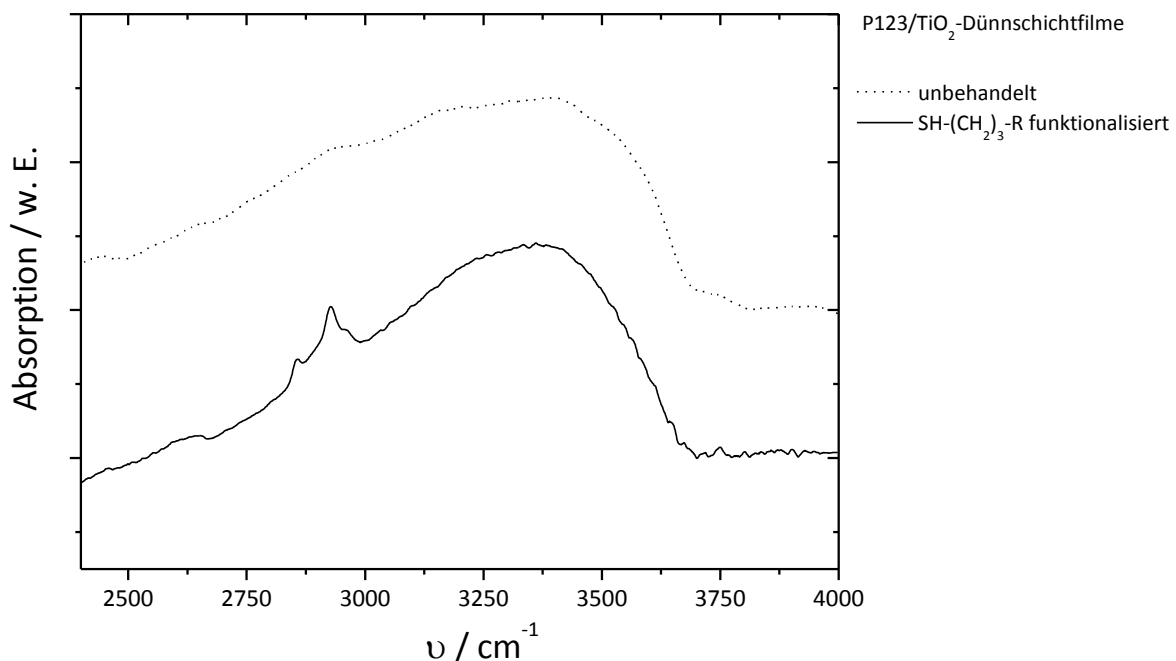


Abbildung 4-44: FT-IR-Absorptionsspektren der mesoporösen P123/ TiO_2 - und oberflächenfunktionalisierten P123/ TiO_2 -Dünnschichtfilmen mit einer endständigen Thiol-Gruppe

Nach der anschließenden Imprägnierung der oberflächenfunktionalisierten P123/TiO₂-Filme und Behandlung mit NaBH₄-Lösung zur Reduktion der Gold-Ionen lassen sich in Abhängigkeit von der vorherigen Imprägnierungsdauer unterschiedlich stark rot gefärbte Filme erhalten. Rot stellt dabei eine ganz typische Farbe für Gold-Nanopartikel mit Größen unterhalb von 10 nm dar^[76, 77], verursacht durch die Plasmonenabsorptions-Resonanz (siehe Kapitel 2.4). Diese Farbvariationen der Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme mit der Zeit sind in Abbildung 4-45 dargestellt und zeigen sehr deutlich den Trend von rosa nach 5 min bis hin zu tiefrot nach 180 min Imprägnierung.

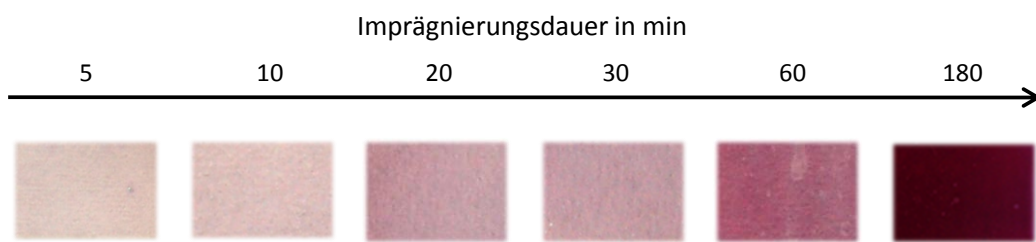


Abbildung 4-45: Aufnahmen des Farbverlauf anhand beispielhafter Ausschnitte von Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen (auf Glas) in Abhängigkeit von der Imprägnierungsdauer

Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie des Films mit der 180 min Imprägnierung bestätigen den Erhalt der mesoporösen Struktur des Dünnschichtfilmes, siehe Abbildung 4-46 (A). Dessen Elementaranalyse mittels EDXS zeigt neben den durch das Glas-Substrat im Spektrum auftretenden Energielinien von Silizium, Magnesium, Kalzium und Kalium sehr eindeutig Energielinien des Titans aus dem Dünnschichtfilm und des Schwefels und Gold aus der Funktionalisierung und Imprägnierung (B).

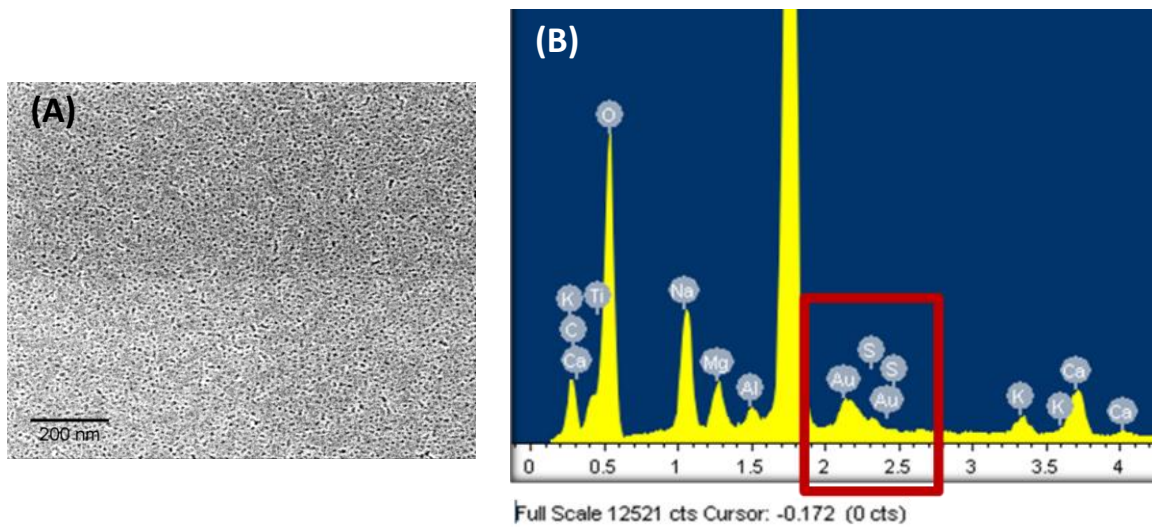


Abbildung 4-46: REM-Aufnahme der Oberfläche des mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmes (A) und des dazugehörigen EDX-Spektrums (B)

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurden zum Vergleich die Au/P123/TiO₂-Filme mit einer Imprägnierungsdauer von 5 und 180 min näher untersucht. Die in Abbildung 4-47 gezeigten Hell- und Dunkelfeld-STEM-Querschnittsaufnahmen (A und B) des Au/P123/TiO₂-Filmes mit 5 min Imprägnierungsdauer zeigen eine gleichmäßige Verteilung von Nanopartikeln im Porensystem des TiO₂-Film mit Größen im Bereich kleiner als 5 nm. Dabei werden diese Partikel im Hellfeld dunkel und im Dunkelfeld hell dargestellt. Die hellere bzw. dunklere Darstellung in den STEM-Aufnahmen weist darauf hin, dass es sich hier um ein Material handelt, welches eine wesentlich höhere Atommasse als das umgebende TiO₂ und infolgedessen stärkere Kontraste erzeugt. Im Unterschied dazu zeigt der Dünnschichtfilm mit der 180minütigen Imprägnierung (C) eine wesentlich stärkere Beladung des Porensystems mit Nanopartikeln, die ihrerseits auch größere Durchmesser im Bereich von 10 nm besitzen. Demnach führt eine Erhöhung der Imprägnierungszeit neben einer allgemein höheren Beladung des Dünnschichtfilmes zusätzlich zu größeren Gold-Nanopartikeln. Durch eine längere Imprägnierung können sich größere solvatisierte Gold-Ionen Aggregate in den Poren bilden, die dann letztendlich durch die Reduktion zu größeren Gold-Nanopartikeln führt. Die Untersuchungen mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie belegen, dass eine einseitige Funktionalisierung und Bindung der Gold-Nanopartikel an der

äußeren Oberfläche ausgeschlossen werden kann und die Edelmetall-Nanopartikel homogen im gesamten porösen System des TiO_2 -Films verteilt vorliegen.

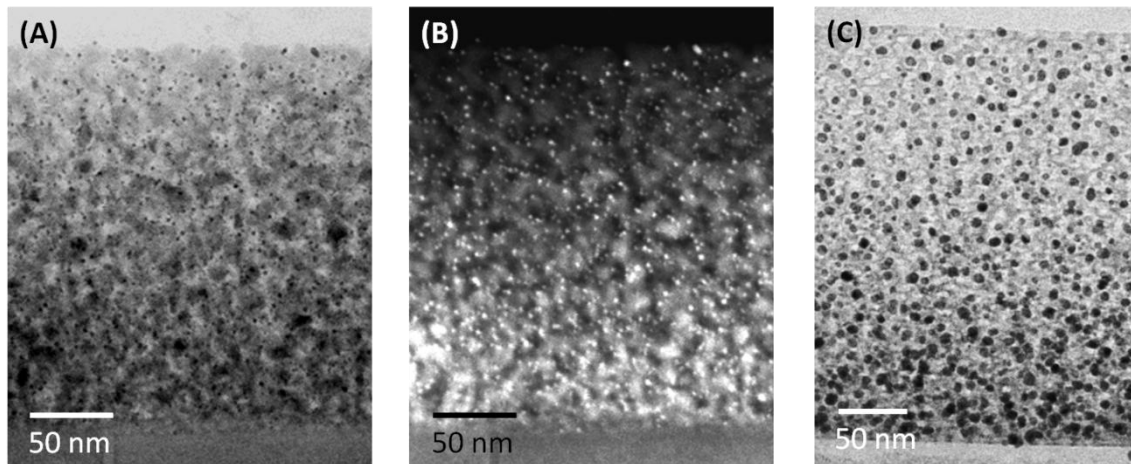


Abbildung 4-47: Hell- und Dunkelfeld-STEM (A-B)- und TEM (C)-Querschnittsaufnahmen der mesoporösen Au/P123/ TiO_2 -Filme auf Glas in Abhängigkeit der Imprägnierungsdauer: (A) und (B) 5 min, (C) 180 min

Für den Nachweis des Vorliegens von Gold-Nanopartikeln sind die beiden Proben, 5 min und 180 min Imprägnierung, eingehend mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie als auch durch zusätzliche Untersuchung mit Elektronenbeugung charakterisiert worden. Die entsprechenden Resultate sind in Abbildung 4-48 für den jeweiligen Film gezeigt. Im Fall des Au/P123/ TiO_2 -Film, der nach einer Imprägnierung von 5 min hergestellt wurde (A), zeigt in der TiO_2 -Schicht verteilte Nanopartikel mit Größen im Bereich von 1 bis fast 5 nm. Die für die Nanopartikel (dunkle Bereiche) aus den Aufnahmen gemessenen Gitternetzebenen mit $d = 0,24$ nm und $d = 0,204$ nm lassen sich eindeutig den (111)- und (200)-Gitternetzebenen des Goldes zuordnen^[151]. Die getroffene Aussage zur Ursache der Färbung des Filmes anhand der Gold-Nanopartikel lässt sich damit bestätigen. Auf analoge Weise lassen sich auch die Gold-Nanopartikel im Film, hergestellt nach einer Imprägnierung von 180 min (B), durch die sichtbaren Gitternetzabstände identifizieren. Neben den Gold-Nanopartikel lassen sich auch die bereits in Kapitel 4.1.1 nachgewiesenen Anatas-Nanopartikel erkennen, bei denen in der Abbildung auch Kontakte zu Gold-Nanopartikeln sichtbar sind. An der mesoporösen Au/P123/ TiO_2 -Filmprobe mit einer Imprägnierungsdauer von 180 min wurde zusätzlich zur Charakterisierung die Elektronenbeugung untersucht. Es lässt sich, wie in Abbildung

4-48 (C) zeigt, eine Elektronenbeugungsaufnahme mit leicht diffusem Untergrund aufnehmen. Es sind weniger scharfe Reflexe sondern vielmehr viele Beugungsringe erkennbar, die durch die polykristalline Struktur des Materials verursacht werden. Anhand der Elektronenbeugung lassen sich vorrangig die Gitterebenen des Anatas nachweisen, wobei der dominante (004)-Anatas-Beugungsring mit $d = 0,24 \text{ nm}$ eine ähnliche Größe aufweist wie die hauptsächlich auftretende (111)-Gitternetzebene des Goldes, so dass eine konkrete Zuordnung hierbei nicht möglich ist. Auch die beiden Netzebenenabstände zu den (200)-Ebenen sind bei Anatas und Gold vergleichbar groß und lassen sich nicht getrennt voneinander identifizieren.

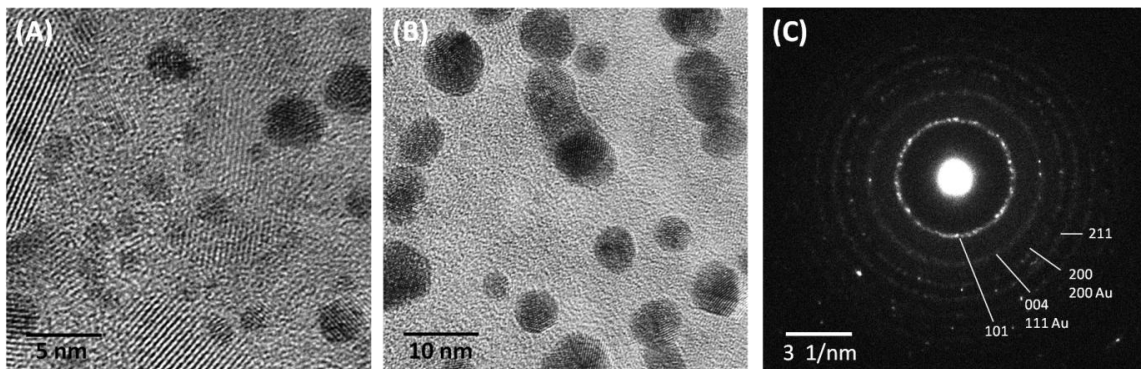


Abbildung 4-48: HRTEM (A, B)-Querschnitts- und Elektronenbeugungsaufnahme (C) der mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme auf Glas in Abhängigkeit der Imprägnierungsdauer:

(A) 5 min (B) 180 min, (C) zugehörige Elektronenbeugung zu 180 min

Neben der der Imprägnierungsdauer wurde auch der Einfluss der Porenstruktur untersucht. Dazu wurde neben den mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf Glas auch Versuche mit der entsprechenden Beschichtung auf ITO durchgeführt. Wie in Kapitel 4.1 bereits detailliert beschrieben, wiesen diese die beste mesoporöse Struktur auf. Die in Abbildung 4-49 (Imprägnierungsdauer 5 min) gezeigten Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass sowohl die Gold-Nanopartikel-Verteilung als auch die Größen völlig unabhängig von der Ordnung der mesoporösen Wirtstruktur sind. Diese ist sehr gut anhand der Hell- und Dunkelfeld-STEM-Querschnittsaufnahmen sichtbar. In beiden Fällen sind die Gold-Nanopartikel mit Größen kleiner 5 nm über die gesamte Filmschichtdicke homogen verteilt.

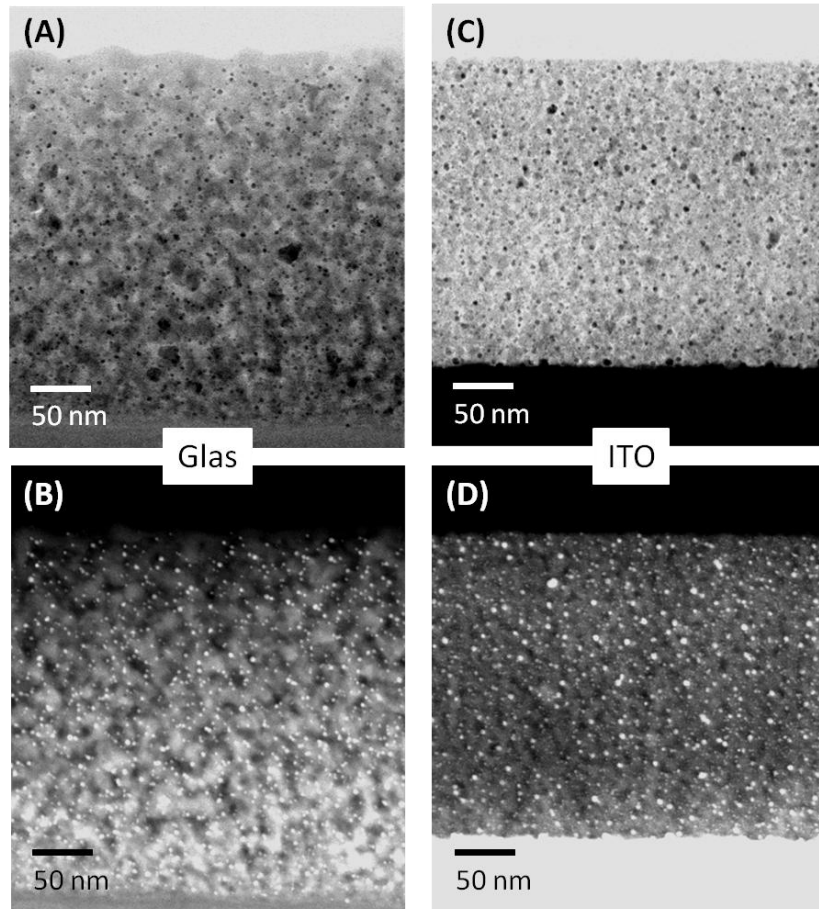


Abbildung 4-49: Hell (A, C)- und Dunkelfeld (B, D)-STEM-Querschnittsaufnahmen der mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme auf unterschiedlichem Substrat:

(A) und (B) Glas, (C) und ITO (D)

Die synthetisierten Metall/Halbmetail-Nanokomposite auf Glas und ITO mit der Imprägnierungsdauer 5 min und 180 min wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie hinsichtlich der optischen Eigenschaften der Gold-Nanopartikel untersucht, wie in Abbildung 4-50 gezeigt. Die Erhöhung der Beladung mit den Edelmetall-Nanopartikeln lässt sich durch die größere Absorption der dazugehörigen Plasmon-Resonanzbande bei 540 nm bestätigen. Die Lage im Bereich um die 550 nm ist typisch für sphärische Gold-Nanopartikel mit Größen im Bereich bis zu 15 nm^[75-77]. Die Absorptionsbande ist recht breit für die beiden untersuchten Proben, was auf eine relativ weite Verteilung der Nanopartikelgrößen schließen lässt, die bereits mittels Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden könnte (5 min: 1-5 nm; 180 min: 5-10 nm).

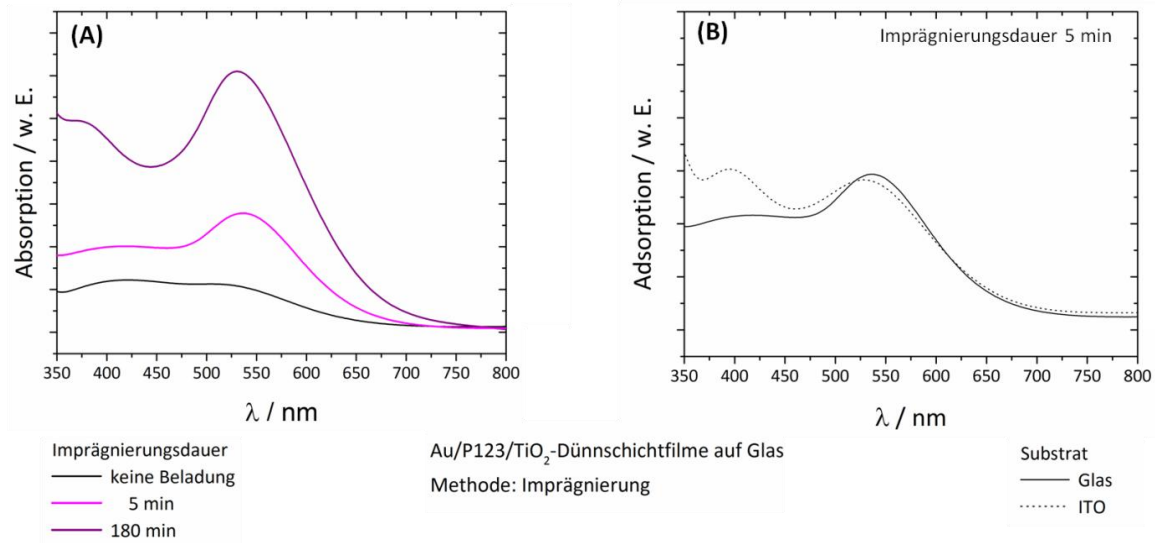


Abbildung 4-50: Absorptionsspektren der mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme in Abhängigkeit von der Imprägnierungsdauer (Glas-Substrat) (A) und in Abhängigkeit vom Substrat (B)

Die Annahme, dass unabhängig von dem Ordnungsgrad der Porenstruktur und damit vom Einfluss des Substrat eine ähnliche Beladung mit Gold-Nanopartikeln erfolgt, kann anhand der entsprechenden Absorptionsspektren in Abbildung 4-50 (B) bestätigt werden. Die Plasmon-Resonanzbanden zeigen fast identische maximale Absorptionsintensitäten und liegen für beide betrachteten Porensysteme, auf Glas und ITO, im Bereich von 530 bis 540 nm.

Trotz der unterschiedlich starken Beladung des Porensystem bleibt die mesoporöse Struktur vorhanden und auch zugänglich. Dies kann anhand der Kr-Sorptionmessungen, wie sie in Abbildung 4-51 für die Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme grafisch dargestellt sind, belegt werden. Dabei führt die Beladung, abhängig von der Imprägnierungsdauer, zu einer leichten Abnahme der spezifischen Oberfläche des ursprünglichen mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilmes auf Glas von 51 auf 47 cm²/cm² als auch zu einer leichten Verringerung des spezifischen Volumens und den daraus kalkulierten mittleren Porendurchmessern. Eine Übersicht über die aus den Kr-Sorptionmessungen erhaltenen oberflächenspezifischen Werten ist in Tabelle 4-10 wiedergegeben.

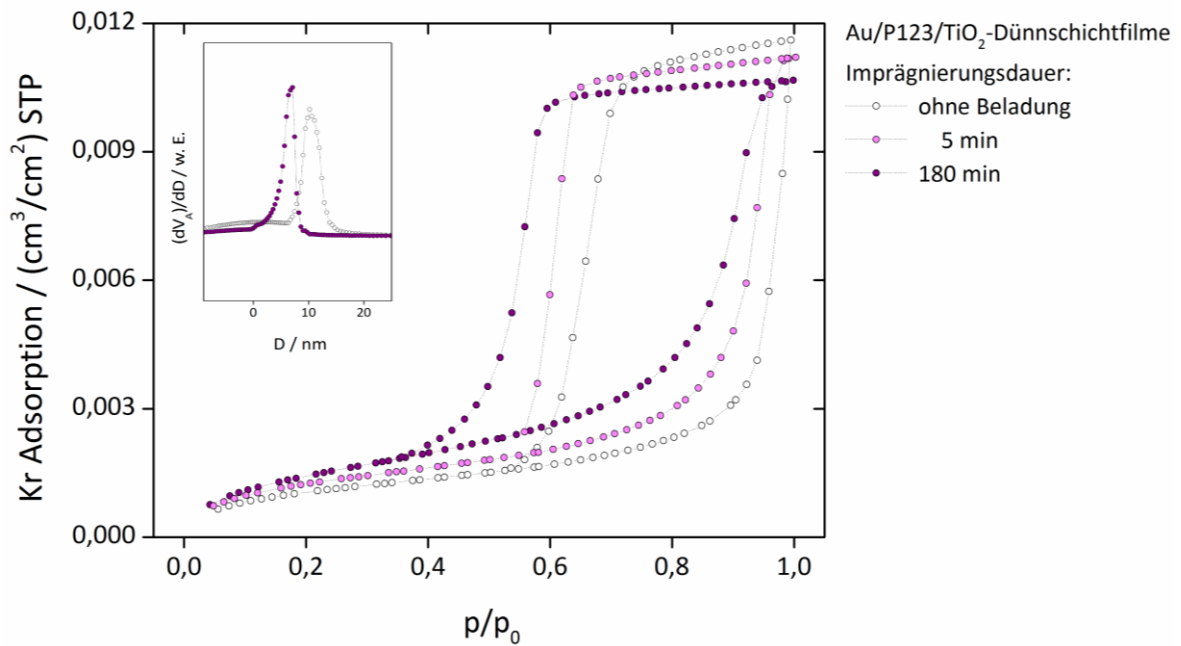


Abbildung 4-51: Kr-Sorptionsmessungen an mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf Glas in Abhängigkeit von der Imprägnierungsdauer

Selbst die Filme, die für 180 min imprägniert wurden, weisen trotz der hohen Beladung an Gold immer noch ein gut zugängliches Porensystem auf. Für die Filme wurden mittels einer Vielzahl an Untersuchungen mittels EDXS mittlere Au:Ti-Verhältnisse ermittelt, die ebenfalls in der Tabelle vergleichend aufgelistet wurden. Anhand dieser Beladungen können im späteren Verlauf im Kapitel 4.3 bei der Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Gold-Beladung konkreter verglichen werden.

Tabelle 4-10: Oberflächenspezifische Daten ermittelt aus Kr-Sorptionsmessungen (Abbildung 4-51) für die Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas

Dünnschicht-film	Imprägnierungs-dauer	Au:Ti-Verhältnis	S _{spez} in cm ² /cm ²	V _{spez} in cm ³ /cm ²	D _{mittl} in nm
P123/TiO ₂	ohne	-	51	1,5·10 ⁻⁵	10
	5 min	0,08	47	1,3·10 ⁻⁵	7-8
	180 min	0,54	44	1,3·10 ⁻⁵	7

Als erste Methode zur Herstellung mesoporöser Au/TiO₂-Dünnschichtfilme wurde die post-synthetische Modifizierung der Oberfläche mit Thiol-Gruppen und anschließender Imprägnierung mit Goldsalzlösung untersucht. Dabei können rote mesoporöse Au/TiO₂-Nanokomposite hergestellt werden, deren gesamtes Porensystem sehr homogen mit Gold-Nanopartikeln belegt ist. Die Größe der Nanopartikel als auch die Menge und damit einhergehend die Intensität der roten Farbe lassen sich durch Variation der Imprägnierungsdauer verändern. Während nach einer Imprägnierung von 5 min Gold-Nanopartikel mit Durchmesser im Bereich von 1 bis 5 nm und ein Au:Ti Verhältnis von 0,08 vorliegen, kann eine Erhöhung auf bis zu 180 min Imprägnierung zu 5-10 nm großen Nanopartikeln und einem Au:Ti Verhältnis von 0,54 führen. Dabei ist die Beladung mit Gold unabhängig von der verwendeten Porenstruktur. Der Einsatz einer geordneteren Mesostruktur, wie im Fall der P123/TiO₂-Filme auf ITO, führt zu analogen Ergebnissen wie sie auch bei P123/TiO₂-Filme auf Glas mit einer weit weniger geordneten Struktur erhalten werden. Anhand hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenbeugung und UV/vis-Spektroskopie konnten die Gold-Nanopartikel anhand der Netzebenenabstände charakterisiert und Kontakte der Nanopartikel zum Anatas dargestellt werden. Kr-Sorptionsmessungen belegten, dass die Beladung mit Gold-Nanopartikeln nur zu einer mäßigen Verringerung der spezifischen Oberfläche und Volumens als auch mittlere Durchmesser führt. Das Porensystem bleibt nach der mit sphärischen Gold-Nanopartikeln weiterhin zugänglich, was eine Notwendigkeit für die Untersuchung der photokatalytischen darstellt.

4.2.1.2 Einfluss des Funktionalisierungsgrades und der Imprägnierungslösung

Neben dem bereits beschriebenen Einfluss auf die homogene Beladung des mesoporösen Porensystems mit Gold-Nanopartikeln wurden auch die Auswirkungen des Funktionalisierungsgrades und die Zusammensetzung der Imprägnierungslösung näher beleuchtet.

In Abschnitt 4.2.1.1 wurde bereits die Funktionalisierung der Dünnschichtoberfläche mit endständigen Thiol-Gruppen näher erläutert. Jedoch konnten noch keine Aussagen in

Hinblick auf den Einfluss des Funktionalisierungsgrades auf die Gold-Nanopartikel-Bildung und -Verteilung getroffen werden. Um dies näher zu betrachten und zu bewerten, wurden Imprägnierungen der P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas ohne vorherige Oberflächenfunktionalisierung als auch mit Einsatz der doppelten Stoffmenge an Funktionalisierungsagens (20 mmol) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Filme nach der Reduktion mit NaBH₄ wurden mittels UV/vis-Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 4-52 (A) dargestellt. Daran ist erkennbar, dass eine nicht durchgeführte Oberflächenfunktionalisierung (0 mmol Agenz) dazu führt, dass nach der Imprägnierung und Reduktion keine bzw. eine kaum merkliche farbliche Änderung spektroskopisch festgestellt wird. Die Modifizierung der Oberfläche mit Thiol-Gruppen ist ein notwendiger Schritt damit die Gold-Ionen gezielt im Porensystem verweilen und direkt an der durch die Wechselwirkung mit der Thiol-Gruppe befindlichen Position reduziert wird und so das Partikel durch die Porenstruktur in der Mesostruktur fixiert ist. Ob eine Beladung mit Einsatz von 10 mmol, wie in der Literatur beschrieben^[84], oder 20 mmol des Funktionalisierungsagens durchgeführt wird, hat keine wesentlich Auswirkung auf das resultierende Au/TiO₂-Nanokomposit bzw. auf die Verteilung oder Größe der Partikel. Beide Absorptionsspektrum unterscheiden sich im Hinblick auf die Plasmon-Resonanzbande weder in der Intensität, so dass von einer ähnlichen Menge an enthaltenen Gold-Partikeln ausgegangen werden kann, noch in der Wellenlänge, so dass auch eine vergleichbare Partikelgrößen-Verteilung mit Größen bis maximal 10 nm vorliegt^[74-77].

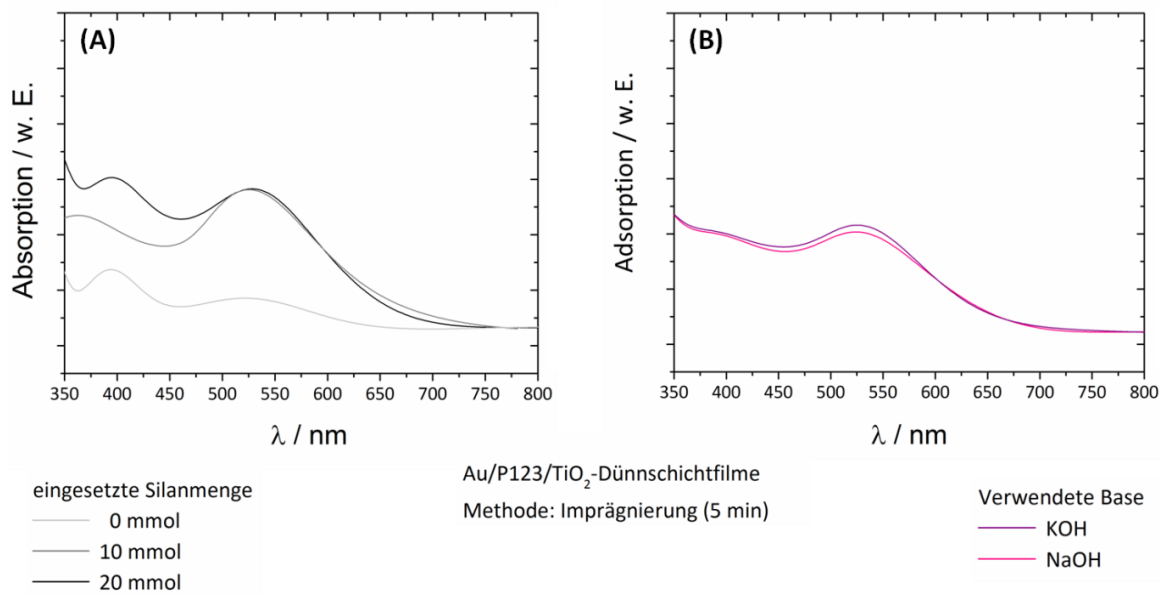


Abbildung 4-52: Absorptionsspektren der mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades (A) und in Abhängigkeit der zur Imprägnierung verwendeten Base (B)

Auch hinsichtlich der verwendeten Base für die Imprägnierungslösung wurden Untersuchungen zum Einfluss auf die Herstellung der mesoporösen Au/TiO₂-Dünnschichtfilme durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass neben der Anwendung von KOH auch NaOH zu vergleichbaren Au/TiO₂-Filmen führt (Abbildung 4-52 B). Die Intensitäten und die Wellenlänge der Plasmon-Resonanzbanden sind nahezu identisch. Der Imprägnierungsprozess wird infolgedessen nicht durch die aus der Base stammenden Kationen K⁺ und Na⁺ gestört.

Zusätzlich zu dem bereits diskutierten Einfluss der Imprägnierungsdauer wurde der Einfluss des Funktionalisierungsgrades der Oberfläche als auch die Zusammensetzung, explizit die Art der zugesetzten Base, untersucht. Dabei ließ sich mittels UV/vis-Spektroskopie in Hinblick auf die Funktionalisierung der Oberfläche feststellen, dass diese notwendig ist, um eine Beladung des Porensystems mit Gold-Nanopartikel zu erreichen. Ohne diese Behandlung ist weder optisch noch spektroskopisch eine merkliche Änderung der transparenten TiO₂-Dünnschichtfilme erkennbar. Eine Erhöhung der Modifizierung der Oberfläche durch die Erhöhung des eingesetzten Reaktionsagens führt zu keiner Verbesserung bzw. Steigerung der Beladung mit Gold-Nanopartikeln. Der Einsatz von 10 mmol, wie bereits in der Literatur vorgegeben^[84], führt bereits zur

bestmöglichen Besetzung der Oberfläche mit Thiol-Gruppen und führt zur optimalen Füllung der Poren mit Gold-Nanopartikel. Eine Veränderung der Imprägnierungslösung hinsichtlich der eingesetzten Base führt gemäß UV/vis-Spektroskopie zu keiner Veränderung des Imprägnierungsprozesses und damit verbunden zur Herstellung der Au/TiO₂-Nanokomposite. Somit haben Fremd-Ionen wie K⁺ oder Na⁺ in Bereich der hier verwendeten Konzentrationen keinen Einfluss auf die Synthese.

4.2.2 Anwendung der elektrochemischen Abscheidung mit konstantem Potential

4.2.2.1 Einführung

Als zweite Methode zur Herstellung mesoporöser Au/TiO₂-Dünnschichtfilme wurde die elektrochemische Abscheidung von Gold mit konstantem Potential verwendet. Als Ausgangssubstrate konnten aufgrund des Erfordernisses eines leitfähigen Substrates nur die P123/TiO₂-Filme auf ITO oder vereinzelt FTO benutzt werden. Die P123/TiO₂-Filme wurden aufgrund ihrer besseren geordneten Mesostruktur bevorzugt. Die Methode zur Herstellung mesoporöser Au/TiO₂-Filme mit elektrochemischer Abscheidung von Gold wurde bis dato einzig in der Studie von PEREZ et al.^[98] untersucht. Dabei wurde zur Abscheidung von Gold aus einer Mischung von Goldchlorsäure/Perchlorsäure ein Potential von 0,8 V am Dünnschichtfilm angelegt und über eine Zeit von über zwei Stunden langsam auf 0,65 V gesenkt. Dieser sehr zeitintensive Prozess führte zur vereinzelt Abscheidung von Gold-Nanopartikeln bzw. -Nanostrukturen in der mesoporösen Struktur^[98]. Jedoch ist das auf diese Weise umgesetzte Verfahren limitiert durch die zeitintensive Abscheidung als auch durch die sehr geringe und inhomogene Beladung der mesoporösen TiO₂-Struktur. Dennoch wurden im Rahmen dieser Arbeit identische Abscheidungen durchgeführt, um anschließend eine Bewertung hinsichtlich Quantität und Qualität durchführen zu können. Bereits während und nach der elektrochemischen Abscheidung konnten optisch nur vereinzelt kleine orangefarbene neustrukturierte Bereiche auf dem transparenten farblosen Dünnschichtfilm identifiziert werden. Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie erlaubte einen detaillierten Blick auf diese Bereiche und zeigte die Bildung von runden Partikeln mit

kristallartiger Oberflächenstruktur und Größen im Bereich von 3 bis 5 μm auf dem P123/TiO₂-Dünnschichtfilm auf ITO, wie in Abbildung 4-53 (A) und (B) dargestellt. Deutlich lässt sich ebenso erkennen, dass sich diese gebildeten runden Strukturen von der Oberfläche ablösen und Löcher im Dünnschichtfilm zurücklassen, die den Blick auf das ITO Substrat freigeben (B).

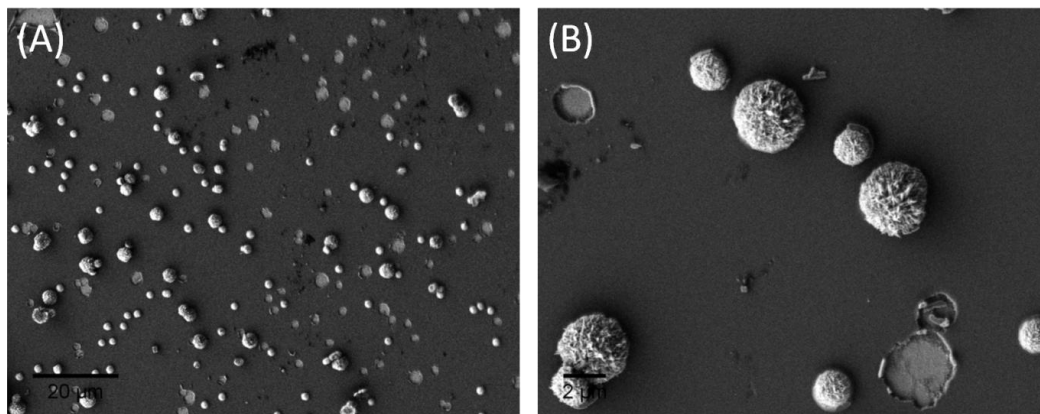


Abbildung 4-53: REM- Aufnahmen der Oberfläche von mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf ITO hergestellt gemäß der Vorschrift von PEREZ et al.^[98]

Da das resultierende Au/TiO₂-Nanokomposite neben den orangen lokalen Bereichen transparent und farblos ist, kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich mögliche Gold-Nanostrukturen in der mesoporösen Struktur befinden, da diese allein durch ihre Eigenschaft der Plasmon-Resonanz selbst bei geringen Konzentrationen eine farbliche Änderung bewirken^[75-77]. Mittels EDXS konnten die runden Gold-Strukturen auf dem TiO₂-Dünnschichtfilm als Gold identifiziert werden. Die Resultate, die PEREZ et al.^[98] in ihren Untersuchungen gefunden haben, konnten mit diesem Ansatz nicht reproduziert werden. Zur Ursachenforschung wurden daraufhin einige Parameter während der Abscheidung untersucht, mit dem Ziel anhand dieser Methode die Abscheidung von Gold-Nanopartikeln in der Struktur zu erzeugen, wie es PEREZ et al.^[98] gelungen ist.

Zu Beginn wurde zuerst die Art der Abscheidung mit konstantem Potential untersucht. Hier wurde das angelegte Potential nicht stetig von 0,8 V auf 0,65 V herabgesetzt sondern über die zweistündige Abscheidung konstant gehalten. Resultierend daraus konnten Gold-Strukturen im Mikrometerbereich identifiziert werden, die hinsichtlich ihrer Form und Aussehen absolut identisch waren (Abbildung 4-54). Es haben sich dünne, ideal kreisrunde Gold-Plättchen mit rauher oberer Oberfläche im TiO₂-

Dünnschichtfilm gebildet. Diese Bildung fand jedoch nicht auf dem Film, sondern wie in Abbildung 4-54 (B) deutlich sichtbar unterhalb des Filmes statt, so dass sich die TiO_2 -Filmstruktur noch oben wölbt. Zusätzlich lassen sich an den Stellen, wo die TiO_2 -Schicht aufgrund der Spannung weggebrochen ist, die bereits beschriebenen dünnen, kreisrunden Gold-Strukturen erkennen (D), die jedoch noch eine glatte obere Oberfläche aufweisen und in ihrem Aussehen an Folien erinnern. Vermutlich findet, wenn diese Vorgänge während des Abscheidungsprozesses ablaufen, eine weitere Abscheidung von Gold auf diesen dünnen Gold-Strukturen statt, die letztlich die raue, igelartige Struktur erzeugt (C). Die runden Gold-Plättchen besitzen in etwa Größen im Bereich von bis zu $30\ \mu\text{m}$.

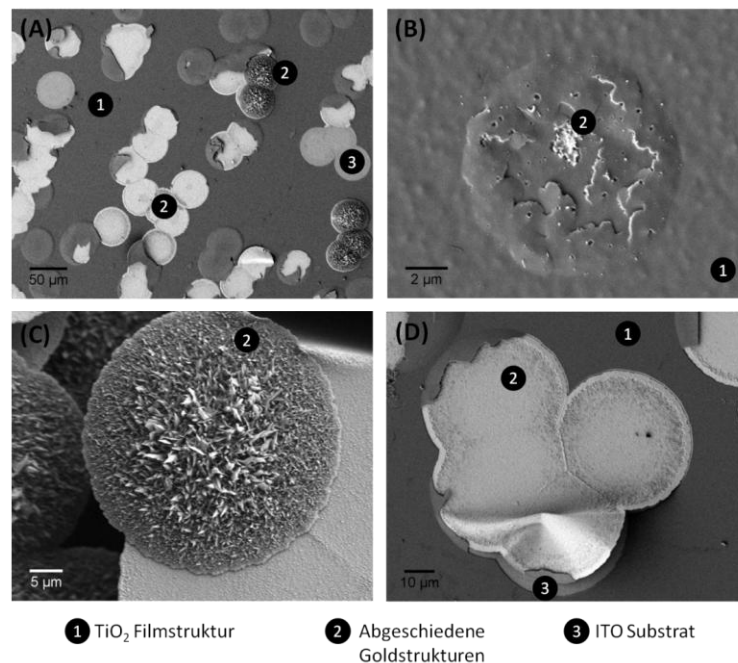


Abbildung 4-54: REM- Aufnahme der Oberfläche von mesoporösen Au/P123/TiO_2 -Dünnschichtfilmen auf ITO hergestellt bei der elektrochemischen Abscheidung mit $0,6\ \text{V}$ für zwei Stunden

Untersuchungen, die mittels EDXS anschließend an diesen Au/TiO_2 -Komposit durchgeführt wurden, belegen, dass es sich bei diesen dünnen Folien aufgrund der Detektion der Au-M_{α} -Linie zweifelsfrei um Gold handelt (Abbildung 4-55). Das an diese Gold-Struktur angrenzende Material kann durch die Detektion der Ti-K_{α} und O-K_{α} -Linien eindeutig als der Dünnschichtfilm identifiziert werden.

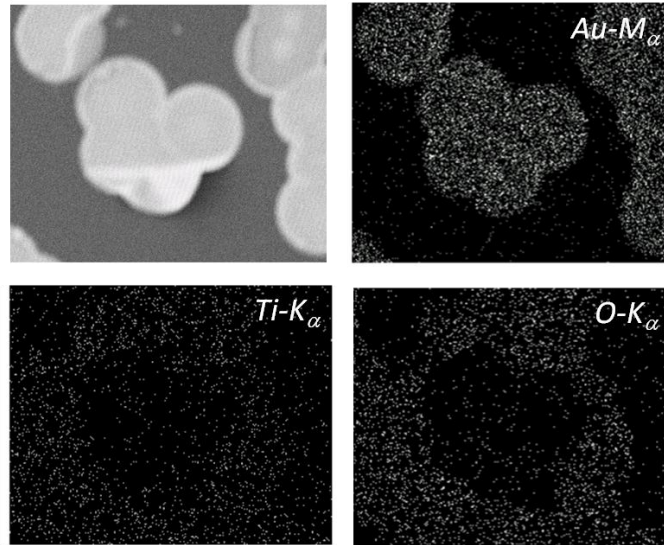


Abbildung 4-55: Lokale Zuordnung der $Au-M_{\alpha}$, $Ti-K_{\alpha}$, $O-K_{\alpha}$ Linien aus der EDXS-Untersuchung (*Mapping*) eines Ausschnittes der Oberfläche von mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf ITO hergestellt bei der elektrochemischen Abscheidung bei 0,6 V für 2 Stunden

Die Resultate, die PEREZ et al.^[98] durch Anwendung von stetig sinkendem Potential mit mesoporösen Dünnschichtfilmen als Substrat erhalten haben, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Die TiO₂-Dünnschichtfilme blieben transparent und farblos und wiesen nach der Abscheidung orange gefärbte, rauere Bereiche auf. Diese orangen Bereiche konnten mittels Rasterelektronenmikroskopie als runde Partikel mit stacheliger Oberfläche und Größen im Bereich von 1 bis 5 μm identifiziert werden. Die Verwendung von konstant gehaltenem anstatt sinkendem Potential führt zu einer Bildung von Gold-Strukturen im Bereich von 30 μm , die sich in der Form deutlich von den vorherigen Ergebnissen abgrenzen. Dünne, ideal kreisrunde Gold-Plättchen mit stacheliger Oberfläche mit Größen bis zu 30 μm können mittels Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Anhand dieser Untersuchungen lässt sich ebenso der Bildungsmechanismus dieser Gold-Plättchen nachvollziehen. Erst wächst eine dünne Gold-Struktur unterhalb des TiO₂-Filmes auf dem ITO-Substrat. Nach Abplatzen des Filmes durch die Oberflächenspannungen liegen dünne Gold-Folien frei, auf denen ihrerseits wieder die Abscheidung von Gold erfolgt, die zur stacheligen Oberfläche führen.

4.2.2.2 Variation der Abscheidungsdauer und des Potentials

Neben dem Einfluss der Abscheidungsart mit konstantem Potential - stetig sinkend oder gleichbleibend - wurde auch der Einfluss der Abscheidungsdauer und des angelegten Potentials auf die resultierende Au/TiO₂-Kompositstruktur untersucht.

In der folgenden Abbildung 4-56 sind die Resultate der Variation der Abscheidungszeit anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen der synthetisierten Kompositstrukturen als auch die dazugehörigen Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie dargestellt. Bereits ab einer Abscheidungsdauer von 30 Sekunden zeigt sich die beginnende Bildung der Gold-Strukturen mit Größen von etwa 5 µm im TiO₂-Dünnschichtfilm. Durch Erhöhung der Abscheidungsdauer auf beispielsweise 2 min wachsen diese kleineren Strukturen zu größeren kreisrunden, orangefarbenen Gold-Plättchen mit Größen bis zu 30 µm heran. Anhand dieser mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie gezeigten Aufnahmen lässt sich belegen, dass eine Füllung des Porensystem des TiO₂-Films mittels elektrochemischer Abscheidung mit konstantem Potential auch nicht durch eine enorme Verringerung der Abscheidungszeit von zwei Stunden zu wenigen Sekunden umgesetzt werden kann.

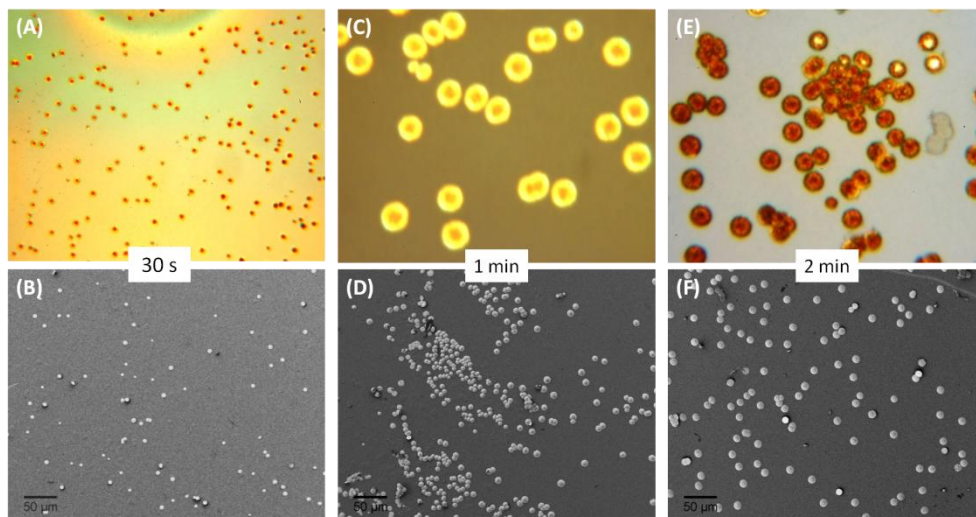


Abbildung 4-56: Vergleich der lichtmikroskopischen (A, C und E - ohne Skalierung) und REM (B, D und F) - Aufnahmen der Oberfläche der hergestellten Au/TiO₂-Kompositstrukturen bei 0,6 V in Abhängigkeit von der Abscheidungsdauer

Eine ähnliche Tendenz zeigt die in Abbildung 4-57 dargestellte Variation des angelegten Abscheidungspotentials von $-0,7\text{ V}$ bis $0,6\text{ V}$ bei einer Abscheidungsdauer von 10 min. Im negativen Potentialbereich sind vorrangig sehr unstrukturierte Bereiche oder auch vollständige Gold-Schichten sichtbar. Diese sind im Fall von $-0,7\text{ V}$ als auch $-0,4\text{ V}$ bereits über den gesamten Dünnschichtfilm gewachsen. Ursache ist das angelegte relativ hohe negative Potential. Dadurch werden wesentlich mehr Elektronen auf das ITO-Substrat und mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf den Dünnschichtfilm übertragen, so dass das Wachstum des Goldes wesentlich schneller erfolgt. Ab $-0,1\text{ V}$ bis $0,6\text{ V}$ werden die Bereiche mit den Gold-Strukturen bei gleicher Abscheidungsdauer kleiner aufgrund der weniger vorhandenen Elektronen durch die Erhöhung des Potentials. Dabei sind die Strukturen ähnlich den Gold-Plättchen, die bereits in den vorherigen Abschnitten detaillierter beschrieben wurden. Zu beachten ist, dass der TiO_2 -Dünnschichtfilm in den lichtmikroskopischen Aufnahmen unterschiedliche Kontraste je Probe zeigt, die aus den jeweiligen vorherrschenden Lichtverhältnissen während der Fotoaufnahme resultierten. Sie spiegelt nicht die Farbe des Dünnschichtfilmes wieder. Diese waren bis auf die orangefarbenen Bereiche durch die Gold-Strukturen transparent und farblos.

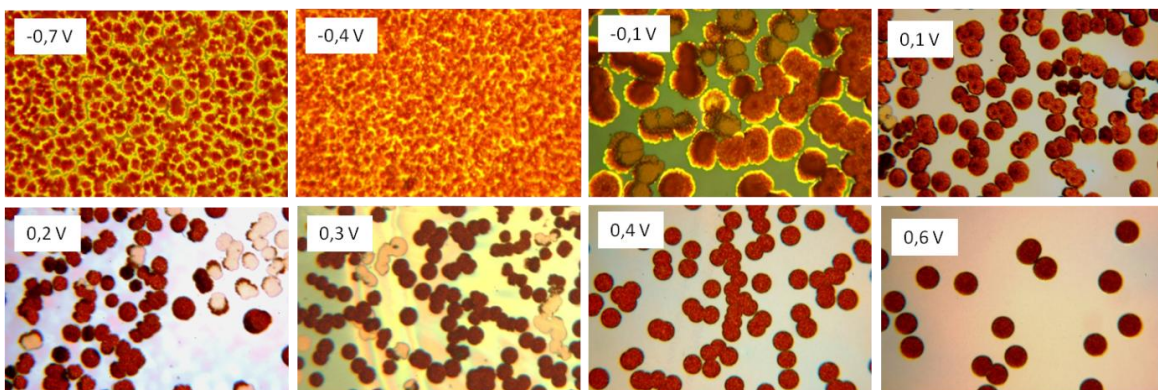


Abbildung 4-57: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Au/P123/TiO_2 -Komposite auf ITO nach der elektrochemischen Abscheidung mit einer Dauer von jeweils 10 min in Abhängigkeit des Abscheidungspotentials

Neben der Variation der Art der elektrochemischen Abscheidung mit konstantem Potential als auch die Variation der Abscheidungsdauer und -potentials konnten keine Au/TiO_2 -Nanokomposite mit gefüllter Porenstruktur hergestellt werden. Es resultierten lediglich die bereits untersuchten orangefarbenen Gold-Strukturen mit Größen im

Mikrometerbereich. Diese Strukturen lassen sich durch die Änderung der Abscheidungszeit in ihrer Größe variieren. Die Veränderung des Abscheidungs-potentials hat einzig Auswirkung auf die Wachstumsgeschwindigkeit des Goldes. Je mehr Elektronen auf das ITO-Substrat und bei sehr negativen Potentialen auch auf den TiO₂-Film übertragen werden, desto stärker wachsen die Strukturen bereits nach 10 min als durchgängige Schicht über den gesamten Filmbereich.

4.2.2.3 Einfluss des Elektrolytkonzentration und des verwendeten mesoporösen Substrates

Neben den Parametern wie Abscheidungszeit und -potential können der Elektrolyt und das Substrat einen entscheidenden Einfluss auf die zu synthetisierende Matrix haben.

Um auch ausgehend von der Elektrolytlösung Effekte zu erkennen, die das Wachstum des Goldes unter als auch auf der Porenstruktur anstatt innerhalb den Poren fördern, wurden analoge elektrochemischen Abscheidungen bei 0,6 V für 10 min mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen durchgeführt. Dazu wurde einerseits die Konzentration der Goldchlorsäure variiert und andererseits auf die Verwendung von Perchlorsäure als zusätzlicher Bestandteil des Elektrolyten verzichtet.

Die Ergebnisse, die anhand der Variation der Elektrolytlösung erhalten wurden, sind in Abbildung 4-58 gezeigt. Deutlich erkennbar ist der Trend, den eine Reduzierung des zur Abscheidung relevanten Elektrolyts, die Goldchlorsäure verursacht. Eine Halbierung von 70 µmol auf 35 µmol hat zur Folge, dass die sich bildenden Gold-Strukturen wesentlich kleinere Strukturen im Bereich kleiner 10 µm aufweisen (A und B). Verursacht wird dies durch das langsamere Wachsen der Strukturen durch das reduzierte Angebot an reaktionsfähigen Gold-Ionen. Die Reduktion erfolgt unter einer größeren Abhängigkeit der Eigendiffusion der Gold-Ionen. Die Ionen, die sich in der Nähe der Elektrode befinden können reagieren. Da aber allgemein der Anteil der Ionen in der Lösung geringer ist, müssen nachfolgende Ionen erst wieder in Richtung Elektrode diffundieren. Die gebildeten Strukturen sind von der Morphologie ähnlich den ursprünglichen Gold-Plättchen. Weiterhin lässt sich bei allen Proben jedoch deutlich zeigen, dass die Gold-Strukturen weiterhin vom Substrat blättern und das ITO an diesen Stellen sichtbar ist.

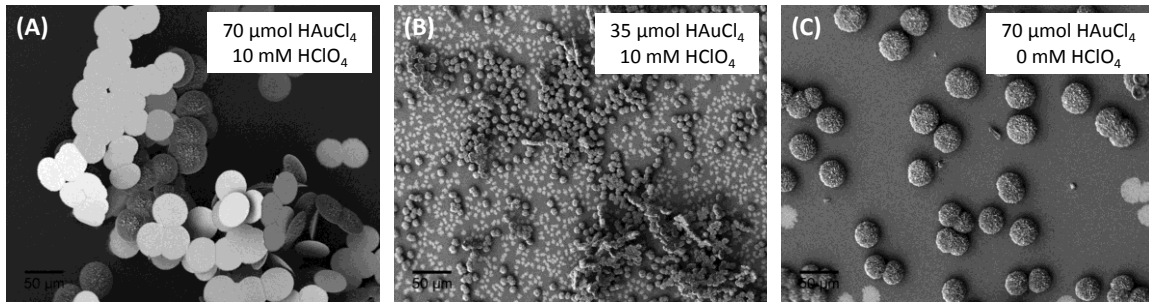


Abbildung 4-58: REM- Aufnahmen der Oberfläche von Au/P123/TiO₂-Kompositstrukturen auf ITO hergestellt bei der elektrochemischen Abscheidung mit 0,6 V für 10 min in Abhängigkeit der verwendeten Elektrolytlösung

Die elektrochemische Abscheidung ohne den Einsatz von Perchlorsäure als zusätzlicher Elektrolyt führt zu Gold-Strukturen im Mikrometerbereich, deren Form nicht mehr ideal flach und rund ist (Abbildung 4-58 C). Auch diese Änderung zeigt keine wesentlichen Effekten, anhand derer das Wachstum unterhalb des mesoporösen TiO₂-Films erklärt werden könnte.

Die letzte Untersuchung dieser sich auf ungewöhnliche Art bildende Strukturen erfolgte hinsichtlich der Betrachtung und Eigenschaften des mesoporösen Materials. Neben dem Halbleitermaterial TiO₂ wurden analoge elektrochemischen Abscheidungen mit 0,6 V unter Verwendung von mesoporösen SiO₂-Dünnschichtfilmen durchgeführt. Diese wurden bereits hinsichtlich ihrer Mesoporosität in Kapitel 4.1.5.2 charakterisiert.

Anhand der Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie können jeweils die Au/TiO₂- und Au/SiO₂-Komposite verglichen werden, die nach der elektrochemischen Abscheidung erhalten wurden.

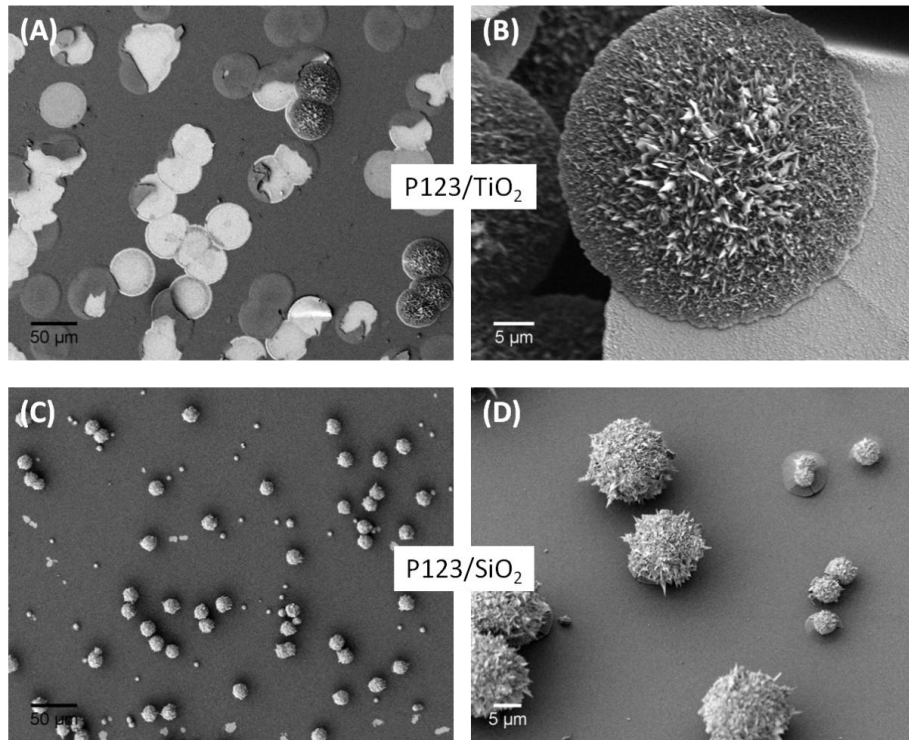


Abbildung 4-59: REM- Aufnahme der Oberfläche von mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf ITO hergestellt bei der elektrochemischen Abscheidung mit 0,6 V für zwei Stunden

Während im Fall des mesoporösen TiO₂-Films sehr flache runde Gold-Plättchen mit stacheliger Oberfläche im Größenbereich von etwa 30 μm entstehen, ist im Fall des SiO₂-Films eine Formationen von Gold-Strukturen erkennbar. Hierbei bilden sich deutlich kugelförmige Gold-Strukturen mit stacheliger Oberfläche. Die Größen dieser ebenso vom ITO-Substrat aus durch den Film gewachsener Gold-Strukturen variieren im Bereich von 2 bis zu 20 μm. Auch im Fall des Au/SiO₂-Filmes bleibt der mesoporöse SiO₂-Film neben den orangefarbenen kugelartigen Gold-Strukturen transparent und farblos. Letzteres bestätigt die Beobachtungen, dass auch hier keine Gold-Nanostrukturen im mesoporösen Porensystem abgeschieden wurde, sondern als Gold-Mikrostrukturen entstehen.

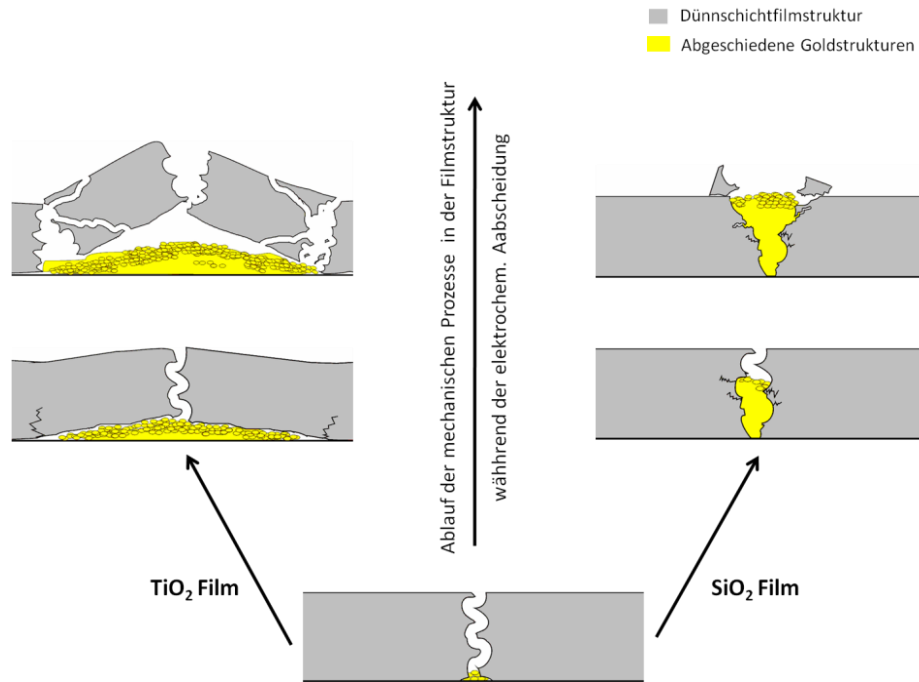


Abbildung 4-60: Vereinfachte und idealisierte Darstellung des möglichen Wachstumsmechanismus der Gold-Strukturen bei der elektrochemischen Abscheidung mit konstantem Potential in Abhängigkeit der verwendeten mesoporösen Struktur

Die unterschiedlichen Formen dieser Strukturen abhängig vom Material des Dünnschichtfilms beruhen vermutlich auf unterschiedlich starke Haftungen beider Filmarten auf dem ITO Substrat. Die möglichen Wachstumsmechanismen abhängig von der Art des Filmes sind vereinfacht und idealisiert in Abbildung 4-60 dargestellt. Die mesoporösen TiO_2 -Filme besitzen scheinbar eine schwächere Haftung am ITO, so dass das Gold direkt auf dem leitfähigen ITO abgeschieden werden kann, der Film dabei immer weiter vom Substrat abgelöst wird bis die Spannungen zum Bruch im Bereich des Filmes führen. Im Gegensatz dazu haften die SiO_2 -Filme sehr fest am Substrat, so dass das Gold gezwungen wird durch die Porenkanäle nach außen zu wachsen. Erst nahe der Oberfläche kommt es zum Abbrechen kleiner Fragmente an der Oberfläche (siehe Abbildung 4-59), verursacht durch den Druck der stetig wachsenden Gold-Struktur durch die Poren.

Die Anwendung der elektrochemischen Abscheidung von Gold mit konstanten Potential führte im Rahmen dieser Arbeit zu keiner Beladung der Poren mit Gold-Nanostrukturen,

wie sie von *PEREZ* et al.^[98] teilweise nachgewiesen werden konnte. Weder eine Änderung der Abscheidungsdauer, des Abscheidungspotentials, der Elektrolytkonzentration noch der Einsatz eines völlig anderen Metalloxides konnten einen entscheidenden Effekt auf die Abscheidung hinsichtlich der Bildung von Nanostrukturen im mesoporösen System ausüben. Ein weiterer Vergleich dieser Untersuchungen mit der Literatur ist nicht möglich, da ähnliche Ergebnisse oder Untersuchungen so bisher nicht veröffentlicht wurden. Diese Methode des Gleichspannungsverfahrens erwies sich anhand der umfangreichen Untersuchungen als nicht geeignet zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten und in der Photokatalyse zu vergleichenden Nanokomposite.

4.2.3 Anwendung der gepulsten elektrochemischen Abscheidung

4.2.3.1 Einführung und Abhängigkeit von Anzahl der Pulse

Neben der elektrochemischen Abscheidung bei konstantem Potential wird im Bereich der Elektrodenherstellung das *Pulse Plating* verwendet. Der theoretische Hintergrund wurde bereits in Kapitel 2.4 näher beleuchtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Abscheidungsparameter gemäß *RODRIGUEZ* et al.^[96] verwendet. Deren Studie befasste sich mit der Herstellung von Gold-Nanohemisphären in einer nanostrukturierten Ni-Re-Legierung. Im Gegensatz dazu wurde anstatt eines kommerziell erhältlichen Abscheidungsbad (Goldsulfatlösung, pH 7, c = 12 g/L) die Elektrolytzusammensetzung analog *YANG* et al.^[152] gewählt, die diese zu Zwecken der Zyklovoltammetrie und Erzeugung von Gold-Schichten auf einer Platinoberfläche verwendeten. In der Literatur wurden Studien zur gepulsten elektrochemischen Abscheidung in mesoporösen Dünnschichtfilmen als Substrate bisher nicht durchgeführt, so dass Vergleiche hinsichtlich erhaltener Strukturen und Charakteristika nicht möglich sind.

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden durch Anwendung von Rechteckpulsen mit den Potentialen -6,0 V / 3 s und 0,1 V / 1 s bei der elektrochemischen Abscheidung von Gold in mesoporösen P123/TiO₂-Filmen auf ITO erzeugt. Resultate, die aufgrund einer Änderung der Pulsopotiale oder Pulsdauer erhalten wurden oder

andere Dünnschichtfilme als Substrat voraussetzen, werden im Text explizit ausgewiesen.

Die Farbvielfalt der Au/TiO₂-Dünnschichtfilme, die durch die Anwendung des *Pulse Plating* erhalten werden kann, ist gegenüber der Imprägnierungsmethode viel größer. Das Auftreten dieses Farbspektrums als auch die erhaltene Transparenz der Schichten weist darauf hin, dass es sich um unterschiedlichste Gold-Nanostrukturen in den jeweiligen TiO₂-Filmen handelt. Die Anwendung eines einzelnen Pulses für nur 0,1 s anstatt der regulären Zeit von 3s führt zu einer leichten rosa Färbung der Beschichtung. Wie bereits durch vorherige Ergebnisse (siehe Kapitel 2.4) und der Literatur bekannt, weist dies deutlich auf das Vorliegen sphärischer Gold-Nanopartikel mit Größen kleiner 10 nm hin^[75-77]. Die Erhöhung der Pulszahl führt dann zur einem Farbwechsel über blau für 8 Pulse und grau für 16 Pulse bis hin zu schwarz für 32 Pulse, wobei hier jeweils Pulsdauer von 3 s angewandt worden. Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Pulse ist nicht sinnvoll, da dann ein Wachsen einer Gold-Schicht auf der externen Oberfläche des Dünnschichtfilms beginnt, die für die weiteren Zwecke in der Photokatalyse nicht erwünscht sind. Die Farbänderung deutet auf eine Änderung der Gold-Nanostrukturen innerhalb der porösen TiO₂-Matrix hin. Dabei können entweder der Effekt der Partikel-Vergrößerung und/oder die Veränderung der Partikel-Morphologie eine entscheidende Rolle spielen. Als Vergleich ist im Bild des Farbverlaufes ebenso ein mit 8 Pulsen hergestelltes Au/TiO₂-Nanokomposit dargestellt, das auf FTO als leitfähiges Substrat aufgebracht wurde. Im Gegensatz zu den auf ITO hergestellten Schichten ist eindeutig ein Unterschied in der Farbe sichtbar. Die Bewertung dieses Phänomen erfolgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

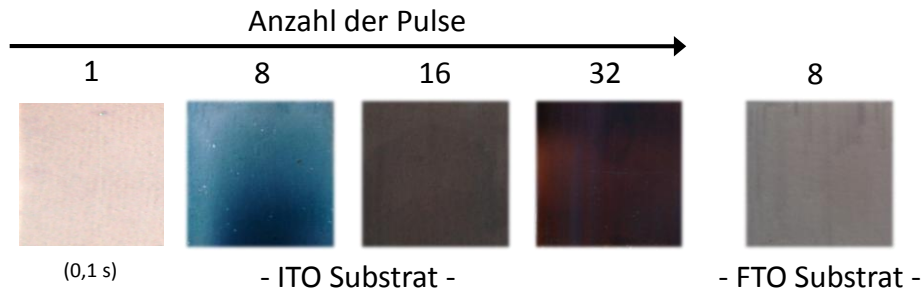


Abbildung 4-61: Aufnahmen des Farbverlauf anhand beispielhafter Ausschnitte von Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen (auf ITO und FTO) in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Pulse beim *Pulse Plating*

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften mittels UV/vis-Spektroskopie an den ausgewählten Filmen bei Anwendung eines Pulses, acht Pulse und 32 Pulse sind im Vergleich zu einem unbehandelten mesoporösen P123/TiO₂-Film in Abbildung 4-62 grafisch dargestellt. Dabei sind für alle drei betrachteten Proben Änderungen im Absorptionsverhalten sichtbar. Im Gegensatz zu den Gold-Nanopartikeln, wie sie bei der Imprägnierung erhalten wurden, sind in den Absorptionsspektren mit Zunahme der Pulsanzahl zwei Absorptionsbanden sichtbar. Für das durch 1 Puls hergestellte Au/TiO₂-Nanokomposit sind im Bereich von ungefähr 480 und 575 nm nur zwei leichte Erhöhungen im Vergleich zum ursprüngliche P123/TiO₂-Film sichtbar. Hierbei handelt es sich um Plasmon-Resonanzabsorptionsbanden des Goldes. Die leicht rosa Färbung dieses Filmes deutet auf sphärische Nanopartikel hin, wie sie bereits in Kapitel 4.2.1 bei der Imprägnierungsmethode gefunden wurden. Hier ist jedoch die Absorption bei 575 nm zum einen sehr niedrig und sehr breit. Dies weist auf eine sehr geringe Menge an Gold mit einer weiten Größenverteilung hin. Die zweite Absorptionsbande, die im Bereich von 480 nm zusätzlich ganz schwach sichtbar ist, wurde bei den aus der Imprägnierung stammenden Gold-Nanopartikeln nicht beobachtet. Dabei gibt es zwei Ursachen, die zu dieser zusätzlichen Plasmon-Resonanz führen können, wie sie bereits in Abschnitt 2.4.1 näher erläutert wurden. Zum Einen ist dies durch eine weitere dominante Partikelgröße erklärbar, die in diesem Bereich des Lichtspektrums Energie absorbiert. Eine weitere Möglichkeit ist zudem die Veränderung der Morphologie der Partikel bzw. deren Seiten- Verhältnis. Bereits sehr ausführlich erforscht wurde dieses Phänomen durch Studien von *MURPHY* et al.^[76] und *KELLY* et al.^[75], die über

theoretische Berechnungen und praktische Ansätze diverse Partikelformen von rund, ellipsoidal bis stäbchen- und würfelförmig synthetisierten und hinsichtlich ihrer Plasmon-Resonanz-Absorptionsbanden untersuchten. Beide Studien bewiesen, dass bei Abweichungen von der sphärischen Partikelform das Seiten-Verhältnis mit zunehmendem anistopen Charakter eine Splittung der Plasmon-Resonanz in zwei Banden bewirkt gemäß der longitudinalen und axialen Achse des Partikels. Dabei ist die Größe des Verhältnisses ausschlaggebend für die Lage der Banden, die sich mit steigendem Wert weiter in den Bereich höherer Wellenlänge verschiebt. Begründet ist das Phänomen auf die polarisationsabhängige Absorptions- bzw. Reflexion des Lichts durch die Längst- und Querachse. Welche dieser beiden Gründe die hier vorliegende Splittung in zwei Plasmon-Banden verursacht wird im Verlauf des Abschnittes durch Elektronenmikroskopie Untersuchungen geklärt. Der Charakter der zweifachen Plasmon-Resonanz nimmt hier für die gezeigten Beispiele hinsichtlich der maximalen Absorption deutlich zu, was auf die Erhöhung der Menge an Gold-Nanostrukturen im Film zurückgeführt werden kann. Ebenso ist eine leichte Verschiebung der ersten Plasmon-Bande in Richtung höherer Wellenlänge sichtbar.

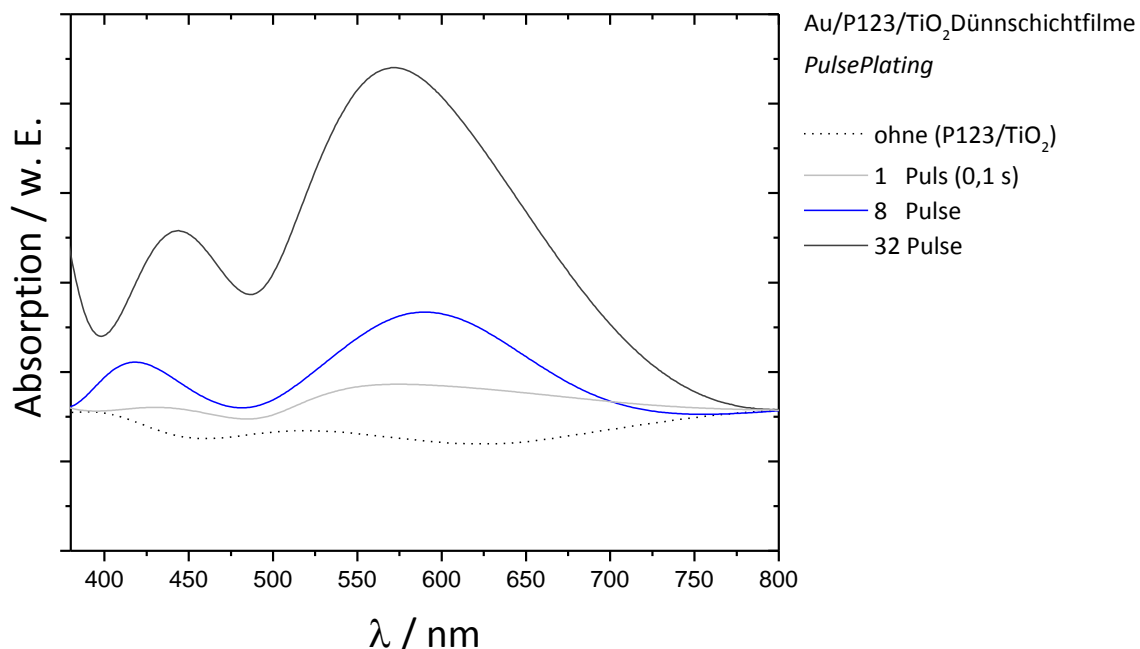


Abbildung 4-62: Absorptionsspektren der mittels *Pulse Plating* hergestellten Au/P123/TiO₂-Filme in Abhängigkeit der Anzahl der angewandten Pulse

Der Erhalt der mesoporösen Struktur und etwaige Veränderungen der Oberfläche im Mikrometerbereich wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Um maximale Änderungen zu betrachten, wurde der Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilm untersucht, der durch die Anwendung von 32 Pulsen während des *Pulse Plating* synthetisiert wurde. Die aus der Untersuchung erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4-63 aufbereitet. Dabei zeigt sich neben ein paar wenigen größeren nicht zuzuordnenden Anhaftungen an der Oberfläche keine Veränderung der Oberfläche der Filme (A), wie sie bei der elektrochemischen Abscheidung mit konstantem Potential auftraten. Einzig helle durchscheinende Bereiche unter der Oberfläche sind im Vergleich zu unbehandelten Filmen sichtbar, die auf ein Material höherer Masse wie beispielsweise Gold hinweisen. Um diese Aussage entsprechend belegen zu können, wurde die Oberfläche des Films mit Natronlauge angeätzt. Daraus ergibt sich entsprechend ein Bild von der Oberfläche wie es in (B) bis (D) dargestellt ist. Unterhalb der angeätzten Oberfläche sind hellerscheinende schwammartige Strukturen erkennbar, die sich als Replikat der Porenstruktur der Filme erweisen. Anhand der energiedispersiven Röntgenanalytik konnten diese Bereiche zweifelsfrei als Gold identifiziert werden. Ein Einbau von Gold-Strukturen in das Porensystem mittels *Pulse Plating* konnte erfolgreich umgesetzt werden.

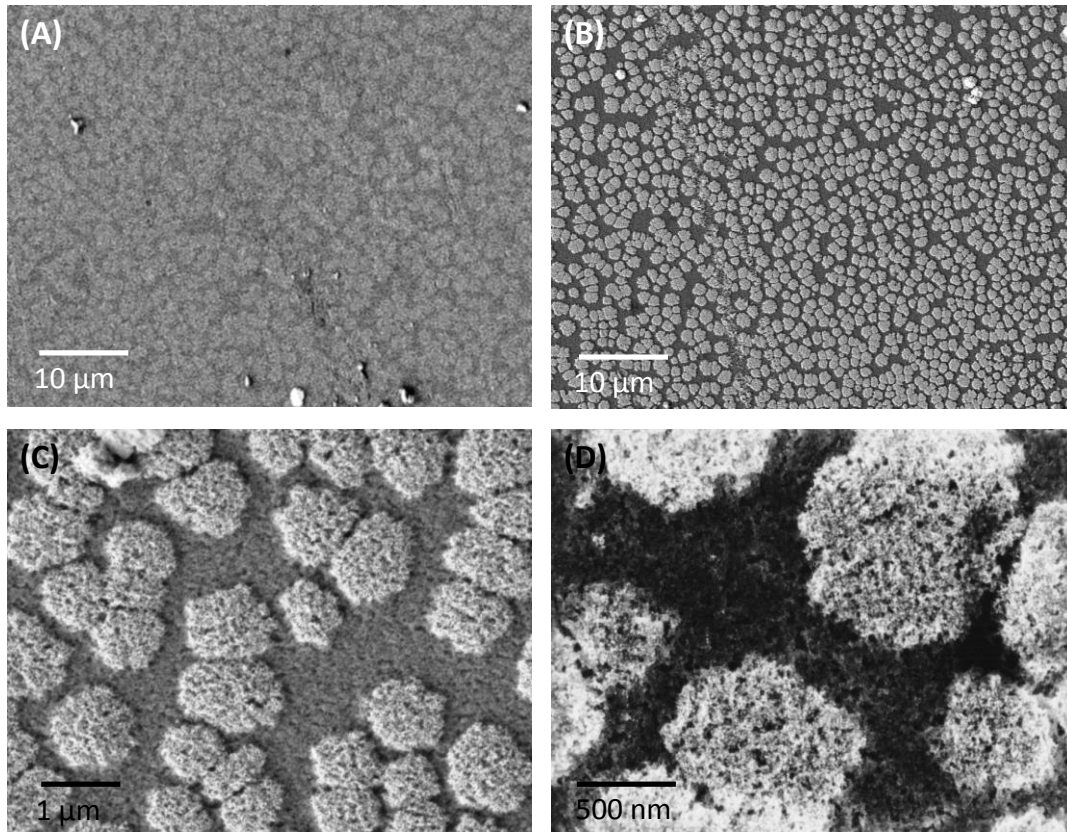


Abbildung 4-63: REM- Aufnahme der Oberfläche von mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf ITO hergestellt durch *Pulse Plating* mit 32 Pulsen

Den Erhalt der mesoporösen Struktur nach dem *Pulse Plating* wurde am Beispiel des Films mit 8 Pulsen mittels Kr-Sorptionsmessungen nachgewiesen (siehe Abbildung 4-64). Es zeigt sich für das Au/TiO₂-Nanokomposit ein ähnliches Charakteristikum wie für den nicht modifizierten mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilm. Es liegt weiterhin eine Typ IV-Isotherme mit zwei deutlich sichtbaren Stufen vor, die auf zwei dominante aber unterschiedliche Porengrößen im Film hinweisen. Es findet nur eine leichte Verschiebung der Hysterese zu kleinerem p/p_0 statt, was auf eine Verringerung der Porendurchmesser hindeutet.

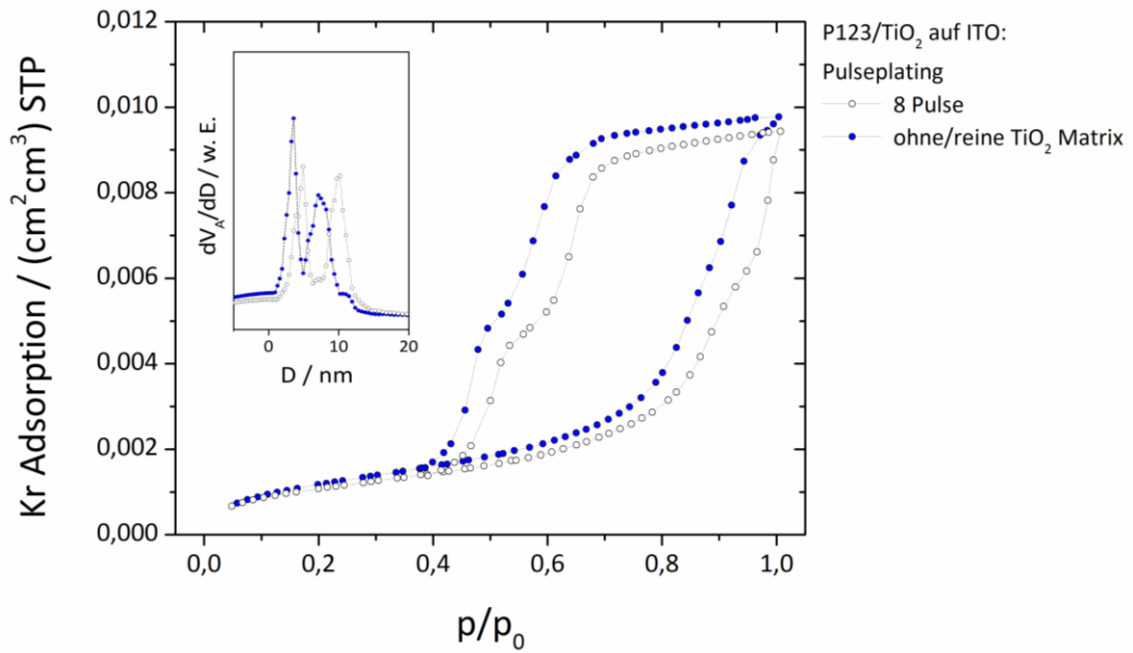


Abbildung 4-64: Kr-Sorptionsmessungen an mesoporösen P123/TiO₂- und Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen hergestellt durch *Pulse Plating* auf ITO

In Tabelle 4-11 sind entsprechend der Kr-Sorptionsmessungen die oberflächenspezifischen Daten zusammengetragen. Wie bereits aus den Isothermen ersichtlich, verändert sich die spezifische Oberfläche und das spezifische Volumen nur geringfügig von 69 cm²/cm² auf 52 cm²/cm² und 1,4·10⁻⁵ cm³/cm² zu 1,2·10⁻⁵ cm³/cm². Der Erhalt der mesoporösen Struktur und Zugänglichkeit ist auch nach dem *Pulse Plating* nachweisbar und entscheidend für die spätere Anwendung in der Photokatalyse.

Tabelle 4-11: Oberflächenspezifische Daten ermittelt aus Kr-Sorptionsmessungen (Abbildung 4-64) für die P123/TiO₂- und Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme hergestellt mit Pulse-Plating

Dünnschicht-film	Pulseplating	S _{spez} in cm ² /cm ²	V _{spez} in cm ³ /cm ²	D _{mittl} in nm
P123/TiO ₂	Reine TiO ₂ Matrix	69	1,4·10 ⁻⁵	7-8
Au/P123/TiO ₂	8 Pulse	53	1,2·10 ⁻⁵	7-8

Nun erfolgt eine nähere Spezifizierung der Gold-Nanostrukturen in der mesoporösen TiO₂-Matrix. Dazu wurden entsprechend für das *Pulse Plating* mit einem, acht und

32 Pulse Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Die Resultate sind in Abbildung 4-65 in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsanzahl dargestellt. Im jeweils unteren Teil der Querschnittsaufnahmen ist Glas als Trägersubstrat und die leitfähige Schicht ITO als sehr dunkler Streifen erkennbar. Oberhalb des ITO befindet sich der mesoporöse P123/TiO₂-Dünnschichtfilm. Je nach angewandter Anzahl von Pulsen ist eine Zunahme an dunkleren Strukturen (schweres Element) innerhalb dieser Schicht erkennbar. Während bei Anwendung eines Pulses eher sehr wenige Partikel (fast nur sphärischer Natur) innerhalb der Struktur erkennbar sind, findet bei acht Pulsen bereits eine wesentlich stärkere Füllung der Poren statt. Bei 32 Pulsen sind die gefüllten Porenbereich im Film fast vollständig über den Film und die Dicke verteilt. Dieses Bild entspricht auch dem ersten Eindruck, der durch die Rasterelektronenmikroskopie entstand. Dabei konnten schwammartige Gebilde aus Gold ohne die umgebende TiO₂-Matrix identifiziert werden. Bei allen drei Proben ist auffällig, dass diese Gold-Nanostrukturen nicht nur vom leitfähigen Substrat ITO nach oben durch das Porensystem zur Oberfläche wachsen, sondern auch unabhängig davon mitten in der Schicht. Ursache ist möglicherweise das sehr hohe Potential des *Pulse Plating*, was bewirkt, dass die Elektronen auch vom ITO auf das TiO₂ übergehen und so teilweise leitenden Charakter erhält. Für die verschiedenen Variationen der Pulsanzahl wurden entsprechende Untersuchungen mittels der energiedispersiven Röntgenanalytik Beladungen bzw. Au:Ti Verhältnisse von 0,01 entsprechend eines Puls, 0,084 für acht Pulse und 0,77 gemäß 32 Pulse ermittelt. Zusätzlich

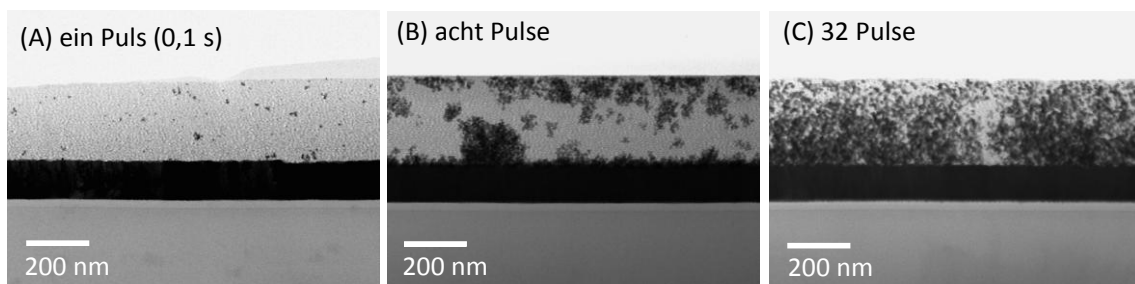


Abbildung 4-65: TEM- Querschnittsaufnahmen der durch *Pulse Plating* hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme auf ITO in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse

Ein näherer Blick auf das mesoporöse Nanokomposit, welches mittels *Pulse Plating* mit 8 Pulsen (blaue Farbe) hergestellt wurde, zeigt die sich gebildeten, sehr komplexen Gold-Nanostrukturen (Abbildung 4-66). Sie sind deutlich als Replikat des Porensystems in die Struktur eingebaut. Dabei sind neben kleineren Partikeln mit Größen im Bereich von 10 nm entsprechend der Poren auch lange gewundene Drähte mit Längen bis 100 nm sichtbar, die entweder inmitten der TiO₂-Matrix oder vom ITO aus durch die Poren in die Schicht hineingewachsen sind. Diese sehr komplexen Strukturen geben auch eine Erklärung für die ungewöhnlichen Plasmon-Resonanzabsorptionsbanden. In den drei betrachteten Filmen liegen Strukturen vor, die mit steigender Pulsanzahl an Anisotropie gewinnen, und eine polarisationsabhängige Absorption verursachen. Diese Splittung der Resonanzbande ist vorrangig abhängig vom Seitenverhältnis der Strukturen. Da hier jedoch sehr uneinheitliche Nanostrukturen vorliegen, kann kein exakter Trend bezüglich der Verschiebungen der Banden der drei betrachteten Filme untereinander mit den Seitenverhältnisse angegeben werden. Die Gold-Strukturen sind dafür zu indifferent.

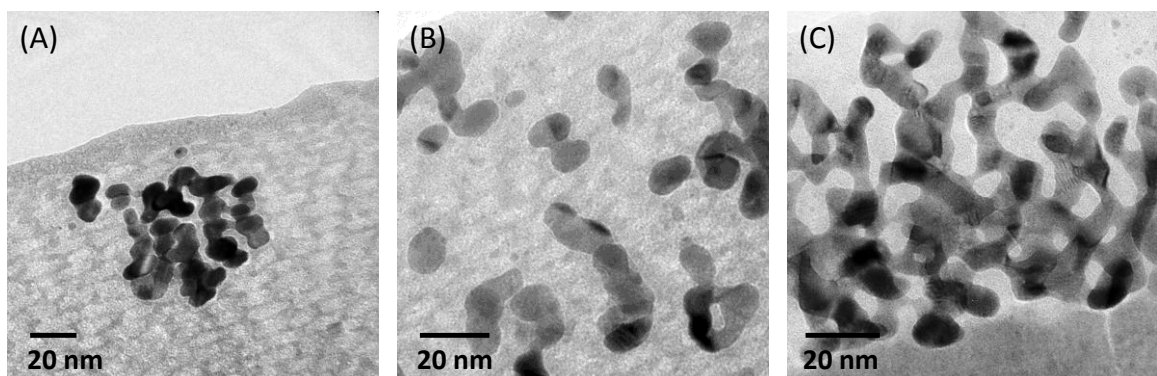


Abbildung 4-66: HRTEM- Querschnittsaufnahme der durch Puls *Plating* mit 8 Pulsen hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme auf ITO

Bei den durch *Pulse Plating* mit einem bzw. acht Pulsen hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme konnten die für die Photokatalyse wichtigen Kontakte zwischen der kristallinen Anatas-Modifikation und dem Edelmetall erzeugt werden. Diese sind in Abbildung 4-67 gezeigt, wobei für die Erleichterung des Auges des Betrachters die Anatas-Nanopartikel markiert wurden um diese deutlich neben den dunkler erscheinenden Gold-Nanopartikeln leichter zu erkennen. Bei dem Film, hergestellt mittels einem Puls, liegen die Gold-Nanopartikel - vorrangig sphärischer

Natur und nur vereinzelt länglich (Abbildung 4-65) in Größen von unter 2 bis ungefähr 15 nm vor. Bei den langen Gold-Nanostrukturen in dem Film, hergestellt mit acht Pulsen, weisen diese im Mittel einen Durchmesser von 8 nm entsprechend der Porendurchmesser und Längen bis hin zu 100 nm auf. Der Übergang von sphärischen zu elongierten Teilchen findet sehr schnell statt. Sobald die Keimbildung eingesetzt hat, wachsen die bereits abgeschiedenen Keime mit Anwendung weiterer Abscheidungs-Pulse wesentlich leichter als das sich neue Au-Keime bilden.

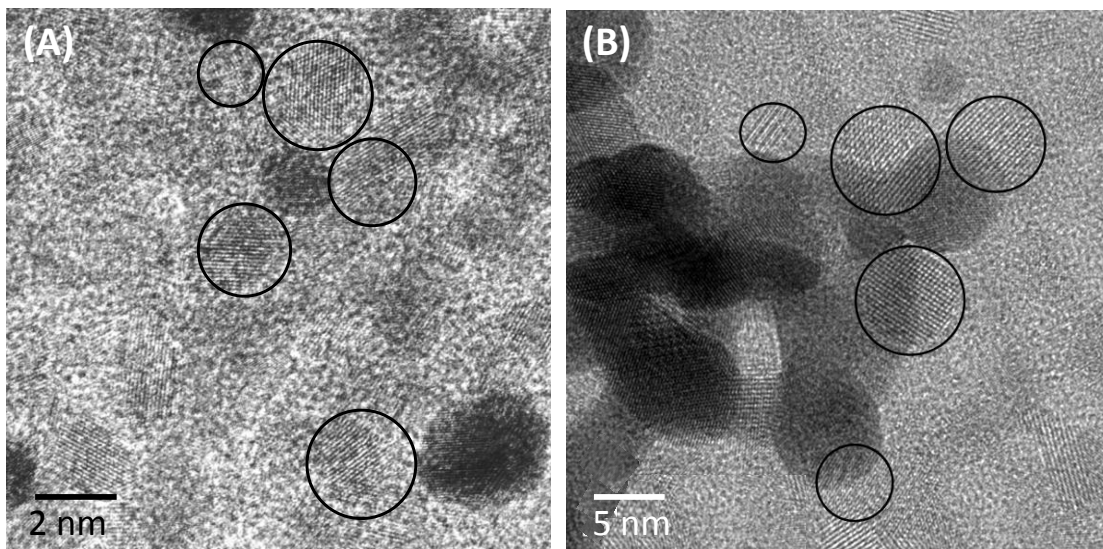


Abbildung 4-67: HRTEM-Querschnittsaufnahme der mit *Pulse Plating* hergestellten Au/P123/TiO₂-Filme auf ITO in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse: (A) ein Puls (B) acht Pulse

Die erstmalige Anwendung des Verfahrens des *Pulse Plating* für mesoporöse Materialien führte zur Erzeugung von Gold-Nanostrukturen als Replikat der Porenstruktur. Dabei kann die Füllung als auch die Farbvielfalt der Filme in Abhängigkeit von der Pulsanzahl variiert werden. Gemäß der sich bildenden, sehr komplexen anisotropen Nanostrukturen kommt es zur Splittung der Plasmon-Resonanzabsorptionsbande ausgelöst durch die polarisationsabhängige Absorption entlang der longitudinalen und axialen Achse der Strukturen. Eine detaillierte Erklärung, warum beide Banden in ihrer Lage für die verschiedenen betrachteten Filme variieren, kann nicht gegeben werden. Die Gold-Nanostrukturen weisen eine zu komplexe Struktur auf, als dass daraus folgende Trends für die UV/Vis-Spektroskopie angenommen werden können. Das Gold im Porensystem wächst nicht ausschließlich vom ITO aus durch die Porenstruktur sondern

auch innerhalb der Filmschicht. Begründen lässt sich dies anhand des hohen negativen Potentials, was der TiO₂-Matrix einen zum Teil leitfähigen Charakter verleiht. Auch hier lassen sich mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie die für die Photokatalyse notwendigen Nanokontakte zwischen der kristallinen TiO₂-Phase Anatas und den Gold-Nanostrukturen nachweisen.

4.2.3.2 Variation des verwendeten Potentials und des Substrates

Neben der Pulsanzahl besitzt auch das verwendete Potential des Initialpulses (1. Puls für 1 s) einen entscheidenden Einfluss auf die sich bildende Gold-Nanostruktur in dem Porensystem der TiO₂-Dünnschichtfilme. Die entsprechenden Resultate die anhand der Transmissionselektronenmikroskopie erhalten wurden, sind in Abbildung 4-68 dargestellt. Dabei wurde das Potential von -6,0 V (A) über -3,0 V (B) auf -1,0 V (C) erhöht. Bei Vergleich zwischen (A) und (B) sind keine besonders deutlich auftretenden Unterschiede erkennbar. Einzig eine leichte Abnahme der Menge an Gold-Nanostrukturen im Porensystem als auch freiwachsend im Film anstatt auf dem ITO ist ersichtlich. Wesentlich stärker ist der Unterschied hin zu einem Potential von -1,0 V. Die Gold-Nanostrukturen wachsen nur noch hauptsächlich vom leitfähigen ITO Substrat durch die Porenschicht zur Oberfläche hin. Dieser Effekt lässt sich durch den schwächer bzw. fast vollständig verschwindenden leitenden Charakters des TiO₂ begründen, der der halbleitenden Matrix nur bei sehr hohen negativen Potentialen aufgezwungen wird. Mittels der Variation des Potentials ist folglich eine leichte lokale Begrenzung der Gold-Strukturen im Porensystem möglich. Da für den maximalen Effekt in der Photokatalyse neben einer großen Oberfläche auch möglichst viele Gold-Anatas-Nanokontakte über das Porensystem erreichbar sein sollten, bietet sich hier die anfänglich genutzte Variante bei -6,0 V an, bei der die Gold-Strukturen überall innerhalb der gesamten Filmdicke verteilt sind anstatt lokal begrenzt im Film.

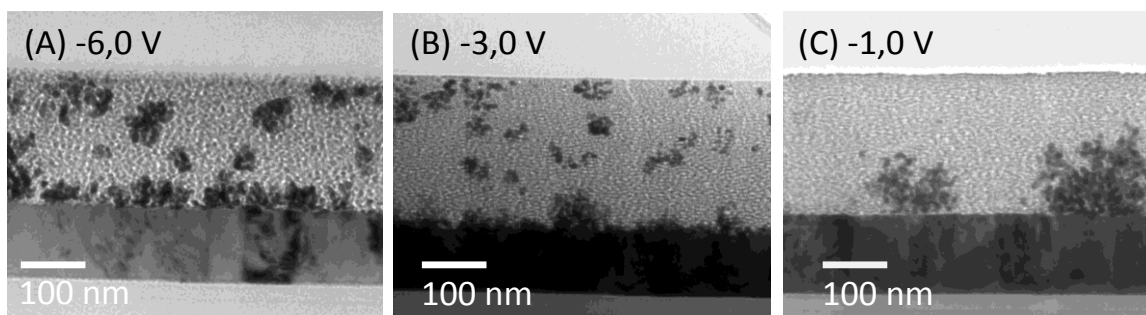


Abbildung 4-68: TEM-Querschnittsaufnahmen der mit *Pulse Plating* mit 8 Pulsen hergestellten Au/P123/TiO₂-Filme auf ITO in Abhängigkeit von dem Potential des Initialpulses: (A) -6,0 V, (B) -3,0 V und (C) -1,0 V

Natürlich zeigen sich auch Unterschiede in den durch *Pulse Plating* mit 8 Pulsen hergestellten Kompositen in Abhängigkeit von dem eingesetzten leitfähigen Substrat. Wie bereits in früheren Abschnitten detailliert erläutert, verändert sich die mesoporöse Struktur des Dünnschichtfilmes mit dem eingesetzten Substrat. Im Fall des FTO kam es zu einer Vergrößerung der Porenstruktur, mit vorrangig gewundenen porösen Kanälen und keiner sichtbaren Ordnung. Die Ergebnisse aus der Transmissionselektronenmikroskopie für diese Art Dünnschichtfilme sind in Abbildung 4-69 dargestellt. Bedingt durch die wenig geordnete und nicht einheitliche Porenstruktur kommt es zur Ausbildung größerer Gold-Nanopartikel innerhalb der Filmschicht. Besonders deutlich lassen sich auch die Gold-Nanopartikel mit Größen bis zu 40 nm beim Übergang zum FTO erkennen. Vermutlich weisen diese Dünnschichtfilme durch das rauere FTO mitunter Zwischenräume zwischen FTO und Film auf, wie bereits bei den KLE/TiO₂-Filmen nachgewiesen werden konnte, so dass sich dort vermehrt das Gold abscheidet. Ein Einsatz dieser hier beschriebenen Filme in der Photokatalyse ist nicht vorgesehen und wird hier nur zu Vergleichszwecken und hinsichtlich der Betrachtung des Einflusses der Porenstruktur gezeigt.

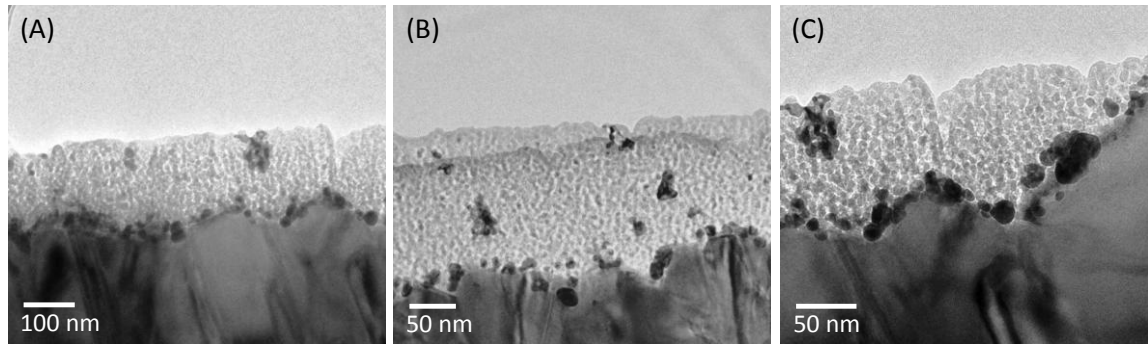


Abbildung 4-69: TEM-Querschnittsaufnahmen der mit *Pulse Plating* mit 8 Pulsen hergestellten Au/P123/TiO₂-Filme auf FTO in unterschiedlichen Vergrößerungen

Neben der Abhängigkeit von der Pulsanzahl lässt sich auch die Abhängigkeit der herzustellenden Gold-Nanostrukturen von der Höhe des eingesetzten Potentials für den Initialpuls belegen. Je negativer das Potential ist, desto größer wird der dem TiO₂ aufgezwungene leitfähige Charakter und desto feiner verteilter wachsen die Gold-Strukturen innerhalb der porösen Filme, wie es für die Photokatalyse erwünscht ist. Anhand der P123/TiO₂-Filme auf FTO konnte gezeigt werden, dass eine schlechtere, uneinheitlichere Porenstruktur auch eine Verschlechterung der sich bildenden Gold-Nanostrukturen nach sich zieht. Zwischenräume zwischen dem FTO und dem Dünnschichtfilm dienen bevorzugt zur Abscheidung des Goldes und führen zu Partikeln mit Größen bis zu 40 nm.

4.2.3.3 Variation des verwendeten Dünnschichtfilms

Abschließend wurde zu Vergleichszwecken die Variation der verwendeten Dünnschichtfilme im Rahmen des *Pulse Plating* Verfahrens untersucht. Neben den bisher verwendeten P123/TiO₂-Filmen, die später vorrangig zu photokatalytischen Zwecken herangezogen werden, wird hier ein kurzer Überblick über die Ergebnisse gegeben, die bei der Verwendung von mesoporösen F127/TiO₂-, P123/SiO₂- und KLE/TiO₂-Filmen auf FTO erhalten wurden.

Die Verwendung von F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen führt gemäß ihrem Porensystem, indem hauptsächlich Kanäle senkrecht zum Substrat sind, zu Au/TiO₂-Nanokompositen mit vorrangig geraden Gold-Nanodrähten. Andere Gold-Strukturen wie größere Partikel oder verzweigte Nanostrukturen finden sich in den defekten Porenbereichen, in denen

keine einheitliche Struktur wie im Rest des Filmes vorliegt. Die Drähte bilden sich als Replikate der vorgegebenen Porenstruktur der F127/TiO₂-Matrix aus. Neben einem Durchmesser von etwa 10 nm weisen sie Längen bis zu 80 nm auf.

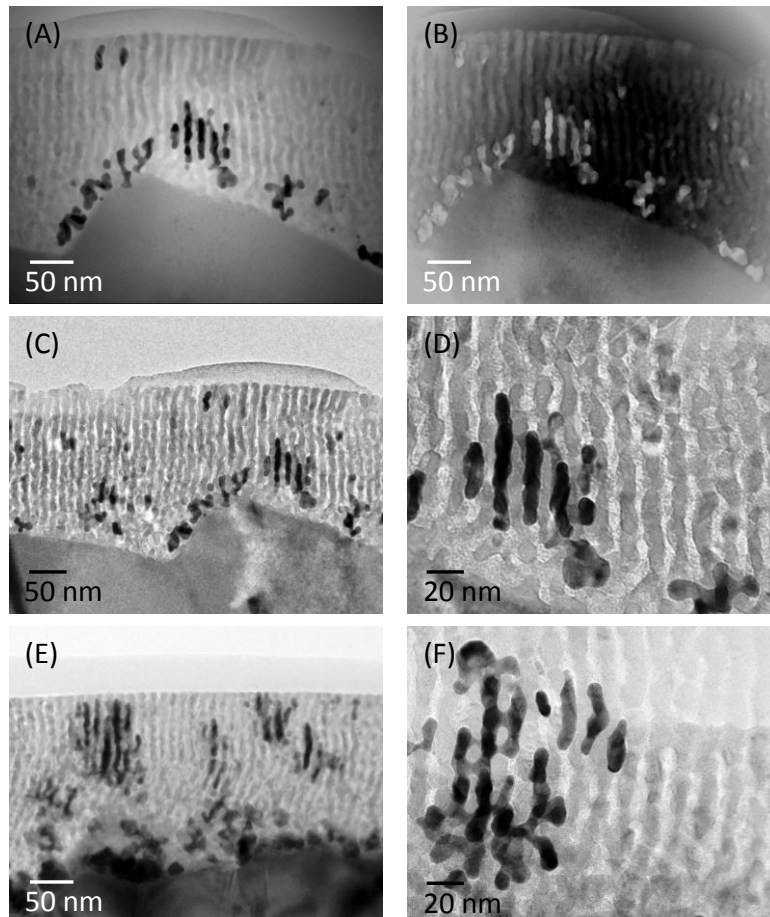


Abbildung 4-70: Hell und Dunkelfeld-STEM (A und B)- und TEM (C bis F)-Querschnittsaufnahmen der durch *Pulse Plating* mit 8 Pulsen hergestellten Au/F127/TiO₂-Filme auf FTO

Das Vorliegen einer einheitlichen Porenstruktur der F127/TiO₂-Filme könnte hervorragend zur Verwendung als Matrix zur Synthese einheitlich breiter und gerader Gold-Nanodrähte dienen.

Neben den F127/TiO₂-Filmen wurden auch die SiO₂-Dünnschichtfilme und die KLE/TiO₂-Filme für das *Pulse Plating* Verfahren verwendet. Im Fall des SiO₂, was sich durch seine isolierenden Eigenschaften auszeichnet, sind die abgeschiedenen Gold-Strukturen nur im Bereich des leitfähigen Substrates zu finden. Ein Wachstum vom FTO durch die Poren ist nicht erkennbar. Die Partikelgrößen liegen im Bereich zwischen 5 bis 40 nm. Nach

Verwendung der Filme im Verfahren sind optisch Ablösungen des Filmes sichtbar. Dies beruht vermutlich auf der Säureempfindlichkeit der SiO_2 -Schicht, die mehr und mehr an Haftung auf dem leitfähigen Substrat verliert. Als Matrix zur Erzeugung von Gold-Nanostrukturen ist dieses System der Dünnschichtfilme nicht geeignet.

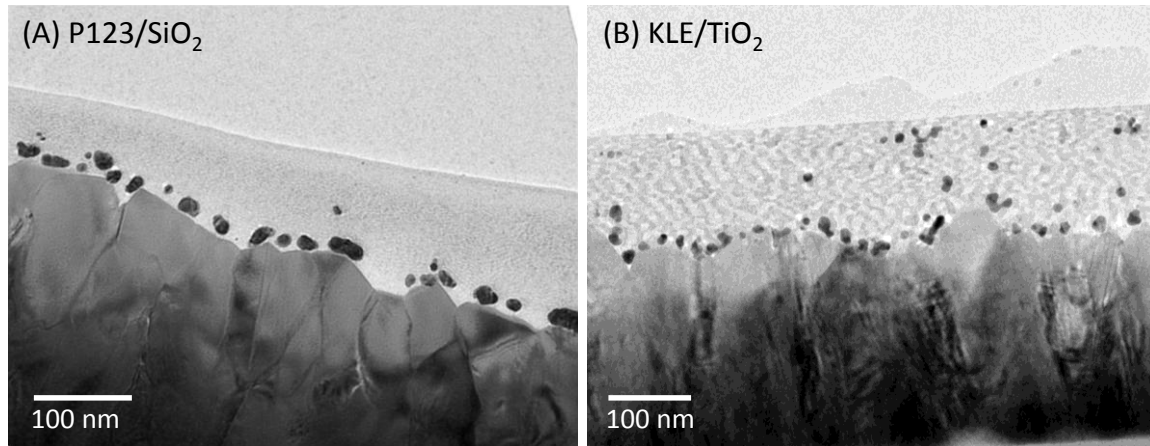


Abbildung 4-71: TEM-Querschnittsaufnahmen der durch *Pulse Plating* mit 8 Pulsen hergestellten Au/P123/ SiO_2 (A) und KLE/ TiO_2 (B) - Filme auf FTO

Die Verwendung von KLE/ TiO_2 -Filmen zeigt einen ähnlichen Trend, wie er bei SiO_2 -Filmen sichtbar war. Eine Vielzahl der Gold-Nanopartikel, mit Größen zwischen 5 und 30 nm wächst direkt im Bereich des leitfähigen Substrates. Dies wird dadurch gefördert, dass sich wie bereits in Kapitel 4.1.5.1 erwähnt, Hohlräume zwischen dem Film und der FTO-Schicht bilden, in denen sich das Gold abscheiden kann. Bedingt durch die größeren Poren des KLE sind die Partikel mit 15 nm allgemein größer, als es bei den P123/ TiO_2 -Filmen der Fall ist.

Eine Anwendung anderer Dünnschichtfilme hat bedingt durch deren Porencharakteristika auch Auswirkungen auf das Erscheinungsbild der Gold-Nanostrukturen. Während sich bei F127/ TiO_2 -Filmen gerade, lange Nanodrähte bilden, werden beim SiO_2 -Film hauptsächlich Gold-Partikel an der Grenzfläche zum FTO Substrat abgeschieden die Größen bis zu 40 nm aufweisen können. KLE/ TiO_2 -Filme bedingen durch Hohlräume zwischen FTO und Filmschicht ein verstärktes Wachsen größerer Gold-Nanopartikel bis 40 nm an der Grenzfläche zum FTO. Durch die größeren Porendurchmesser der Struktur finden sich auch im Porensystem Gold-Nanopartikel und

-Nanostrukturen, die Durchmesser mit bis zu 15 nm aufweisen. Es lässt sich demonstrieren, dass mit dem Einsatz des für die spätere Aufgabe entsprechenden Materials und Porenstruktur mit dem *Pulse Plating* Verfahren die Abscheidung unterschiedlichster Gold-Nanostrukturen möglich ist.

4.2.4 In-Situ-Synthese mesoporöser Au/TiO₂-Filme

Der letzte Ansatz zur Herstellung von mesoporösen Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen greift nicht wie die vorherigen Varianten auf post-synthetische Methoden zurück. Hierbei wird bereits dem Sol vor der Herstellung der Dünnschichtfilme der Gold-Prekursor Goldchlorsäure zugesetzt. Diese Herstellungsweise wurde bereits erfolgreich bei silikatischen mesoporösen Materialien in Pulverform angewandt und führte zur Gold-Beladung der sich bildenden geordneten mesoporösen Struktur mit sphärischen Gold-Nanopartikeln mit Größen kleiner als 5 nm, deutlich erkennbar an der Rotfärbung des Materials durch die optischen Eigenschaften der Edelmetallnanopartikel^[99-101, 153].

Das durch die Goldchlorsäure modifizierte Sol für das *Dip-Coating* wies eine stark gelbliche Färbung auf. Nach der Beschichtung wurden farblose Gelschichten auf den standardmäßig verwendeten Glas-Substraten erhalten. Nach der thermischen Behandlung in Wasserstoffatmosphäre analog der Kalzination an Luft werden abhängig von der Beschichtungsgeschwindigkeit und des verwendeten Sol-Ansatzes, P123/TiO₂ oder F127/TiO₂, unterschiedlich farbige und dennoch transparente in-situ Au/TiO₂-Dünnschichtfilme erhalten. Die Variation der Farben beider Filmsorten, die gemäß vorherigen Untersuchungen bereits mehrfach besprochen wurden, ist verursacht durch das Vorliegen von Gold-Nanostrukturen und sind in Abhängigkeit von der Beschichtungsgeschwindigkeit in Abbildung 4-72 gezeigt. Für die in-situ erzeugten Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme lässt sich mit Zunahme der Geschwindigkeit eine Verstärkung der Blaufärbung der Filme sehr deutlich erkennen. Diese Zunahme wird letztlich durch die Zunahme der Schichtdicke durch die Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit und damit die Erhöhung der Gold-Spezies im Nanometerbereich im Dünnschichtfilm bewirkt. Die Schichtdicken liegen dabei für Au/P123/TiO₂-Filme bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 60 bis 300 mm/min

zwischen 280 und etwa 500 nm. Bei den Filmen mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 300 mm/min zeigen sich bereits optisch Veränderungen, die anhand der Fotos aber nicht eindeutig sichtbar sind. Der Film weist bereits im unteren Bereich enorme Risse und Abplatzungen verursacht durch die Dicke des Filmes auf. Demzufolge werden bei weiteren angewandten Charakterisierungsmethoden nur Filme mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit bis maximal 240 mm/min betrachtet. Die blaue Farbe der Filme wird vermutlich durch die Gold-Nanostrukturen innerhalb der Beschichtung erzeugt. Nähere Details dazu folgen im weiteren Verlauf dieses Abschnittes. Der Farbverlauf der in-situ synthetisierten Au/F127/TiO₂-Dünnschichtfilme zeigt einen völlig anderen Trend. Hier verstärkt sich die Farbe nicht nur durch Zunahme der Schichtdicke sondern ändert sich von blau bei kleineren Ziehgeschwindigkeiten zu gelb-rot bei höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten. Die Schichtdicken für diese Filme betragen mit steigender Ziehgeschwindigkeit zwischen 150 nm für 60 mm/min und ungefähr 300 nm für 300 mm/min. Dabei beginnt auch hier der Film hergestellt mit 300 mm/min im unteren Bereich abzublättern. Aus der farblichen Änderung kann auf eine Veränderung der Gold-Strukturen im Dünnschichtfilme geschlossen werden. Diese kann signifikant sein, beispielsweise durch die Änderung der Form oder Größe der Edelmetallnanopartikel, oder aber die Farbänderung wird durch den Einfluss des umgebenden Dielektrikums hervorgerufen^[74-79].

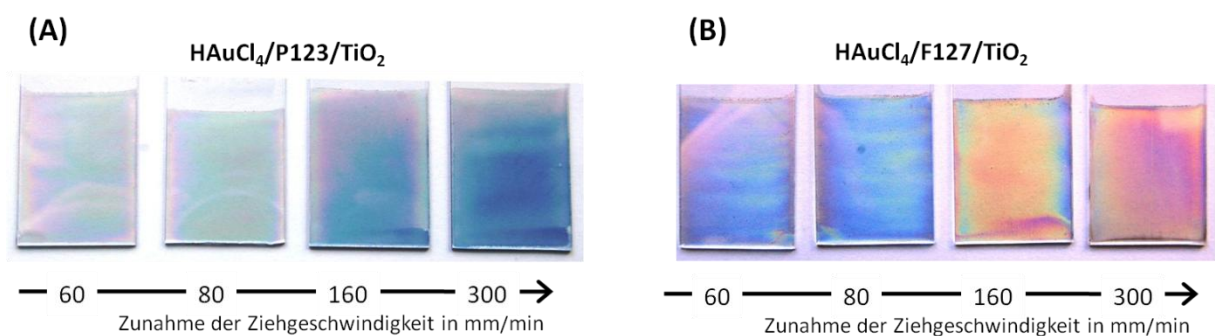


Abbildung 4-72: Aufnahmen des Farbverlauf von in-situ hergestellten Au/P123/TiO₂- und Au/F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen (auf Glas) in Abhängigkeit von der Beschichtungsgeschwindigkeit

Die unterschiedlichen Farbverläufe lassen sich sehr gut auch anhand der UV/vis-Spektroskopie nachvollziehen, deren Ergebnisse grafisch in Abbildung 4-73 aufbereitet sind. Zum Vergleich zur Ausgangsmatrix ist in beiden Grafiken zusätzlich das Absorptionsspektrum eines TiO₂-Dünnschichtfilmes ohne Gold-Beladung aufgeführt. Die in-situ hergestellten Au/P123/TiO₂-Filme (A) zeigen in Abhängigkeit der Beschichtungsgeschwindigkeit in allen drei betrachteten Fällen eine nahezu identische Position der Plasmon-Resonanzbande bei ungefähr 615 nm. Absorptionsbanden in diesem Bereich verursachen eine typische Blaufärbung, wie sie auch im Fall der blauen Gold-Nanostrukturen beim *Pulse Plating* in Kapitel 4.2.3 zu finden waren. Neben dieser Bande lässt sich bei höheren Schichtdicken zudem eine weitere Absorptionsbande in Form einer Schulter bei ungefähr 510 bis 520 nm entdecken. Vermutlich steigt mit Zunahme der Schichtdicke entweder der Teil kleinerer sphärischer Gold-Nanopartikel an, so dass diese für Gold-Nanopartikel mit Größen bis zu 10 nm typische Plasmon-Resonanzbande auftritt (wie im Fall der Imprägnierungsmethode in Kapitel 4.2.1) oder aber es bilden sich wie im Fall des *Pulse Plating* Gold-Nanostrukturen aus, die durch ihre zwei unterschiedlichen Achsen im Partikel (längst und quer) eine polarisationsabhängige Plasmon-Resonanzbande zeigen. Der Trend der Zunahme der Menge an Gold-Nanostrukturen mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit und damit verbunden mit steigender Schichtdicke ist deutlich an der Zunahme der Absorption erkennbar. Die spektroskopischen Untersuchungen der in-situ hergestellten Au/F127/TiO₂-Filme ist in Abbildung 4-73 (B) dargestellt. Die bereits anhand der Fotos deutlich erkennbaren Unterschiede spiegeln sich auch in den Absorptionsspektren wieder. Mit Zunahme der Beschichtungsgeschwindigkeit kommt es neben einer Verschiebung der aufgrund der Gold-Nanostrukturen verursachten dominanten Plasmon-Resonanzbande zu einer leichten Verschiebung von 575 zu 600 nm. Diese leichte Verschiebung verursacht jedoch nicht die Farbänderung bei höheren Schichtdicken hin zu rot-gelb. Vielmehr würde die Verschiebung eher zu leicht dunklere blaue Färbung der Filme führen^[75, 76]. Dass eine Änderung im Absorptionsverhalten der Gold-Nanostrukturen erfolgt, ist im Absorptionsspektrum im Bereich von 425 bis 500 nm für Filme mit höheren Beschichtungsgeschwindigkeiten zu sehen. Im Gegensatz zum in-situ hergestellten

Nanokomposit mit 60 mm/min zeigt sich dort in Form einer sehr breiten Schulter eine zusätzliche Plasmon-Resonanzabsorptionsbande.

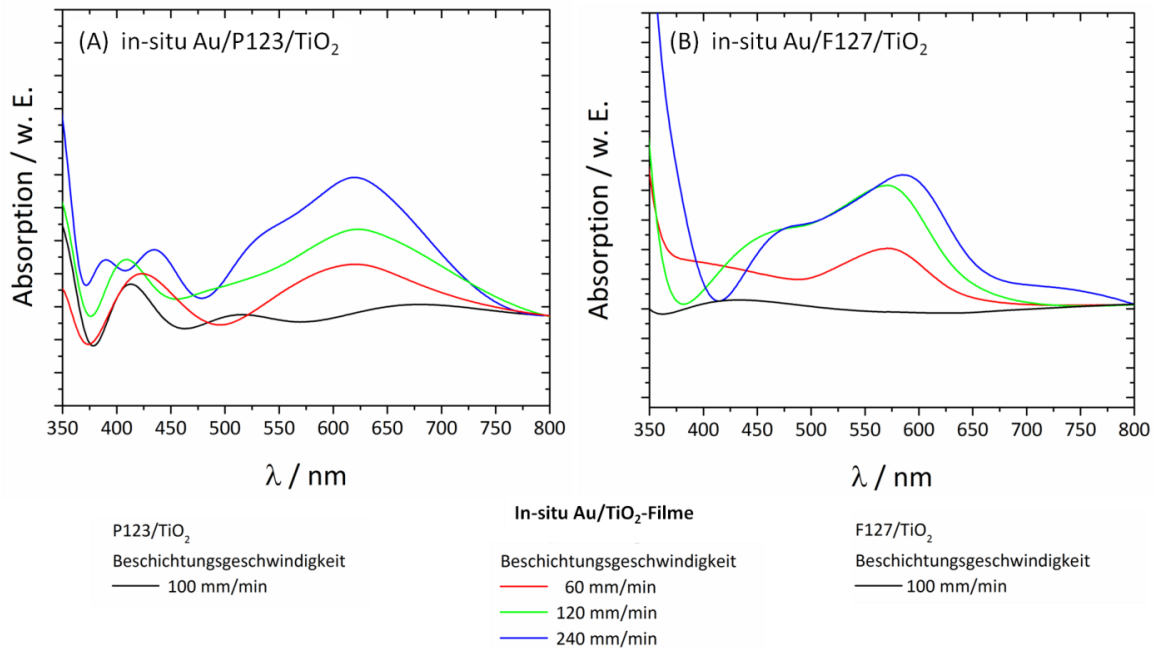


Abbildung 4-73: Absorptionsspektren der in-situ erzeugten Au/ TiO₂-Filme in Abhängigkeit der Beschichtungslösung als auch von der Beschichtungsgeschwindigkeit

Diese umfasst nicht nur den Bereich um typischerweise 520 nm, typisch für rote Gold-Nanopartikel sondern auch bis unter 500 nm. Letzteres erklärt daher auch das Auftreten der gelbgefärbten Bereiche bzw. eine Mischung aus unterschiedlichen Rot- und Gelbtönen. Die violetten Bereiche entstehen vermutlich durch die Kombination dieser rot/gelben und blauen Plasmon-Resonanzabsorptionsbande. Ähnliche Resultate konnten bei der Anwendung der in-situ Methode für silikatische Materialien nicht festgestellt werden. Dabei konnten einzig rotgefärbte Pulver verursacht durch sphärische Gold-Nanopartikel mit Größen kleiner als 10 nm synthetisiert werden^[99-101]. Das größen- und formabhängige Absorptionsverhalten von Gold im Nanometerbereich wurde bereits neben den theoretischen Grundlagen in Kapitel 2.3.4 auch bei der gepulsten Abscheidung, Abschnitt 4.2.3, näher erläutert.

Um die entsprechenden Aussagen aus der spektroskopischen Untersuchung zu bestätigen und einen näheren Blick auf das Porensystem des Films und den darin integrierten Gold-Nanostrukturen zu werfen, wurden elektronenmikroskopische

Untersuchungen an jeweils einer Probe der jeweiligen Filmsorte (P123 und F127) durchgeführt. Dabei wurden die Filme mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 160 mm/min herausgesucht. So kann besonders in Hinblick auf die in-situ hergestellten Au/F127/TiO₂-Filme die Farbänderung zu rot-gelb untersucht werden.

Die Aufnahmen aus der Rasterelektronenmikroskopie zeigt bei beiden Filmen sehr deutlich das Vorhandensein einer porösen Filmstruktur (Abbildung 4-74). Diese zeigen auf Glas eine ähnliche Struktur wie sie bereits für die nicht modifizierten P123/TiO₂ und F127/TiO₂-Filme auf Glas, siehe Kapitel 4.1.1, gefunden wurden. Während die Au/P123/TiO₂-Filme eine sehr grobe, ungeordnete Porenstruktur mit unregelmäßiger Oberfläche aufweist, zeigt sich bei Au/F127/TiO₂ eine wesentlich glattere Oberfläche mit relativ gut angeordneten Poren ähnlich einer worm-like Porenstruktur. In beiden Fällen lassen sich jedoch Partikel auf der bzw. leicht durchscheinend unter der Oberfläche erkennen, die zudem wesentlich heller als die umgebene TiO₂-Matrix dargestellt sind.

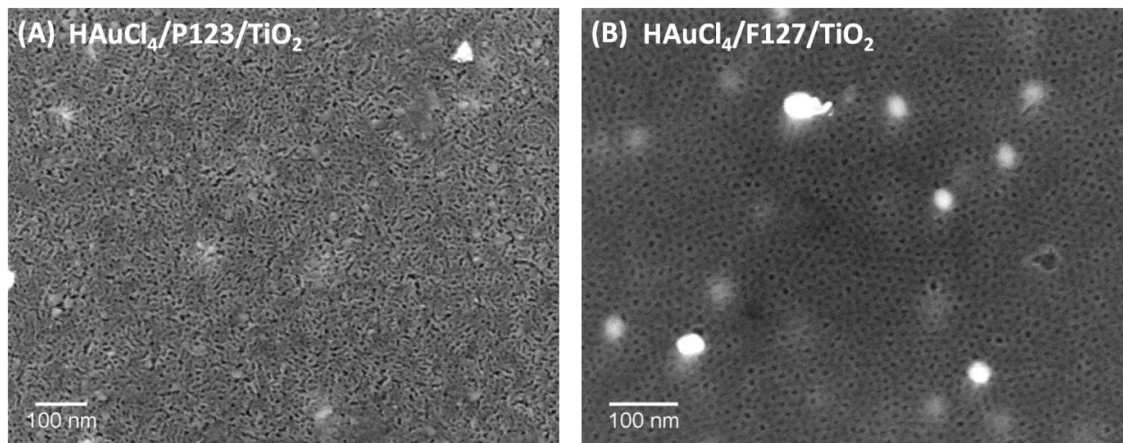


Abbildung 4-74: REM- Aufnahme der Oberfläche von in-situ hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂- und Au/F127/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf Glas (Beschichtungsgeschwindigkeit 160 mm/min)

Dieser Kontrastunterschied lässt sich wie bereits in den theoretischen Grundlagen zur Elektronenmikroskopie erklärt, auf Materialien mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten (Metall vs. Halbmetall) als auch durch die unterschiedliche Atommasse zurückführen. Besser leitende als auch schwerere Materialien verursachen eine bessere bzw. vermehrte Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl, was zu einer Erhöhung der Anzahl von Sekundärelektronen führt, so dass dies in Form dieser starken Kontraste dargestellt

wird. Dieser Aspekt lässt zudem die Vermutung zu, dass es sich bei den helleren Bereichen um die Gold-Nanostrukturen handelt. Aussagen über die Form und Größe der Gold-Strukturen als auch deren Lage innerhalb der mesoporösen TiO_2 -Strukturen können anhand der Charakterisierung der Filme mittels Transmissionselektronenmikroskopie getroffen werden. Dazu wurden die entsprechenden Resultate der Filme vergleichend in Abbildung 4-75 dargestellt. Die Aufnahme von Dunkel- und Hellfeld-Aufnahmen geben zusätzlich einen besseren Überblick hinsichtlich der Zuordnung von TiO_2 -Matrix und Gold-Nanostrukturen durch die unterschiedlich starken Kontraste. Die oberen beiden Querschnittsaufnahmen (A und B) entsprechen den in-situ hergestellten mesoporösen Au/P123/ TiO_2 -Filmen (auch HAuCl_4 /P123/ TiO_2 benannt). Deutlich erkennbar ist im unteren Drittel das Glas-Substrat gefolgt von der porösen TiO_2 -Schicht und darauf folgend eine Epoxidharz-Schicht, die aus der Präparation der Probe resultiert. Sehr klar sichtbar sind die im Hellfeld schwarzen bzw. im Dunkelfeld weißen Partikel mit Größen im Bereich von 10 bis zu 30 nm innerhalb der TiO_2 -Schicht erkennbar. Diese konnten anhand einer mit der Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelten energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie als Gold identifiziert werden. Die Größenverteilung der sphärischen Nanopartikel bestätigt die Resultate, die bereits anhand der UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen gemacht worden sind. Die zwei auftretenden Plasmon-Resonanzabsorptionsbanden können sich eindeutig den hier identifizierten Partikelgrößen zuordnen lassen. Die sehr intensive Bande bei 610 nm und die daraus folgende typische Blaufärbung kann den deutlich größeren Gold-Nanopartikeln mit Durchmessern im Bereich 30 nm zugeordnet werden. Die vereinzelt kleineren Nanopartikel mit Größen im Bereich von 10 nm verursachen die zweite Bande in Form einer Schulter, die für sphärische Partikel in dieser Größenordnung eine typische Rotfärbung durch Absorption im Bereich der 510 bis 520 nm aufweist.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die in-situ synthetisierten mesoporösen Au/F127/ TiO_2 -Dünnschichtfilme. Die Gold-Nanopartikel liegen auch hier eingebettet innerhalb der mesoporösen TiO_2 -Schicht vor. Hier ist die breite Größenverteilung jedoch deutlich stärker zu sehen. Es liegen sphärische Gold-Nanopartikel mit Durchmesser zwischen 5 und 50 nm vor, die dementsprechend auch für die sehr breiten und unterschiedlichen

Plasmon-Resonanzbanden in den Absorptionsspektren verantwortlich sind und daher Farben im Bereich von Gelb, Rot bis hin zu Blau mit steigender Größe verursachen.

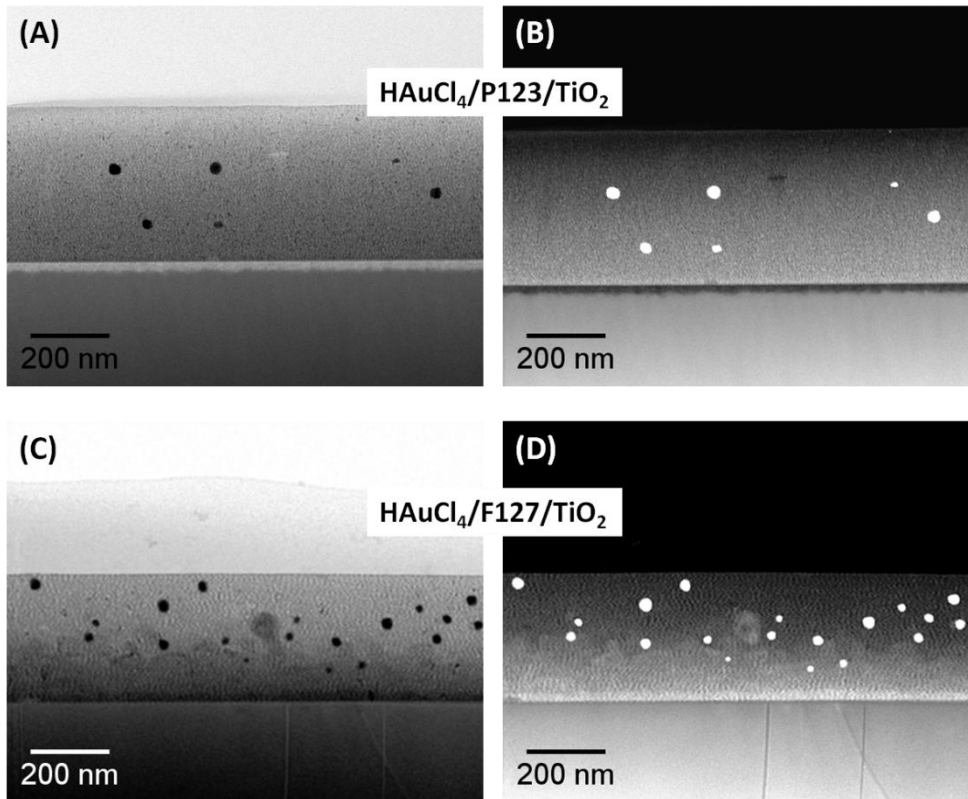


Abbildung 4-75: Hell (A, C)- und Dunkelfeld (B, D)-STEM-Querschnittsaufnahmen der in-situ hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂- und Au/F127/TiO₂-Filme (Beschichtungsgeschwindigkeit 160 mm/min)

Es kann definitiv ausgeschlossen werden, dass die verschiedenen Plasmon-Resonanzbanden durch polarisationsabhängige Absorption verursacht wird. Diese würde nur auftreten wenn bei Teilchen bedingt durch ihre Form an den zwei vorhandenen Partikelachsen Plasmon-Resonanz resultieren würden. Da jedoch nur sphärische Gold-Nanopartikel nachgewiesen werden konnten, sind die unterschiedlichen Lagen der Plasmon-Resonanzbanden einzig auf die Größenverteilung der Partikel zurückzuführen. Ein näherer Blick auf den Einbau der Gold-Nanopartikel anhand der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie am in-situ hergestellten Au/P123/TiO₂-Film zeigt, dass die Partikel in der mesoporösen TiO₂-Matrix in kleine Hohlräume eingeschlossen sind. Dieses Resultat erscheint logisch in Anbetracht, dass die Durchmesser der Partikel

mit bis zu 50 nm etwa fünf Mal so groß sind, als die Porendurchmesser der porösen Struktur.

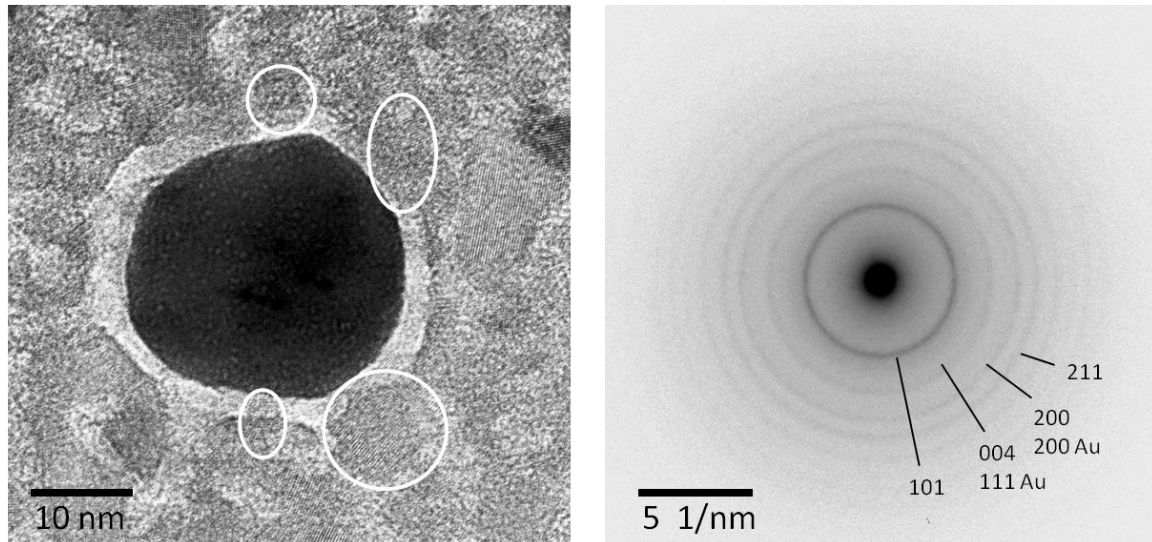


Abbildung 4-76: HRTEM- Aufnahme und Elektronenbeugungsbild der in-situ hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme (Beschichtungsgeschwindigkeit 80 mm/min)

Deutlich erkennbar ist in der Abbildung 4-76 ebenso die kristalline Phase in der mesoporösen TiO₂-Struktur, die in Hinblick auf die Photokatalyse notwendig ist. Aufgrund der Hohlrumbildung um das Gold-Nanopartikel kann eine Kontaktierung zu den kristallinen TiO₂-Nanopartikeln erschwert sein, was sich entsprechend auch auf die photokatalytische Aktivität auswirken würde. Die Aufnahme eines Elektronenbeugungsbildes über einen breiten Bereich der Probe zeigt neben einem durch amorphes Material leicht diffusen Untergrund, ein typisches Beugungsbild für polykristallines Anatas. Wie bereits in vorherigen Abschnitten beschrieben, sind die dominant messbaren Netzebenenabstände des Goldes sehr ähnlich zu denen von Anatas, so dass eine Separation innerhalb des Beugungsbildes in Anatas und Gold nicht durchgeführt werden kann.

Die in-situ Herstellung von Au/TiO₂-Nanokompositen in Anlehnung an Ansätzen, die bereits aus dem Bereich der silikatischen mesoporösen Materialien bekannt sind^[99-101], führt zu mesoporösen TiO₂-Strukturen mit eingebetteten sphärischen Gold-

Nanopartikeln. Die Filme weisen je nach Filmsorte (P123 oder F127) unterschiedliche Färbungen von blau bis gelb/rot/violett auf, die aus den unterschiedlichen Breiten der Größenverteilungen der Gold-Nanopartikel resultieren und damit zu unterschiedlichen Positionen der Plasmon-Resonanzbanden führen. Die in-situ hergestellten mesoporösen Au/P123/TiO₂-Filme beinhalten Gold-Nanopartikel mit Größen im Bereich von 10 bis 30 nm, während die Au/F127/TiO₂-Filme eine deutlich weitere Spanne von 5 bis 50 nm großen Partikel aufweisen. Die Partikel liegen bedingt durch ihre Größe nicht direkt in den geformten Kanälen sondern in größeren Hohlräumen. Die Mesoporosität der Filme entspricht sehr gut denen der ursprünglichen Filme, die ohne den Zusatz von Goldchlorsäure hergestellt wurden. Das Vorliegen von Anatas als kristalline Phase und die für die Photokatalyse unabdingbare Existenz der Nanokontakte zwischen dem Halbmetall und Edelmetall konnten anhand der Elektronenbeugung und Hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden.

4.3 Photokatalytische Aktivität

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der Herstellung, detaillierten Charakterisierung und Modifizierung der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Dünnschichtfilmen auch deren photokatalytischen Eigenschaften am Beispiel der photokatalytischen Oxidation von NO untersucht und verglichen. Das folgende Kapitel gibt zuerst einen Überblick über die photokatalytischen Untersuchungen an den reinen TiO₂-Dünnschichtfilmen. Dabei wird im Detail der Einfluss der Anzahl der Schichten, der Kalzinationstemperatur, der bestrahlten Fläche und der Sorte an verwendetem Dünnschichtfilm betrachtet.

Im zweiten Abschnitt des Kapitels folgen die Resultate aus der Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften der Gold-beladenen TiO₂-Dünnschichtfilme. Dazu werden jeweils die unterschiedlichen Methoden verglichen und die Einflüsse des Beladungsgrades und eine zusätzliche Oberflächenbehandlung mittels O₂-Plasma diskutiert.

Als Untersuchungsmethode dient die photokatalytische Oxidation von NO, dessen dazugehöriger Abbaumechanismus derzeit noch nicht vollständig verstanden ist. Die

bisher durchgeführten Studien zeigten, dass über verschiedenste Reaktionen mit den in der Photokatalyse erzeugten Hydroxyl-Radikalen als Endprodukte die stickstoffhaltigen Verbindungen NO_2 , HNO_2 , HNO_3 auftreten können^[108-111, 116, 117]. Details zu den möglichen Reaktionen sind in Kapitel 2.5.1 beschrieben. Die Funktionsweise des für diese Arbeit verwendete NO/NO_x Analysator beruht auf Chemilumineszenz, erzeugt aus in den Grundzustand zurückfallendes angeregtes NO_2 , das durch die Reaktion von Ozon mit dem nicht photokatalytisch oxidiertem NO reagiert. Aufgrund dieser apparativen Limitierung wird für die im weiteren Abschnitt folgenden Betrachtungen und Berechnungen einzig der photokatalytische Abbau von NO herangezogen. Auswertungen hinsichtlich der Endprodukte konnten anhand dieses Versuchsaufbaus nicht durchgeführt werden und sind zu vernachlässigen.

Um die Qualität der photokatalytischen Aktivität der verschiedenen betrachteten Systeme zu vergleichen, wurde die dafür eigens eingeführte Kenngröße Photoneneffizienz ξ verwendet, deren detaillierte Berechnung bereits in Kapitel 2.3.3 erklärt wurde. Dazu werden neben der Abbaurate des Schadstoffs auch die an der Reaktion beteiligten Photonen berücksichtigt. Die Angabe der Photoneneffizienz ξ der untersuchten Filme erfolgt im weiteren Verlauf des Kapitels immer in Relation zur maximal erreichbaren Photoneneffizienz ξ_{theor} , die gemäß Reaktionsbedingungen 0,45 % beträgt (Berechnung siehe Kapitel 2.5.1). Die Angabe des prozentualen Anteils der für die Systeme ermittelten photokatalytischen Aktivitäten gestalten die jeweiligen Vergleiche übersichtlicher.

Um auch die Bezeichnungen der betrachteten Dünnschichtfilm-Systeme zu vereinfachen wird im Laufe des Kapitels zur Beschreibung einzelner Systeme folgende Nomenklatur verwendet:

- Gold-Beladung mit der Imprägnierungsmethode:
AuNP/Templat/Metalloxid/Substrat, z.B. AuNP/P123/TiO₂/Glas
- Gold-Beladung mit *Pulse Plating*:
AuNW/Templat/Metalloxid/Substrat, z.B. AuNW/P123/TiO₂/Glas
- Gold-Beladung mit der in-situ Methode:
is-Au/Templat/Metalloxid/Substrat, z.B. is-Au/P123/TiO₂/Glas

Zum zusätzlichen Vergleich wurden ebenso zwei kommerziell erhältliche und bereits bekannte photokatalytische Materialien auf Filmbasis herangezogen. Dabei handelt es sich zum einen um Pilkington ActivTM[154], was als selbstreinigendes Glas bekannt ist. Hier wirkt eine bis zu 20 nm hochkristalline Anatas-Schicht als Photokatalysator. Das zweite Produkt ist die Farbe StoPhotosan der Firma StoCretec^[155]. In diesem als Fassadenfarbe verwendeten Produkt sind kristalline Anatas-Nanopartikel eingebracht, die für eine Reinigung der umgebenden Luft zuständig sind.

4.3.1 Mesoporöse TiO₂-Dünnschichtfilme

Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Ausgangsmaterialien, reine TiO₂-Dünnschichtfilme hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität zur Oxidation von NO gegeben. Wie bereits in Kapitel 4.1 und 4.2 eingehend erläutert, werden zur Untersuchung hauptsächlich P123/TiO₂-Dünnschichtfilme verwendet, da sie in ihren Eigenschaften und Grad der Kristallinität fundierter untersucht werden konnten, als es bei F127/TiO₂-Filme möglich war.

Zu Beginn wurde die photokatalytische Oxidation von NO mit mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen in Abhängigkeit des eingesetzten Substrates untersucht. Bereits in Kapitel 4.1.2 konnte sehr deutlich gezeigt werden, dass das Substrat einen enormen Einfluss auf die sich bildende Porenstruktur ausübt und so unterschiedlichste Mesostrukturen auf Glas, FTO und ITO als Substrat gefunden werden konnten. In Abbildung 4-77 sind vergleichend die Ergebnisse der photokatalytischen Untersuchung der drei Proben dargestellt. Dabei ist deutlich ein ansteigender Trend der photokatalytischen Aktivität vom Film auf FTO mit 8,9 %, über Glas mit 9,8 % zum ITO mit 14,8 % der theoretischen Photoneneffizienz erkennbar. Dieser Trend entspricht den Beobachtungen, die hinsichtlich des Ordnungsgrades der Mesostruktur gefunden wurden. Dabei erfährt die mesoporöse TiO₂-Struktur aufsteigend von FTO über Glas zu ITO eine wesentlich bessere Ordnung und gleichmäßigere Ausbildung der Poren, die sich zusätzlich anhand größerer spezifischer Oberflächen und Porenvolumina belegen lässt. Damit zeigt sich sehr deutlich, dass im Fall der P123/TiO₂-Dünnschichtfilme das Maß der mesoporösen Ordnung ein entscheidender Faktor für die photokatalytische Aktivität

darstellt. Die Änderung einer ungeordneten zu einer worm-like Mesostruktur führt zu einer Erhöhung der photokatalytischen Aktivität von 8,9 auf 14,8 %, was einer Änderung von 66 % entspricht. Die Aktivitäten, die für die beiden kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren auf Filmbasis erhalten werden konnten, sind vergleichend dazu ebenfalls in Abbildung 4-77 dargestellt. Pilkington Activ™ zeigt einen Anteil der theoretischen Photoneneffizienz von gerade einmal 1 %, während StoPhotosan immerhin einen Anteil von 6,1 % erreicht. Der Vergleich zu Pilkington Activ™ ist jedoch schwierig, da hier von einer photokatalytisch aktiven Schicht ausgegangen wird, die maximal 20 nm beträgt. Alle anderen Vergleichssysteme inklusive StoPhotosan besitzen Schichtdicken im Bereich von 250 bis 290 nm. Das selbstreinigende Glas wurde dennoch verwendet, da trotz der Schichtdicke bei Untersuchungen des photokatalytischen Abbaus von Methyleneblau wesentlich höhere Aktivitäten erreicht wurden als mit dickeren mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilmen^[156]. Diese Resultate lassen sich aber bei der Betrachtung des hier angewandten gasförmig/fest-Systems nicht beobachten. Auch StoPhotosan, als bereits im Handel vertretende Fassadenfarbe liegt trotz ähnlicher Schichtdicken weit unterhalb der Aktivitäten der P123/TiO₂-Dünnschichtfilme, obwohl das in der Farbe enthaltene TiO₂ komplett aus Anatas besteht. Es lässt sich daraus schlussfolgernd, dass der Einsatz einer mesoporösen Struktur wesentlich zur Erhöhung des photokatalytischen Abbaus von NO beiträgt, wobei Porenstrukturabhängig eine Steigerung von 40 (Glas) bis 120 % (ITO) erreicht werden kann. Der Vergleich mit ähnlichen untersuchten Systemen in der Literatur ist begrenzt. Die Methode wurde bisher vorrangig bei der Untersuchung von Pulverproben mit Schütthöhen von bis zu 1 cm bzw. anhand großer beschickter Filtermaterialien untersucht^[108-111]. Sie lassen sich mit Dünnschichtfilmen nicht vergleichen. Jüngst wurde von *RATHOUSKY* et al.^[157] eine Studie zur photokatalytischen Oxidation von NO veröffentlicht, die sich mit mesoporösen, hoch kristallinen mehrschichtigen TiO₂-Dünnschichtfilmen beschäftigt. Die mit diesen Filmen erreichten Anteile an der theoretischen photokatalytischen Aktivität lagen bei fast 100 %. Das ist ein nahezu kompletter Umsatz des eingesetzten NO. Dieser Wert relativiert sich jedoch wieder, wenn man die Reaktionsparameter vergleicht, die dabei verwendet worden. Im Gegensatz zur hier verwendeten Apparatur, die auf großflächige Pulverproben (25 cm²) mit einer Schütthöhe von bis zu 1 cm

ausgelegt war, wurde dort eine eigens für Dünnschichtfilme ausgelegte Anlage verwendet. Das umfasste auch das Arbeiten mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten des NO als auch die Höhe der Probe im Photoreaktor in Relation zum Gaseinlass und-auslass und in Abstand vom Reaktorfenster. Dabei konnte festgestellt werden, dass die photokatalytische Aktivität ganz massiv von 98 auf 49 % absinkt, sobald die Strömungsgeschwindigkeit des NO und der Abstand Probe zum Reaktorfenster erhöht wird. Zurückzuführen ist das auf die unterschiedlichen vorherrschenden Strömungen. Die anfangs vorliegende laminare Strömung sorgt für eine optimale Wechselwirkung und Verweilzeit nahe der Probe. Die eben beschriebene Änderung verändert das Strömungsverhalten des Gases, es bilden sich Bereiche, in denen Turbulenzen auftreten und so eine optimale Überströmung der gesamten Probe nicht mehr gewährleistet werden kann. Um einen belastbaren Vergleich mit diesen veröffentlichten Ergebnissen durchzuführen, bedarf es analoger Messungen mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtfilmen.

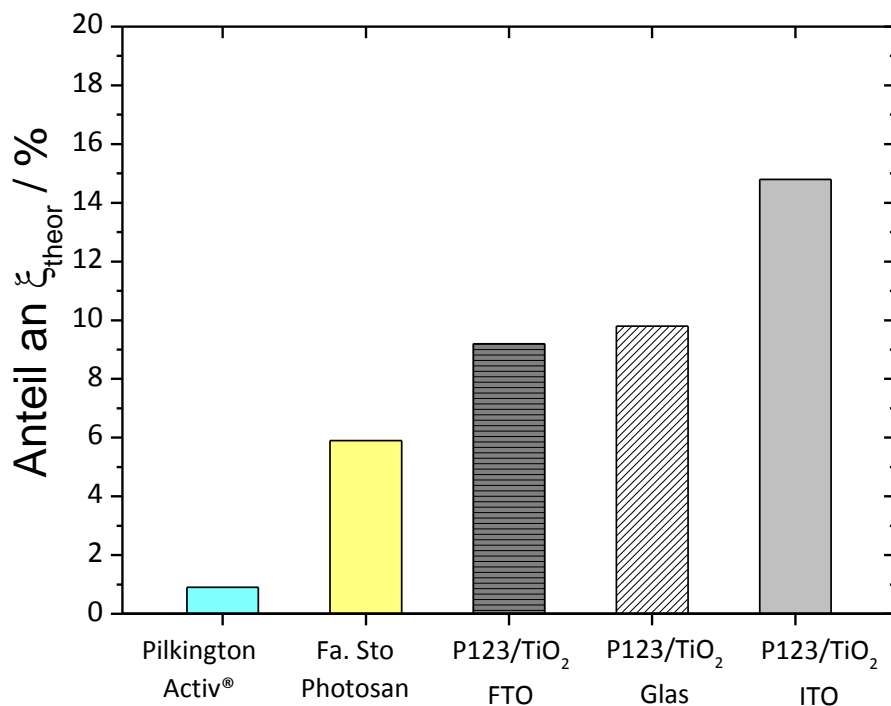


Abbildung 4-77: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilme mit kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren in Abhängigkeit vom Substrat bzw. vom Porensystem

Neben dem Einfluss des Ordnungsgrades der Porenstruktur der P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf die photokatalytische Aktivität wurden auch die Abhängigkeit der Aktivität von der Anzahl der Filmschichten und der Kalzinationstemperaturen betrachtet. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 4-78 (A) und (B) grafisch aufbereitet. Im Fall der Erhöhung der Schichtdicken ist eine Abnahme der photokatalytischen Aktivität von 9,8 auf 7,7 % der theoretischen Photoneneffizienz bei einer Anzahl der Schichten von ein- auf dreilagig erkennbar. In Kapitel 4.1.4 wurden bereits Resultate aus den Untersuchungen dieser mehrschichtigen Filme hinsichtlich Mesoporosität und innere Oberfläche dargestellt. Es ließ sich feststellen, dass eine Erhöhung der Anzahl der Schichten nicht nur eine allgemeine Verringerung der Dicken der Einzelschichten zur Folge hat, sondern dass damit auch die Mesoporosität und die Porenzugänglichkeit abnehmen. Daraus resultiert auch die Abnahme der photokatalytischen Aktivität, da sie wie bereits bei Vergleich der unterschiedlichen Substrate von der Ordnung der porösen Struktur abhängt. Je mehr die Struktur an Ordnung verliert, desto mehr verringert sich auch die photokatalytische Aktivität. Diesen Effekt kann auch die höhere Schichtdicke bei einem dreilagigen Filmen nicht ausgleichen.

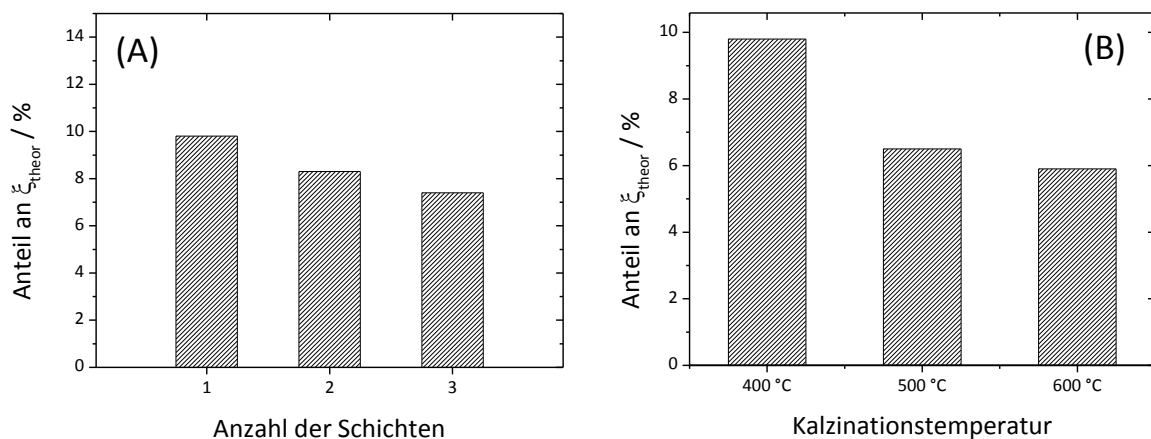


Abbildung 4-78: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas in Abhängigkeit von der Schichtanzahl und Kalzinationstemperatur bzw. Grad der Kristallinität

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Betrachtung der photokatalytischen Aktivität mit steigender Kalzinationstemperatur für die P123/TiO₂-Dünnschichtfilme. Trotz des Anstiegs der kristallinen TiO₂-Phase von 60 auf 86 % (siehe Kapitel 4.1.3, Li-Insertion)

kommt es zu keiner Erhöhung sondern zu einer Abnahme der Aktivität. Auch dieses Phänomen kann auf die Veränderung der Porosität zurückgeführt werden. Es konnte bei einer Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf 600 °C mittels Sorptionsmessungen eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche um einen Faktor von fast 2 festgestellt werden, was sich auch deutlich an der enormen Reduzierung der Schichtdicke von 285 auf 160 nm zeigte (siehe Kapitel 4.1.3). Eine Verschlechterung der Ordnung der Mesostruktur bedingt durch die schlechtere Porenzugänglichkeit für das NO und die kleinere innere Oberfläche eine Abnahme der potentiellen Adsorptionsplätze für das NO und damit eine Abnahme der photokatalytischen Aktivität.

Neben dem Verhalten der photokatalytischen Aktivität in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur, der Anzahl der Schichten und der Substrateffekte - alle vorrangig gesteuert über die Ordnung der mesoporösen Struktur - wurden ebenso die Auswirkungen bei Veränderung der bestrahlten Fläche untersucht. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 4-79 gezeigt. Dabei ist die photokatalytische Aktivität annähernd proportional zur bestrahlten Fläche, wobei der Proportionalitätsfaktor ungefähr 0,89 beträgt.

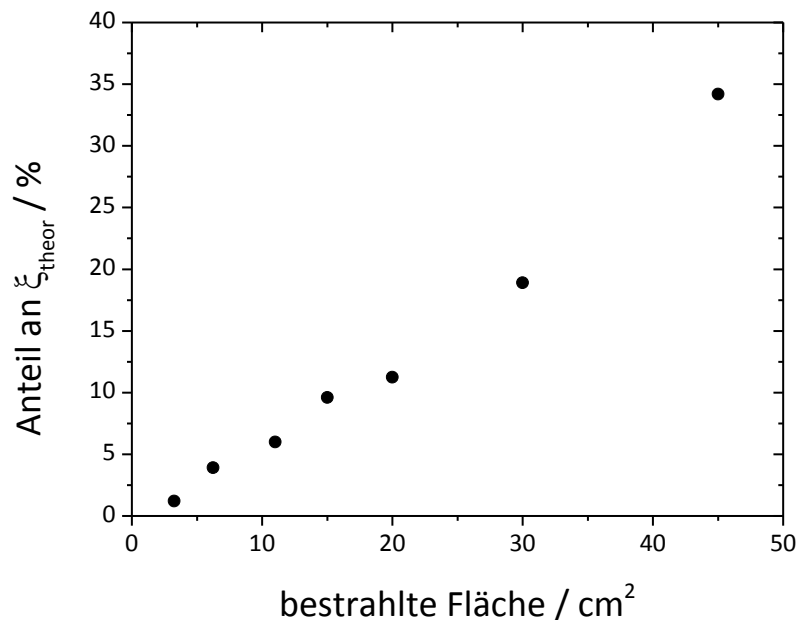


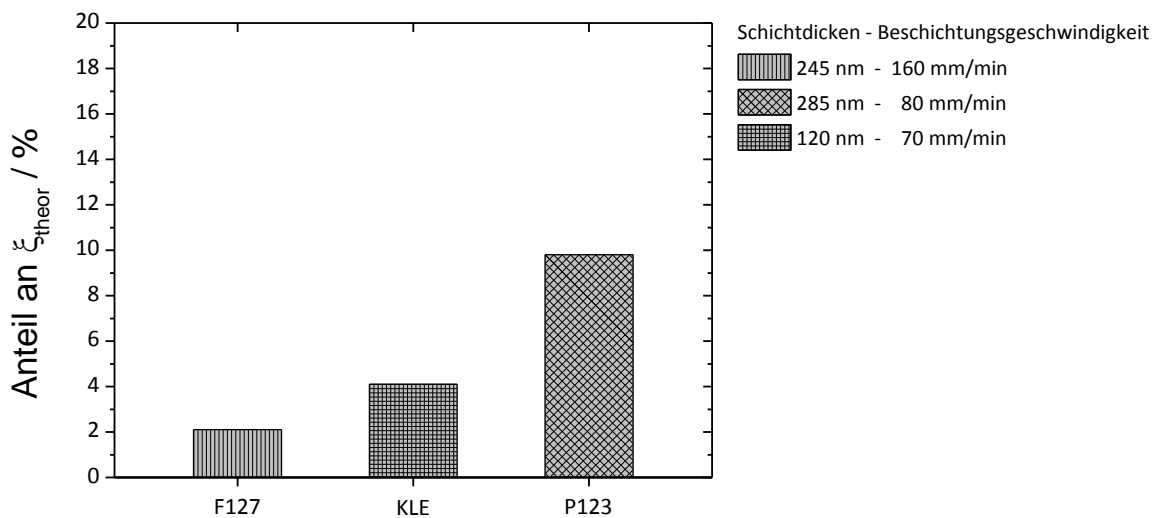
Abbildung 4-79: Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas von der bestrahlten Fläche bei der photokatalytischen Oxidation von

NO

Eine Verdopplung der Fläche bedingt hier nicht eine Verdopplung der Aktivität. Diese sollte sich jedoch logischerweise so verhalten. Vermutlich bedingt die Verwendung der für Pulver ausgelegten Apparatur diese Abweichung ein zu großes Totvolumen um die Probe herum bei sehr kleinen Flächen (unterhalb 10 cm^2) eine größere Fehlerquelle bei der Messung darstellt. Dabei kann es auch zu einer Beeinträchtigung der Strömung führen, da die flachen Filme nicht auf idealer Höhe mit dem Gas-Ein- und Auslass liegen. Zum Abschluss der Untersuchung der reinen TiO_2 -Dünnschichtfilme wurden die im Rahmen der Arbeit mit unterschiedlichen Templaten hergestellten Filme hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivitäten verglichen. Wie in Abbildung 4-80 ersichtlich, ist die photokatalytische Oxidation von NO je nach Filmsorte unterschiedlich ausgeprägt. Im Fall der F127/ TiO_2 - und P123/ TiO_2 -Filme wurden Proben mit annähernd ähnlichen Schichtdicken verglichen. Alle Filme sind auf Glas Substrat beschichtet. Aus Kapitel 4.1 ist bereits bekannt, dass die Porenstruktur des F127/ TiO_2 auf Glas einer wesentlich besseren Ordnung unterliegt, als der P123/ TiO_2 -Film. Jedoch liegen hier völlig unterschiedliche spezifische Oberflächen vor mit $51 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ (P123) und $33 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ (F127). Die Untersuchung beider Filme in der Li-Insertion wies ein Anteil der kristallinen Anatas-Phase für P 123 von 60 mol % und für F 127 von 45 mol % auf (siehe Kapitel 4.1). Es zeigt sich anhand der photokatalytischen Aktivität mit 2 % für F 127 und 9,8 % der theoretischen Photoneneffizienz für P 123, dass trotz des wesentlich ungeordneteren Porensystems die Aktivität um einen Faktor von knapp 5 höher liegt. Begründet ist das zum einen durch die eben bereits angesprochen höheren spezifischen Oberflächen trotz ungeordnetem Porensystem und einem ca. 15 mol % höheren Anteil an Anatas. Nicht allein die Ordnung der porösen Matrix ist ausschlaggebend auch eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche und möglicherweise die Kristallinität können hierbei nicht vernachlässigt werden und führen bei diesen hier betrachteten mesoporösen Dünnschichtfilmen zur einer Erhöhung der Photoneneffizienz. Die mesoporösen KLE/ TiO_2 -Dünnschichtfilme weisen trotz Filmdicken von 120 nm eine höhere Photoneneffizienz auf als beispielsweise die F127/ TiO_2 -Filme trotz doppelter Dicke. Dieser Effekt ist einerseits vermutlich bedingt durch den höhere Anteil an kristalliner Anatas-Phase von 62 mol %, andererseits gewähren die größeren Poren im System vermutlich noch wesentlich bessere Zugänglichkeit zur inneren Oberfläche als es bei den

beiden anderen Systemen der Fall ist. Der Vergleich ähnlicher Schichtdicken kann nicht durchgeführt werden, da bei einer Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit die resultierenden KLE/TiO₂-Filme enorm an Homogenität und Qualität verlieren als auch Abplatzungen aufweisen. Unter diesen Voraussetzungen zeigt sich, dass die P123/TiO₂-Dünnschichtfilme die bisher besten Photoneneffizienzen aufweisen.

Die photokatalytische Aktivität der reinen TiO₂-Dünnschichtfilme hängt neben dem verwendeten Substrat für den Dünnschichtfilm ebenso von der Anzahl der Schichten und der Kalzinationstemperatur ab. Allen drei Einflüssen ist gemein, dass sie eine Veränderung der mesoporösen Struktur und des Ordnungsgrades der Poren bewirken. Je höher die Ordnung der Poren und je höher die spezifische Oberfläche, desto größer ist auch die Photoneneffizienz. Daraus resultieren die P123/TiO₂-Filme auf ITO mit einem Anteil von 14,8 % der theoretischen Photoneneffizienz als die photokatalytisch aktivsten Proben.



Verwendete Template für Dünnschichtfilme auf Glas

Abbildung 4-80: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas in Abhängigkeit von den verwendeten Templaten unter Berücksichtigung der Schichtdicken

Verglichen mit kommerziell erhältlichen Produkten wie Pilkington ActivTM und StoPhotosan weisen die im Rahmen der Arbeit hergestellten P123/TiO₂-Filme bis zu Faktor 2,5 höhere Photoneneffizienzen auf. Untersuchungen der Abhängigkeit der

Photoneneffizienz mit der bestrahlten Fläche zeigen eine lineare Abhängigkeit mit einem Proportionalitätsfaktor von ungefähr 0,89. Diese Abweichung vom realen Wert 1 wird vermutlich durch die Auslegung der Anlage verursacht, die auf Pulverproben konzeptioniert ist und für dünne Filmproben keine exakte Höhenpositionierung erlaubt und so Strömungen verursacht, die die Photoneneffizienz beeinträchtigen. Diese Abhängigkeiten wurden detailliert von *RATHOUSKY* et al.^[157] untersucht, die als einzige mesoporöse Dünnschichtfilme mit dieser Methode untersuchten. Sie zeigten eine sehr starke Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases als auch von dem Abstand der Probe zum Reaktorfenster (Volumen oberhalb der Probe). Zum Abschluss konnte ebenso der Einfluss des verwendeten Templates und deren Folgen auf die Photoneneffizienz anschaulich gezeigt werden. Dabei kann unabhängig vom Ordnungsgrad der Poren eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche in Kombination mit einem höheren Grad an Kristallinität zur Erhöhung der Photoneneffizienz beitragen. Der Vergleich zu den KLE/TiO₂-Filmen war aufgrund der stark differierenden Schichtdicken nur schwer möglich. Trotz einer halb so großen Schichtdicke wie die der F127/TiO₂-Filme wiesen sie eine doppelt so hohe Photoneneffizienz auf, die zum einen vermutlich durch die höhere Kristallinität und zum anderen durch die größeren Poren und damit bessere Zugänglichkeit des Schadstoffs verursacht wird.

4.3.2 Mesoporöse Au/TiO₂-Dünnschichtfilme

Im Folgenden des Abschnittes werden die Resultate aus der Untersuchung der photokatalytischen Aktivität der Au/TiO₂-Dünnschichtfilme dargestellt. Dabei werden zuerst die verschiedenen Methoden einzeln betrachtet und abschließend nochmals gemeinsam in einer Übersicht dargestellt. Wenn nicht explizit erwähnt, werden für die Untersuchungen die am detailliertesten untersuchten P123/TiO₂-Dünnschichtfilme verwendet.

Die erste im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 4.2.1 näher beschriebene Methode ist die Oberflächenfunktionalisation gekoppelt mit einer anschließenden Imprägnierung zum kontrollierten Einbringen von Gold-Nanostrukturen in das P123/TiO₂-Porensystem. Dabei konnten abhängig von der Imprägnierungsdauer unterschiedliche Beladungen als

auch unterschiedliche sphärische Gold-Nanopartikel (AuNP) erzeugt werden, die die Dünnschichtfilme mit steigender Imprägnierungsdauer an intensiverer roter Farbe gewinnen ließen. In Abbildung 4-81 sind die unterschiedlichen Gold-beladenen AuNP/TiO₂-Nanokomposite entsprechend in Abhängigkeit von der Imprägnierungsdauer als auch von dem Substrat des Filmes im Vergleich zu den unbehandelten Filmen dargestellt. Dabei zeigt sich deutlich, dass im Fall der Filme auf Glas oder ITO Substrat im Vergleich zu den unbehandelten P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen je nach Beladungsgrad eine deutliche Steigerung der Photoneneffizienz erzielt wurde. Im Fall des Filmes auf Glas, der eine wesentlich schlechtere Porenstruktur und spezifische Oberfläche aufweist, werden nur Erhöhungen um den Faktor 1,5 für eine Imprägnierungsdauer von 180 min und 2,5 für eine Imprägnierungsdauer von 5 min erreicht werden. Für die Substrate auf ITO ist die Steigerung der Photoneneffizienz vom Trend her ähnlich. Hierbei werden Aktivitäten erreicht, die mit dem Faktor 1,8 für 180 min und 2,7 für 5 min etwas höher liegen. Somit konnte eindeutig auch am den hier betrachteten System belegt werden, dass die Photoneneffizienz allein durch Beladung mit Gold und somit der Schaffung von Nanokontakten gesteigert werden kann, wie es bereits in vielen Studien bekannt ist. Die Rekombination wird verringert, indem die Gold-Nanopartikel als „Elektronenfallen“ dienen. Detaillierte Informationen zu dem Hintergrundwissen sind in Kapitel 2.3.4 beschrieben. Auffällig ist ebenso die Abnahme der Photoneneffizienz mit steigender Beladung und steigenden Partikelgrößen. Dieses Phänomen tritt nicht nur im Bereich der photokatalytischen Oxidation von NO auf, sondern trifft auch auf Untersuchungen zum Abbau von Farbstoffen oder Chlorkohlenwasserstoffen zu. Der Review-Artikel von *PRIMO* et al.^[158] gibt dazu einen sehr ausführlichen Überblick. Durch die höhere Beladung des Porensystems als auch durch die Zunahme der Partikelgrößen kommt es zu einer weiteren Besetzung der in den Porensystemen liegenden photokatalytisch aktiven Zentren, die dann nicht mehr als Adsorptionsplätze für das NO zur Verfügung stehen. Das hat ein Sinken der Photoneneffizienz zur Folge. Neben dieser Auswirkung kann auch die Verringerung der spezifischen Oberfläche durch das voranschreitende Füllen der Poren zu einer verringerten Zugänglichkeit zu den noch freiliegenden photokatalytisch aktiven Zentren führen, was wiederum auch zu einer Abnahme der photokatalytischen Aktivität führt.

Der photokatalytische Abbau von NO an Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen dieser Art ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden, so dass keine zusätzlichen Vergleiche zu ähnlichen Arbeiten aufgestellt werden können. Einzig die hier verwendeten Methoden können hinsichtlich ihrer Aktivitäten und veränderten Gold-Nanopartikelgrößen und -formen vergleichend diskutiert werden.

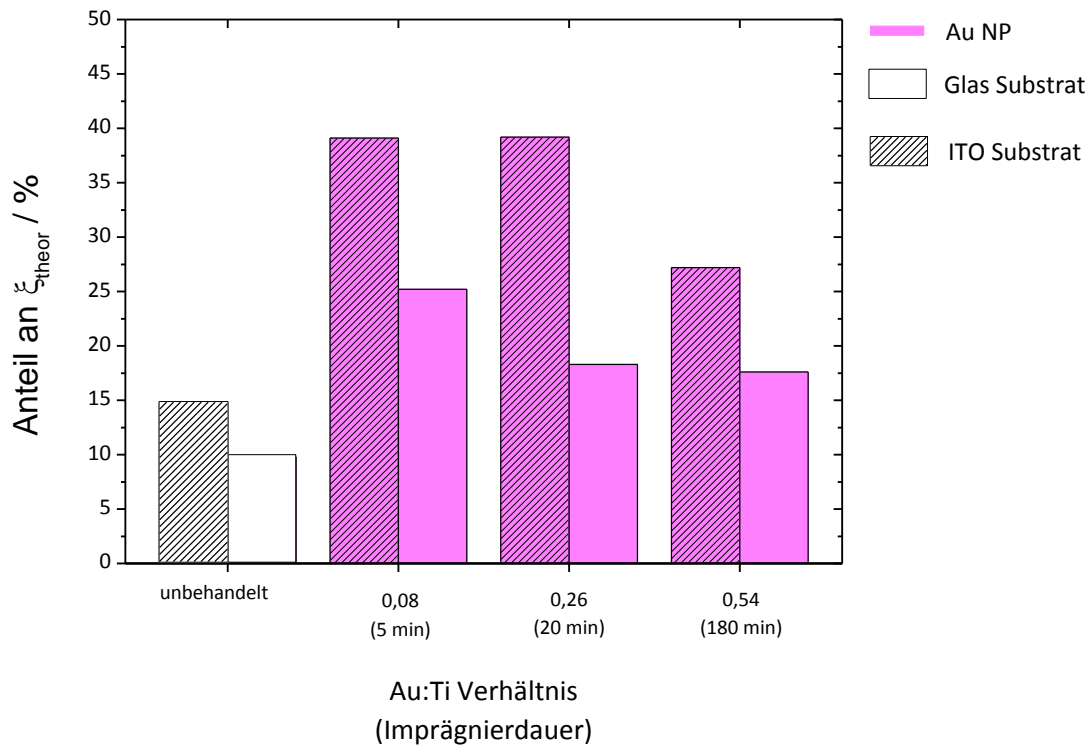


Abbildung 4-81: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen AuNP/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat bzw. Porenstruktur und dem Beladungsgrad mit Gold

Als zweite Methode wurde das *Pulse Plating* untersucht. Im Vergleich zu der Imprägnierungsmethode konnten die Versuche nur auf leitfähigem Material durchgeführt werden. In diesen Versuchen wurde sich auf die Verwendung von P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf ITO beschränkt, da dort wesentlich bessere Porenstrukturen erzeugt wurden, die gemäß Kapitel 4.3.1 einen entscheidenden Einfluss auf die photokatalytische Aktivität haben. Zudem kann im späteren Verlauf ein besserer Vergleich zu den AuNP/TiO₂-Nanokompositen durchgeführt werden, da von gleichen Substraten ausgehend verglichen werden kann. Abbildung 4-82 zeigt entsprechend den Untersuchungen der AuNP/TiO₂-Filme eine Übersicht über die photokatalytische

Aktivität dieser Methode in Abhängigkeit von der Beladung mit Gold. Vergleichend dazu ist ein unbehandelter Film in der grafischen Darstellung ergänzt. Analog den Effekten, die die sphärischen Gold-Nanopartikel verursachen, führte die Beladung mit Gold-Nanostrukturen zur Erhöhung der Photoneneffizienzen bedingt durch die erhöhte Ladungstrennung in den Anatas-Nanopartikeln. Dabei kann im Vergleich zum unbehandelten Film eine maximale Erhöhung der Photoneneffizienz um den Faktor 3,5 für ein Au:Ti Verhältnis von 0,01 erreicht werden. Auch hier sinkt die Photoneneffizienz mit steigender Beladung. Zusätzlich dazu müssen die hier vorliegenden Gold-Nanostrukturen (AuNW) betrachtet werden. Im Vergleich zu den vorrangig sphärischen Nanopartikeln mit Größen von ungefähr 2 bis 5 nm bei einer Beladung von Au:Ti = 0,01, liegen bei den Verhältnissen mit 0,08 und 0,77 vorrangig verzweigte Gold-Nanodrahtstrukturen als Replikate des Porensystems vor, die mit ihren Durchmessern von 8 nm und Längen bis zu 100 nm wesentlich größer sind. Dennoch weisen sie, verglichen mit den AuNP/TiO₂-Dünnschichtfilme ähnlich hohe Photoneneffizienzen auf, obwohl die Größe dieser sphärischen Nanopartikel die 10 nm nicht überschreitet. Demnach scheint nicht nur die Größe sondern auch die Form der Edelmetall-Nanostrukturen einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität zu haben. In der Literatur finden sich bislang keine Studien, die sich mit der Photokatalyse von metallbeschicktem TiO₂ und dem Einfluss unterschiedliche Formen des eingebrachten Metalls beschäftigen. Das die AuNP/TiO₂-Filme nach 5 min Imprägnierungsdauer und die Gold-Nanodrahtstrukturen nach 8 Pulsen trotz gleicher Au:Ti Verhältnisse und trotz völlig unterschiedlicher Größe dennoch sehr ähnliche Photoneneffizienzen besitzen, kann vermutlich auf die „Kabelwirkung“ der Drähte zurückgeführt werden. So können die aus dem TiO₂ aufgenommenen Elektronen über die Länge des Drahtgeflechtes geleitet und an anderen Positionen an die entsprechenden Reaktanden im Photokatalyseprozess abgegeben werden.

Auf die photokatalytische Untersuchung der durch *Pulse Plating* hergestellten AuNW/F127/TiO₂-Filme wurde aufgrund der geringen allgemeinen photokatalytischen Aktivität der F127/TiO₂-Filme verzichtet.

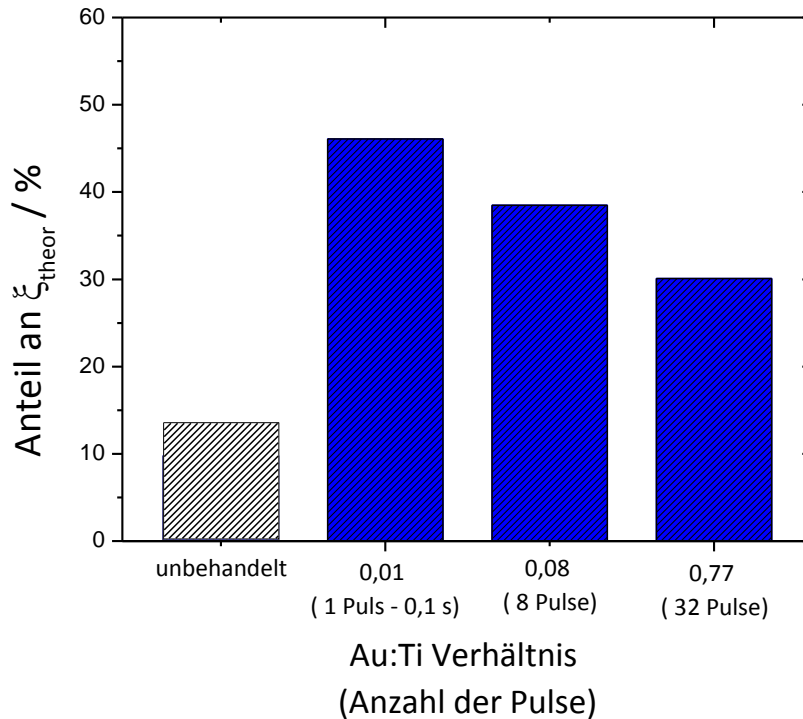


Abbildung 4-82: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen AuNW/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme auf ITO in Abhängigkeit von der Beladung mit Gold

Die dritte und letzte Methode zur Erzeugung von mesoporösen Au/TiO₂-Nanokompositen, die hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität betrachtet wurde, ist die in-situ Herstellung. Dazu sind in Abbildung 4-83 die entsprechenden Ergebnisse getrennt nach is-Au/F127/TiO₂- und is-Au/P123/TiO₂-Filme mit entsprechend unbehandelten Matrizes in Abhängigkeit der Schichtdicke und damit folgend der Beladung als auch der Anteil photokatalytisch aktiver Spezies grafisch dargestellt. Beide hergestellten Systeme zeigen einen ähnlichen Trend wie der bei den AuNP/TiO₂- und AuNW/TiO₂-Filmen beobachtet werden konnte. Einzig auffällig bei Betrachtung beider Ansätze untereinander ist der starke Anstieg der Photoneneffizienz des is-Au/F127/TiO₂-Nanokomposit-Systems mit der steigender Schichtdicke bzw. steigender Beschichtungsgeschwindigkeit. Während ein unbehandelter mesoporöser F127/TiO₂-Filme (160 mm/min) eine Aktivität von 2 % der theoretischen Photoneneffizienz aufweist, erreicht der is-Au/F127/TiO₂-Filme mit je 80 mm/min und 160 mm/min ungefähr 2,4 und 10,5 % der theoretischen Photoneneffizienz. Ebenso ist besonders der steile Anstieg zwischen den beiden Filmen auffällig. Die Photoneneffizienz für einen reinen F127/TiO₂-Film bei 80 mm/min zum zusätzlichen Vergleich ist hier nicht

dargestellt, da sie annähernd 0 % ist. Das Beladen mit Gold führt demnach für die F127/TiO₂-Filme zu einer deutlichen Steigerung der Photoneneffizienz in starker Abhängigkeit von den Schichtdicken. Rückblickend auf deren UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen konnte an diesen Filmen bei höherer Beladung die Existenz von einem sehr breiten Spektrum an Gold-Nanopartikelgrößen nachgewiesen werden, das auch die gelb bis violette Färbung verursachte. Im Vergleich dazu wies der Film bei 80 mm/min nur eine blaue Färbung auf. Vermutlich ist dieser sprunghafte Anstieg der Photoneneffizienz auf diesen Größenmix der sphärischen Nanopartikel zurückzuführen. Bei den is-Au/P123/TiO₂-Filmen ist dieses Phänomen nicht beobachtbar, was zur entsprechenden Argumentation passt. Hier wurden nur blaue Filme erhalten, deren Grad an Beladung mit der Dicke der Schicht steigt. Die Verteilung der Nanopartikelgrößen entsprach nicht annähernd so einem breiten Spektrum, wie es bei den is-Au/F127/TiO₂-Filmen gefunden werden konnte. So unterscheiden sich die beiden is-Au/P123/TiO₂-Filme nur unwesentlich, weisen aber im Gegensatz zum unbehandelten mesoporösen P123/TiO₂-Film eine Erhöhung der Photoneneffizienzen um den Faktor 1,3 auf. Es ist sehr deutlich, dass sich der für is-Au/P123/TiO₂-Filme hier ermittelte maximale Wert von 15,1 % der theoretischen Photoneneffizienz sich sehr stark von denen der AuNP/TiO₂- und AuNW/TiO₂-Filme unterscheiden. Deren maximalen Werte sind mit 39,1 % (AuNP) und 45,5 % (AuNW) der theoretischen Photoneneffizienz um die Faktoren 2,5 bis 3 größer. Hauptsächlich kann das auf die sehr großen sphärischen Gold-Nanopartikel im Bereich bis zu 40 nm und die damit verbundene Verringerung der Ordnung der Struktur und der Abnahme der inneren Oberfläche zurückgeführt werden. Bei Nanopartikeln in dieser Größe ist vermutlich auch der Übertrag von Elektronen aus dem Anatas-Nanopartikel erschwert, da sich mit der Größe der Partikel ebenso auch die elektronischen Zustände im Partikel ändern wie es bei der Plasmon-Resonanz von Gold-Nanopartikeln der Fall ist und auch die Hohlräume um die Gold-Nanopartikel ein Kontakt zwischen Anatas und Edelmetall erschweren, so dass die für die Optimierung der photokatalytischen Aktivität notwendigen Nanokontakte fehlen.

Die Methode der in-situ Herstellung von Au/TiO₂-Nanokompositen erzeugt zwar optisch interessante Filme aufgrund der Variation der Farben innerhalb eines Filmes, jedoch sind sie hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität wesentlich schlechter als die beiden

anderen angewandten Herstellungsmethoden. Zusätzlich lässt sich hier auch keine Beeinflussung auf die Größe und die Einheitlichkeit der sich bildenden Gold-Nanopartikel ausüben.

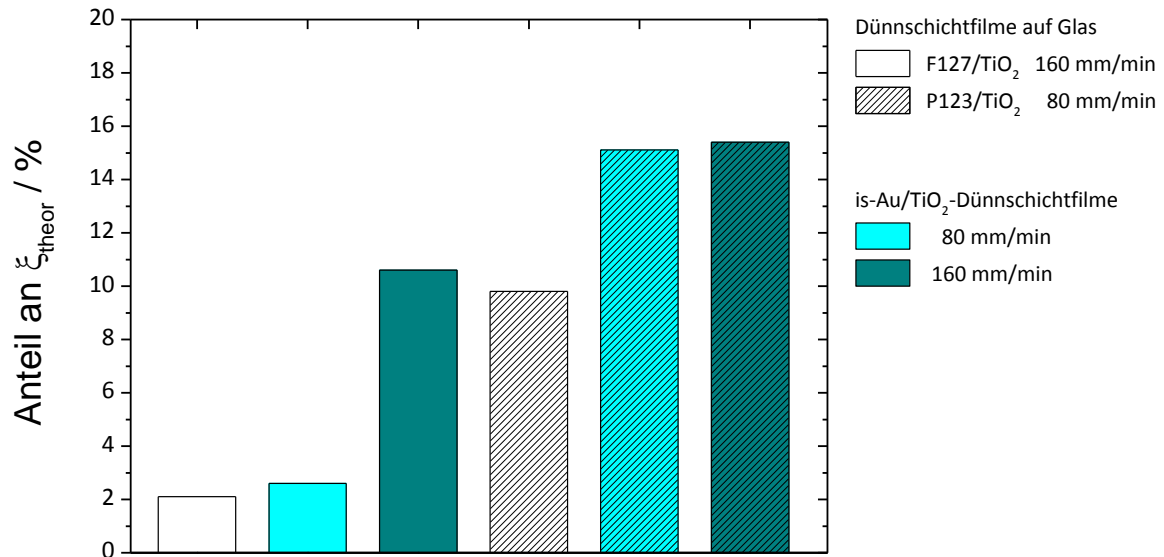


Abbildung 4-83: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen is-Au/P123/TiO₂- und is-Au/F127/TiO₂-Dünnschichtfilme auf Glas in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Neben der Ladungstrennung, wie sie durch Gold-Nanopartikel um ein vielfaches verbessert werden kann, spielt auch die Anzahl der vorhandenen photokatalytisch aktiven Spezies OH \cdot eine entscheidende Rolle. Diese bilden sich, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, aus Hydroxyl-Gruppen an der TiO₂-Oberfläche bzw. aus adsorbiertem Wasser mit den Elektronen der in der Photokatalyse erzeugten Elektron-Loch-Paare. Damit diese in entsprechender Anzahl auch bei der Reaktion in gasförmigem statt wässrigem Medium vorhanden sind, erfolgt die photokatalytische Oxidation von NO mit Zusatz von angefeuchteter Luft. Eine Erhöhung der Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche des Katalysators müsste dementsprechend ebenso einen Effekt auf die Photoneneffizienz ausüben, da dieser Schritt das Kernstück der photokatalytischen Reaktion bildet. In der Literatur ist in vereinzelt Studien über eine schnelle, effektvolle Hydrophilierung von TiO₂-Oberflächen und Reinigen von Oberflächen wie ITO mittels einer Behandlung mit O₂-Plasma berichtet worden^[122-124]. Dabei konnten LEE et al.^[124] durch eine O₂-Plasma Behandlung von TiO₂-Nanofasern eine deutliche Verbesserung der

photokatalytischen Aktivität erzielen, beruhend auf einer maximale Besetzung der TiO_2 -Oberfläche mit Hydroxyl-Gruppen. Dieser Ansatz wurde beispielhaft mit den AuNP/P123/ TiO_2 -Filmen auf den Substraten Glas und ITO untersucht. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind im Vergleich zu den Daten ohne O_2 -Plasma in Abbildung 4-84 grafisch dargestellt. Dabei lassen sich die Ergebnisse von *LEE* et al.^[124] nachweislich bestätigen. Die enorm erhöhte Hydrophilie der Filme (Kontaktwinkel $\ll 5^\circ$) führt zu einer Steigerung der Photoneneffizienz bei jedem untersuchten Film, wobei diese bei den Au/ TiO_2 -Nanokompositen stärker ausgeprägt ist als bei den reinen TiO_2 -Filmen.

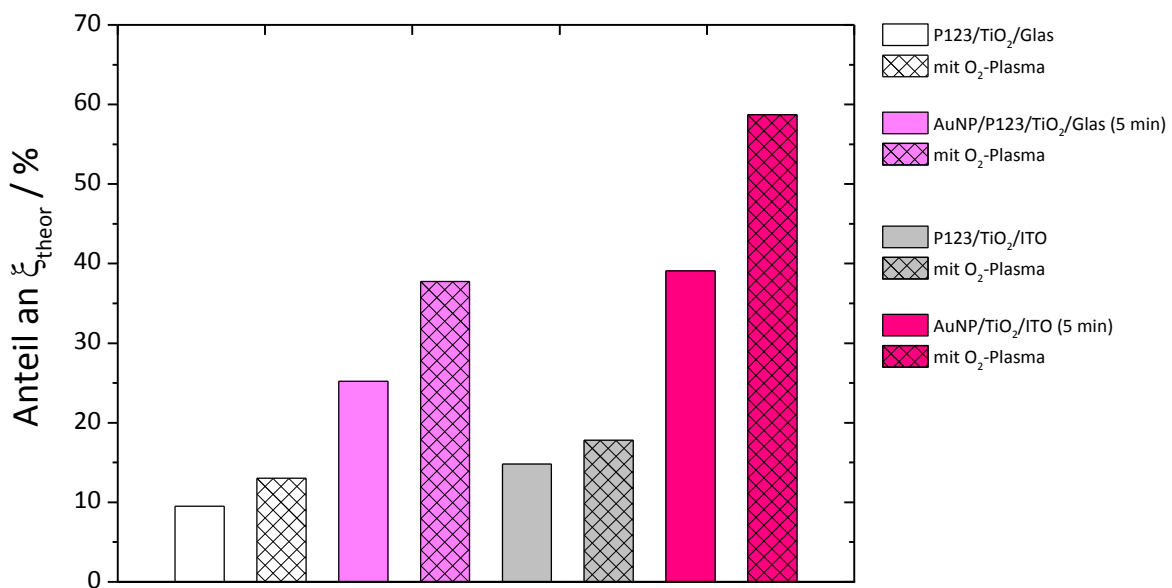


Abbildung 4-84: Vergleich der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen P123/ TiO_2 - und AuNP/P123/ TiO_2 -Dünnschichtfilme auf Glas und ITO mit O_2 -Plasma-Behandlung

Diese Effizienzsteigerung ist jedoch zeitlich beschränkt, da es im Laufe der Zeit wieder zur Abspaltung von Hydroxyl-Gruppen kommt, so dass der Trend der Erhöhung der Photoneneffizienz mit der Zeit rückläufig ist. Bereits drei Tage nach der O_2 -Plasma-Behandlung sind keine positiven Effekte mehr ersichtlich. Als kurzzeitig angewandte Methode zur Hydrophilierung der Oberfläche des TiO_2 und der damit verbundenen Erhöhung der Photoneneffizienz ist die Behandlung mit O_2 -Plasma geeignet. Eine dauerhafte Verbesserung der photokatalytischen Aktivität, wie sie durch die Beladung mit Gold erzielt werden kann, ist mit dieser Oberflächenbehandlung nicht erreichbar.

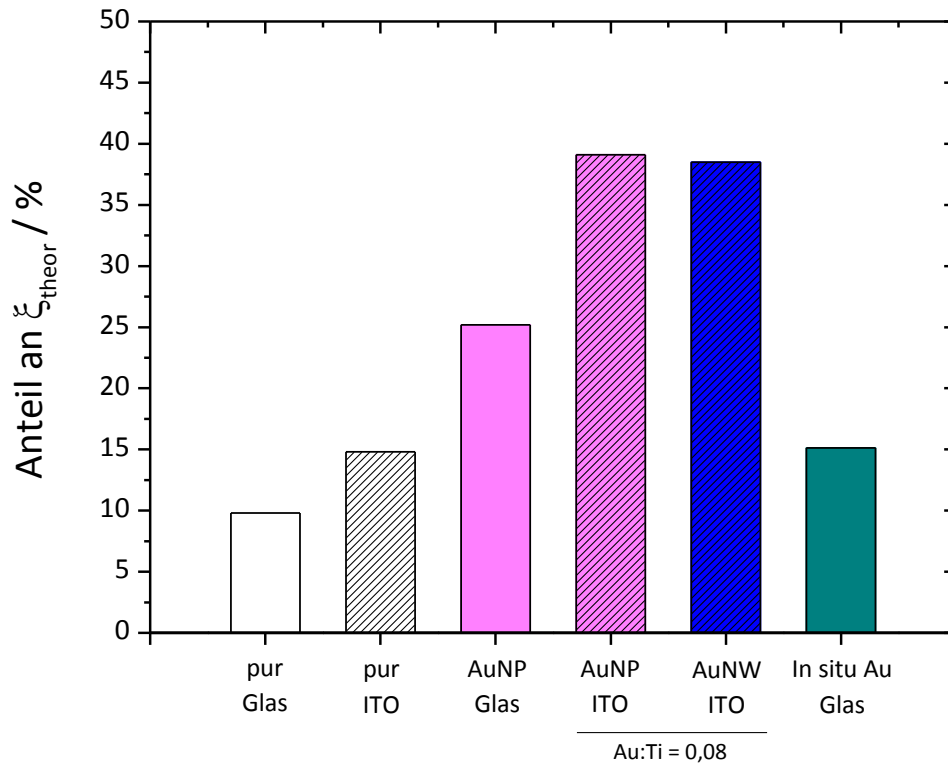


Abbildung 4-85: Gesamtübersicht der photokatalytischen Aktivitäten der vergleichbaren mesoporösen P123/TiO₂- und Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme

Abschließend zum Kapitel der photokatalytischen Oxidation von NO sind in Abbildung 4-85 nochmals alle wichtigen Erkenntnisse zu den hauptsächlich betrachteten mesoporösen P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen grafisch zusammengefasst. Ein entscheidender Punkt in der Photokatalyse ist die Ordnung der mesoporösen Struktur und der damit verbundenen spezifischen Oberfläche. Je höher die innere Oberfläche und je geordneter die Mesostruktur, wie im Fall der P123/TiO₂-Filme auf Glas und ITO gezeigt hat, desto höher ist die resultierende Photoneneffizienz. Die Beladung mit Gold führt in allen drei betrachteten Fällen aufgrund der Verbesserung der Ladungstrennung der Elektronen-Loch-paare durch das Gold zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität. Dabei spielt die Höhe der Beladung als auch die Form der im Porensystem eingebetteten Gold-Nanostrukturen eine wichtige Rolle. Mit steigender Beladung nimmt die Photoneneffizienz aufgrund der Zunahme der Partikelgrößen als auch durch die Belegung photokatalytisch aktiver Plätze durch die vermehrte Anzahl an Edelmetallpartikeln in der Porenstruktur ab. Es macht jedoch nur einen geringen Unterschied in der Photoneneffizienz, ob bei gleicher Gold-Beladung sphärische Gold-

Nanopartikel mit Größen von etwa 8-10 nm vorliegen oder größere Gold-Nanodrahtgeflechte mit einheitlichen Durchmesser von 8 nm und Längen bis zu 100 nm. Vermutlich wirken diese Drahtgeflechte wie „Kabel“ und leiten die Elektronen zu den entsprechenden Reaktanden in anderen Regionen. In-situ hergestellte Au/TiO₂-Nanokomposite zeigen durch die verbesserte Ladungstrennung einen ähnlichen Effekt wie die anderen Methoden, erreichen aber im Vergleich zu den anderen Methoden nur eine geringe Steigerung. Das lässt sich vermutlich auf die schlechtere Porenstruktur, wie sie aus dem Einbau von Gold in Hohlräumen des Filmes resultiert und auf die Existenz wesentlich größerer Gold-Nanopartikel bis zu 40 nm zurückführen ist.

F127/TiO₂-Filme wurden neben einer kurzen Darstellung beim Vergleich der Template nur noch bei der in-situ Herstellung von Au/TiO₂-Nanokompositen betrachtet. Dabei erfolgte eine Erhöhung der Photoneneffizienz sehr deutlich bei Vorhandensein eines sehr breiten Spektrums an Nanopartikel-Größen. Sie zeigen allgemein eine sehr geringe photokatalytische Aktivität und eignen sich trotz guter poröser Struktur nicht für die Anwendung in der Photokatalyse zur Schadstoffbeseitigung in der Luft.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung, Optimierung und Charakterisierung von mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilmen, deren Modifizierung mit Gold-Nanostrukturen und deren Anwendung in der heterogenen Photokatalyse standen im Fokus dieser Arbeit. Dabei wurden zur Herstellung der mesoporösen TiO₂-Filme die Ansätze von *ALBERIUS* et al.^[19] und *CREPALDI* et al.^[20] basierend auf den Einsätzen der kommerziell erhältlichen Blockkopolymere Pluronic® P123 und F127 gewählt. Zur Modifizierung der Porensysteme durch gezielte Beladung mit Gold wurden vier verschiedene Methoden angewandt und hinsichtlich der resultierenden Au/TiO₂-Nanokomposite bewertet und miteinander verglichen. Dabei handelte es sich um folgende Methoden: (i) die Oberflächenfunktionalisierung mit anschließender Imprägnierung, (ii) die elektrochemische Abscheidung mit konstantem Potential, (iii) die elektrochemische Abscheidung mit gepulsten Potential - dem so genannten *Pulse Plating* und (iv) die in-situ Herstellung von mesoporösen Au/TiO₂-Filmkompositen. Abschließend wurden diese verschiedenen mesoporösen Dünnschichten hinsichtlich ihrer Effizienz als Photokatalysatoren in Anlehnung an die ISO-Norm 22197-1 bei der photokatalytischen Oxidation von NO bewertet.

Die Ergebnisse zur Herstellung der mesoporösen P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Dünnschichtfilme, mit Schichtdicken von ungefähr 280 nm (P123) und 170 nm (F127) zeigten, dass die resultierende Mesostruktur bzw. der Ordnungsgrad der Poren und damit einhergehend die spezifische Oberflächen, die Porenvolumina als auch die mittleren Porendurchmesser stark von dem eingesetzten Substrat abhängen. So konnten im Fall der Verwendung von Glas-, ITO- und FTO-Substrate für beide betrachteten Filmsorten gegensätzliche Tendenzen beobachtet werden. Während der Einsatz von ITO für die P123/TiO₂-Dünnschichtfilme zu dem besten und sowohl für Glas als auch FTO zu schlechteren Ergebnissen hinsichtlich der Ausbildung einer geordneten Porenstruktur führte, konnten im Fall der F127/TiO₂-Dünnschichtfilme die am besten ausgebildete Porenstruktur auf Glas und die weit weniger idealen Strukturen auf ITO und FTO erzielt werden. Da diese beiden betrachteten Filmsysteme hierbei einen unterschiedlichen

Trend aufweisen, scheinen nicht allein die Substrate bzw. deren Rauigkeiten Auslöser dieser unterschiedlichen Porenentwicklung zu sein, wie es beispielsweise für Stahlsubstrate gefunden wurde^[35]. Auch der Einfluss der unterschiedlichen hydrophilen Eigenschaften der Substrate, die zu veränderten Benetzungen mit dem Sol beim Beschichtungsvorgang führen können, wurde anhand von Oberflächenbehandlungen und Kontaktwinkelmessungen ausgeschlossen. Jüngste Studien an mesoporösen TiO₂-Dünnschichtfilmen verweisen darauf, dass Substrate aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenenergien die Entwicklung des Porensystems verändern können. So konnte *UCHIDA* et al.^[34] am Beispiel des zusätzlichen Aufbringen einer nichtporösen Schicht zwischen Substrat und mesoporösen Film zeigen, dass das Herabsetzen der Oberflächenenergie zu hochgeordneten Mesostrukturen führt. Derartige Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt werden. Hinsichtlich der Porenformen konnte nachgewiesen werden, dass im Gegensatz zu den P123/TiO₂-Filmen mit einer hauptsächlich „worm-like“ bzw. kubisch verzerrten Mesostruktur für F127/TiO₂-Filme vorrangig gerade, lange Kanäle senkrecht zum Substrat aufweisen. Bei beiden Systemen konnten Porendurchmesser im Bereich zwischen 7 bis 10 nm je nach eingesetztem Substrat nachgewiesen werden.

Neben den Einfluss des Substrates ließen sich ebenso eine Abhängigkeit der mesoporösen Struktur und dessen Ordnungsgrad von der Kalzinationstemperatur beobachten. Dabei konnte mit steigender Kalzinationstemperatur von 400 °C auf 600 °C eine Abnahme des Ordnungscharakters der Poren, der Schichtdicke als auch der spezifischen Oberflächen und Porenvolumina nachgewiesen werden. Dieses Kollabieren der Strukturen, analog für beide betrachteten Dünnschichtfilmsorten (P123/TiO₂ und F127/TiO₂), ließ sich auf die Erhöhung der Kristallinität des TiO₂ und des damit verbundenen Zusammensintern der Struktur zurückführen. Dabei konnte Anatas als kristalline Phase qualitativ und quantitativ mit Hilfe der Li-Insertion nachgewiesen werden. Für die P123/TiO₂-Filme konnte bei Zunahme der Kalzinationstemperatur von 400 auf 600°C eine Erhöhung der Anatas-Fraktion von 62 mol % auf 86 mol % erreicht werden. Im Vergleich dazu wiesen die F127/TiO₂-Dünnschichtfilme bei 400 °C nur eine kristalline Anatas-Phase von 45 mol % auf. Der Einsatz von Kalzinationstemperaturen oberhalb von 400 °C führte im Fall der F127/TiO₂-Filme zur Instabilität des Filmes

während der Li-Insertion, so dass keine weiteren belastbaren Ergebnisse bezüglich des Anstiegs der kristallinen Phase gewonnen werden konnten. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen hinsichtlich der Au/TiO₂-Nanokomposite und der photokatalytische Eigenschaften das Hauptaugenmerk auf die P123/TiO₂-Dünnschichtfilme gelegt. Als Vergleichssystem dazu wurden auch Dünnschichtfilme mit der Li-Insertion untersucht, die mittels KLE als Templat hergestellt wurden. Diese führen gemäß Literatur auch bei höheren Kalzinationstemperaturen zu hochkristallinen und gut geordneten mesoporösen Strukturen, aufgrund der besseren thermischen Stabilität des KLE und der Ausbildung dickerer TiO₂-Wände, die auch mit der Temperatur wachsende Nanokristallite besser in der Struktur stabilisieren können^[12]. Dabei konnten für dieses betrachtete System ähnliche Werte für die Anatas-Phase von 62 mol % auf über 90 mol % mit steigender Kalzinationstemperatur gefunden werden. Dabei weichen diese Werte im Bereich der 400 °C wesentlich von denen in der Literatur zitierten Werten mit 40 mol % für P123/TiO₂- und < 5 mol % für KLE/TiO₂-Filme ab.

Daneben bewirkte auch die Anzahl der Schichten im Film eine Veränderung in der mesoporösen Struktur. Neben den stetig sinkenden Schichtdicken der zusätzlich aufgebrachtten Schichten konnte auch eine deutlich abnehmende Ordnung der mesoporösen Struktur und damit verbunden eine massive Verschlechterung der Zugänglichkeit des Porensystems durch Farbstoffbeladungen nachgewiesen werden.

Allen untersuchten P123/TiO₂- und F127/TiO₂-Filmen ist gemein, dass sie eine einheitlich hohe Transparenz aufwiesen und sich die gemessenen Bandkanten des Anatas mit 3,4 eV bis 3,6 eV im typischen Bereich für mesoporöse Dünnschichtfilme befinden. Dabei konnten für beide Filmsorten Anatas-Nanopartikel im Größenbereich von 2 bis zu 12 nm beobachtet werden. Die Abweichung von 3,2 eV für das Bulkmaterial ist hauptsächlich auf die poröse Struktur anstatt dem Quantum-Size-Effekt der Anatas-Nanopartikel zurückzuführen. Letzterer tritt vorrangig bei Anatas-Nanopartikeln mit Größen um die 4 bis 5 nm auf.

Bei der Herstellung der mesoporösen Au/TiO₂-Dünnschichtfilme konnte in Methoden nachträglicher Modifizierung des bereits hergestellten mesoporösen Systems und in-situ Synthese unterschieden werden. Bei der nachträglichen Modifikation wurden die Imprägnierung und elektrochemische Abscheidung intensiver untersucht. Bei der

Imprägnierungsmethode wurde die Oberfläche mit Thiol-Gruppen modifiziert, die eine gezielte Kontrolle der Gold-Beladung des Porensystems ermöglichten. Es konnte mit einer wässrigen Goldchlorsäure-Lösung und der nasschemischen Reduktion des Salzes zum Metall, eine sehr homogene Beladung des gesamten Porensystems der Dünnschichtfilme mit Gold-Nanopartikeln erreicht werden. Mit Zunahme der Imprägnierungsdauer stieg die Anzahl als auch die Größe der Nanopartikel von 2 bis 5 nm auf 5 bis 10 nm an. Dabei verursachten diese Gold-Nanopartikel durch ihre für sie typische Plasmon-Resonanzabsorption bei 520 nm eine rötliche Färbung der Dünnschichtfilme, die mit steigender Imprägnierungszeit aufgrund der höheren Beladung an Intensität zunahm. Bei Verwendung von P123/TiO₂-Filmen auf Glas oder ITO wurden trotz veränderter Porenstrukturen keine Unterschiede in den Gold-Nanopartikelgrößen festgestellt. Auch nach dem Einbringen der Nanopartikel konnten die Mesoporosität und die gute Zugänglichkeit zu dem Porensystem, eines der wichtigsten Kriterien für die hier betrachtete photokatalytische Reaktion, nachgewiesen werden.

Zur Herstellung von mesoporösen Au/P123/TiO₂-Nanokompositen wurde ebenso die elektrochemische Abscheidung verwendet. Die Anwendung der mesoporösen Filme auf vorrangig leitfähigem ITO als Substrat zur Abscheidung und der Verwendung von konstantem Abscheidungspotential gemäß der Studie von PEREZ et al.^[98] führte nicht zur Gold-Beladung der TiO₂-Porenstruktur, sondern zu Gold-Strukturen im Mikrometerbereich, die bis zum Aufplatzen der Filmschicht unterhalb dieser wuchsen und deren Form und Größe abhängig vom eingesetzten Potential und von der Abscheidungsdauer ist. Aus diesem Grund wurde sich im Rahmen dieser Arbeit einem Verfahren bedient, was bisher vorrangig zur Modifizierung von Metallschichten als Elektrodenmaterials verwendet wurde und noch keine Anwendung bei mesoporösen Dünnschichtfilmen fand, dem *Pulse Plating*. Mit Hilfe dieser gepulsten elektrochemischen Abscheidung konnten mesoporöse Au/P123/TiO₂-Nanokomposite hergestellt werden, die abhängig von der Anzahl der verwendeten Pulse und des Pulspotentials zu ganz unterschiedlichen Gold-Nanostrukturen und damit zu unterschiedlichen Färbungen der Filme von rosa über blau hin zu schwarz führten, bedingt durch die unterschiedliche Plasmon-Resonanzabsorption des Goldes, die stark von der Größe und der Form der Gold-

Nanostrukturen abhängt^[74-77]. Der Einfluss des umgebenden Mediums auf die Plasmon-Resonanz kann hier vernachlässigt werden, da konsequent TiO₂ verwendet wurde. So konnten mit Hilfe der gepulsten Abscheidung in Abhängigkeit von der Anzahl der Pulse mesoporöse TiO₂-Dünnschichtfilme erzeugt werden, deren Porensystem entweder mit Gold-Nanopartikel mit Größen im Bereich zwischen 2 bis 5 nm oder mit verzweigten Gold-Nanodrahtstrukturen mit einem Drahtdurchmesser von ca. 8 nm und Längen bis zu 100 nm gefüllt war. Dabei ist aufgrund des sehr hohen negativen Abscheidungs-potentials mit bis zu -6,0 V eine Beladung über den gesamten Film und nicht nur an der Grenzfläche zum leitfähigen Substrat forciert worden. Ein hohes negatives Potential bewirkt hierbei, dass auch dem TiO₂ durch den Elektronenübertrag vom ITO teilweise leitfähige Eigenschaften aufgezwungen werden. Demnach hatte eine Abnahme des negativen Potentials auch eine Zunahme des Wachstums der Gold-Strukturen an der Grenzfläche zum leitfähigen Substrat zur Folge, wie im Rahmen dieser Arbeit bewiesen werden konnte. Auch hier kann trotz der teilweisen Porenfüllung der Erhalt der mesoporösen Struktur gewährleistet werden. Im Vergleich zur Imprägnierungsmethode kann neben der zusätzlichen Erzeugung von verzweigten Nanodrahtstrukturen als Replikat der Porenstruktur auch eine Abhängigkeit der Art und Größe der Gold-Nanostrukturen vom eingesetzten Substrat nachgewiesen werden. Der Einsatz von P123/TiO₂-Dünnschichtfilmen auf FTO führt nur geringfügig zur Ausbildung von verzweigten Drahtstrukturen und bildet hauptsächlich größere Gold-Nanopartikel nahe der Grenzfläche zum FTO, wo häufig größere Fehlbildungen in der Porenstruktur zu finden sind. Die Gold-Nanostrukturen innerhalb der TiO₂-Schicht weisen aufgrund der sehr gering geordneten Porenstruktur dementsprechend weniger spezifische Formen auf, wie sie im sehr gut geordneten Porensystem auf ITO zu finden sind. Bei Einsatz der Dünnschichtfilme hergestellt mittels des Einsatzes des Templates F 127 konnten sogar gerade Gold-Nanodrähte als Replikat der Porenstruktur des mesoporösen Filmes hergestellt werden.

Als letzte untersuchte Methode zur Herstellung von mesoporösen Au/TiO₂-Dünnschichtfilmen wurde die in-situ Herstellung angewandt. Dazu wurde dem zur Beschichtung verwendeten Sol Goldchlorsäure zugesetzt und die Herstellung der Filme analog den herkömmlichen TiO₂-Dünnschichtfilmen fortgesetzt. Die Reduktion erfolgte

in Wasserstoff-Atmosphäre um die Reduktion des Goldsalzes zum Metall zu gewährleisten. Dabei resultierten blaue, transparente mesoporöse Au/P123/TiO₂- und blau als auch rot-gelblich gefärbte mesoporöse F127/TiO₂-Filme. Innerhalb der mesoporösen Struktur ließen sich Gold-Nanopartikel mit Größen von 10 bis 30 nm für P123/TiO₂-Filme und Größen von 5 bis 50 nm für F127/TiO₂-Filme nachweisen, die aufgrund ihrer Größenverteilung die unterschiedlichen Färbungen bedingten.

Als letzter Teil wurde im Rahmen dieser Arbeit die photokatalytische Aktivität der P123/TiO₂- und Au/P123/TiO₂-Dünnschichtfilme am System der photokatalytischen Oxidation des gasförmigen Schadstoffes NO untersucht. Dabei ließ sich für die unbehandelten TiO₂-Filme nachweisen, dass eine Erhöhung bedingt durch den Einsatz einer geordneten Struktur und damit höheren spezifischen Oberfläche eine Steigerung der photokatalytischen Aktivität um ca. 66 % erzielt werden kann. Vergleichend dazu wurden ebenso die kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren Pilkington ActivTM und StoPhotosan untersucht. Diese wiesen trotz hohen kristallinen Anteils photokatalytische Aktivitäten auf, die bis zu 7- (Pilkington ActivTM) bzw. 3-mal (StoPhotosan) geringer sind als die der P123/TiO₂-Filme. Damit lässt sich eindeutig nachweisen, dass eine hohe Oberfläche, wie sie bei geordneten mesoporösen Strukturen vorliegt, ein ganz entscheidender Faktor für die Effizienz des Photokatalysators bei der Umsetzung des gasförmigen Schadstoffes ist. Dies zeigt sich auch an den photokatalytischen Aktivitäten, wie sie für die P123/TiO₂-Filme erhalten werden können, die bei einer höheren Temperatur kalziniert wurden. Durch das Kollabieren der Mesostruktur und der Verkleinerung der Oberfläche sinkt die photokatalytische Aktivität um 40 %. Ein ähnliches Phänomen konnte auch bei der Untersuchung der photokatalytischen Effizienz der Multischicht-P123/TiO₂-Filme gezeigt werden, bei der eine Abnahme der Oberfläche zu einer Abnahme der photokatalytischen Aktivität führt.

Anhand der zusätzlichen Modifizierung der mesoporösen P123/TiO₂-Filme mit Gold, unabhängig ob dies nachträglich oder in-situ erfolgte, konnte eine Erhöhung der photokatalytischen Effizienz im Vergleich zum unbehandelten Film nachgewiesen werden. Dieses Phänomen ließ sich bereits in einer Vielzahl an photokatalytischen Studien mit diversen Edelmetallen wie Ag, Pt und Au mit Pulverphotokatalysatoren

nachweisen^[65-70] und konnte im Rahmen dieser Arbeit eindeutig bestätigt werden. Die Verbesserung beruht hierbei auf einer Ausbildung von Nanokontakten zwischen dem Gold und dem Photokatalysator, so genannten Schottky-Kontakten. Dabei kommt es zu einem Angleich der Fermi-Level beider Materialien und die bei der Photokatalyse entstandenen Elektronen können auf das Gold übertragen werden^[43, 67]. Dadurch wirkt das Edelmetall als Elektronenfalle und Rekombinationen der Elektronen-Loch-Paare können verringert werden. Die Erhöhung der photokatalytischen Aktivität ist bei den hier betrachteten Au/TiO₂-Nanokompositen stark abhängig von der Methode, die zur Gold-Beladung des Porensystems herangezogen wurde. Den geringsten Effekt zeigen die in-situ synthetisierten Au/TiO₂-Filme, die nur eine Erhöhung um den Faktor 1,4 zum Vergleichsfilm aufweisen. Als Gründe sind neben der schwächer ausgebildeten Mesostruktur und damit folglich die niedrigere Oberfläche als auch die hier vorliegenden sehr großen Gold-Nanopartikel anzusehen. Wesentliche Änderungen in der photokatalytischen Aktivität lassen sich durch die Anwendung der Imprägnierungsmethode oder der gepulsten elektrochemischen Abscheidung erzielen. Auf diese Weise können im Vergleich zum jeweiligen Ausgangsfilm maximale Erhöhungen der photokatalytischen Aktivität um 150 % für die Imprägnierungsmethode und um 200 % für Nanokomposite aus der gepulsten elektrochemischen Abscheidungen erzielt werden. Bei beiden Methoden ist eine Abnahme der Aktivität bei der Erhöhung des Beladungsgrad mit Gold als auch damit verbunden der Erhöhung der Größen der Nanopartikel bzw. -strukturen nachgewiesen worden. Dies ist ein typisches Phänomen, wie es sich auch bei Au/TiO₂-Kompositen in der Katalyse wiederfinden lässt. Durch die steigende Gold-Beladung des Porensystems kommt es zur erhöhten Besetzung photokatalytisch aktiver Zentren und damit zur Reduzierung potentieller Adsorptionsplätze für das NO. Auch die leichte Abnahme der Zugänglichkeit ins Porensystem kann diesen Effekt zusätzlich verstärken. Dabei ist das Verhalten der photokatalytischen Aktivität stark abhängig von der Form der Gold-Nanostrukturen. Beim Vergleich der Au/P123/TiO₂-Filme hergestellt über die Imprägnierungsmethode und der gepulsten elektrochemischen Abscheidung, die eine ähnliche Gold-Beladung aufwiesen, konnten nahezu identische photokatalytische Aktivitäten ermittelt werden, obwohl es sich bei der einen betrachteten Probe um Gold-Nanopartikel mit Größen bis

zu 10 nm und bei der anderen Probe um verzweigte Gold-Nanodrahtstrukturen mit einem Drahtdurchmesser von 8 nm und Längen bis zu 100 nm handelte. Dies widerspricht eigentlich dem Argument, dass mit Zunahme der Partikelgrößen die photokatalytische Aktivität abnimmt. Vermutlich lässt sich die dennoch sehr gute Aktivität, wie sie bei den Nanodrahtstrukturen vorgefunden wird, aufgrund ihrer möglichen Funktion als „Elektronen-Leitbahnen“ zurückführen. Die Elektronen können nicht nur lokal begrenzt wie bei einem Nanopartikel sondern über das gesamte Nanodrahtgeflecht an völlig andere Positionen geleitet und auf entsprechende Reaktanden (meist Sauerstoff) übertragen werden.

Ergänzend dazu wurde neben der Erhöhung der Ladungstrennung durch die Modifizierung des Photokatalysators mit Gold auch eine Erhöhung der Hydroxyl-Gruppen-Beladung an der Oberfläche mittels der Behandlung mit O₂-Plasma untersucht. Dies führt bei der beispielhaften Betrachtung der mesoporösen Au/TiO₂-Filme synthetisiert mit der Imprägnierungsmethode nochmals zu einer Erhöhung der photokatalytischen Aktivität, so dass anstatt eine Erhöhung der Photoneneffizienz um 150 % eine Steigerung für diese Filme um bis zu 200 % erreicht werden konnte. Dieser Effekt ist jedoch im Gegensatz zur Modifizierung mit Gold nicht dauerhaft, da im Laufe der Zeit die Abspaltung einer Vielzahl von Hydroxyl-Gruppen einsetzt und sich ähnliche Aktivitäten wie vor der Behandlung messen lassen.

Optimierungspotenzial ist besonders bei Betrachtung der Ausgangsmatrizes, der reinen TiO₂-Filme, vorhanden. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der verwendeten Substrate auf die poröse Ordnung der Metalloxidstruktur, wie beispielsweise das durch *UCHIDA* et al.^[34] zusätzliche Aufbringen einer dichten TiO₂-Schicht, sollten näher untersucht und bewertet werden. Ob möglicherweise auch eine Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität der mesoporösen Filme von dem Porendurchmesser existiert, ließe sich durch Einsatz weiterer Blockkopolymere genauer betrachten. Neben einer weiteren Optimierung der TiO₂-Schichten hinsichtlich Ordnungsgrad und Porengrößen bietet sich für photokatalytische und katalytische Untersuchung der Au/TiO₂-Nanokomposite die zusätzliche Betrachtung des Einsatzes des sichtbaren Lichtes an. Bereits aus der Literatur ist bekannt, dass ein Plasmon-induzierter

Elektronentransfer vom Gold auf das TiO_2 im Bereich des sichtbaren Lichtes stattfinden kann^[158, 159]. Durch die im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeiteten Methoden der Gold-Beladung lassen sich ganz individuelle Farben durch unterschiedlichste Gold-Nanostrukturen erzeugen, die möglicherweise ganz verschiedene Effekte hinsichtlich dieses Plasmon-induzierten Elektronentransfers bewirken und möglicherweise aufgrund der wesentlich höheren Anzahl an erzeugten Elektronen im Nanokomposit zu einer noch erheblicheren Steigerung der photokatalytischen Aktivität beitragen können. Neben NO bieten sich auch andere gasförmiger Schadstoffe als Testmodelle an. Durch die Betrachtung des photokatalytischen Abbaus verschiedener Testschadstoffe könnten wichtige Informationen über die Selektivität dieser Au/ TiO_2 -Nanokomposite erhalten werden. Derzeit gewinnt auch der Einsatz von TiO_2 -Schichten und Nanokomposite als Photoanoden zur Wasserspaltung eine immer größere Bedeutung. Jüngst veröffentlichte Studien zeigen einen deutlichen Trend bei Verwendung von Au/ TiO_2 -Nanokomposite in der photokatalytischen Wasserspaltung^[160, 161]. Dabei wird nicht nur auf die Eigenschaft der Gold-Partikel als Elektronenfänger und katalytisch-aktive Zentren sondern auch auf die Plasmonenabsorptions-Resonanz und damit einhergehend die verbesserte Ausnutzung des Lichtspektrums zur Optimierung der Wasserstoff-Herstellung zurückgegriffen. Dabei könnte besonders der Einsatz diverser Gold-Partikel-Formen, wie sie hier bei dem photokatalytischen Abbau von NO eingesetzt wurden, interessante Resultate liefern.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten mesoporösen Dünnschichtfilme eignen sich vor allem in Kombination mit Gold-Nanopartikeln oder -Nanostrukturen und aufgrund des porösen Systems sehr gut für die Anwendung in der Photokatalyse zum Abbau gasförmiger Schadstoffe wie NO. Sie zeigen wesentlich bessere Aktivitäten als die kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren Pilkington ActivTM und StoPhotosan. Besonders letzterer wurde konzipiert um im Bereich der Luftreinigung als Fassadenfarbe Anwendung zu finden. Neben der sehr enormen Erhöhung der photokatalytischen Aktivität von über 200 % zum Ausgangsmaterial kann zusätzlich durch die Möglichkeit der Erzeugung unterschiedlichster Strukturen durch die entsprechende Wahl der Modifizierungsmethode ein breites Spektrum an transparenten aber farbigen Schichten geboten werden. Die besten Ergebnisse lassen sich durch Imprägnierung oder gepulste

elektrochemische Abscheidung erhalten, wobei sich diese nur geringfügig in ihrer maximal erreichbaren photokatalytischen Effizienz unterscheiden. Die gepulste elektrochemische Abscheidung bietet hinsichtlich des Zeitfaktors und der größeren Farbvielfalt Vorteile.

Literaturverzeichnis

- [1] World Health Organisation, *Protecting Health from Climate Change*, WHO press, 2008.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, de Gruyter – Berlin – New York, 1999.
- [3] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch für anorganische Chemie*, 101. verb. und stark erw. Auflage, de Gruyter – Berlin – New York, 1995.
- [4] S. Donner, *Putzen mit Licht - Technology Review Juli 2006*, Heise Verlag, 2006.
- [5] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737-740.
- [6] S.-Y. Huang, L. Kavan, A. Kay, M. Grätzel, *Active and Passive Elect. Comp.* **18** (1995) 23-30.
- [7] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Atlung, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1176-1182.
- [8] T. Ohzuku, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Electrochimica Acta* **24** (1979) 219-222.
- [9] D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 818-837.
- [10] A. Stashan, S. Lunell, R. Bergström, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 159-170.
- [11] D. W. Murphy, R. J. Cava, S.M. Zaburak, A. Santoro, *Solid State Ionics* **9 & 10** (1983) 413-418.
- [12] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B. Smarsly, J. Rathouský, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 123-132.
- [13] M. Zukulová, M. Kalbác, L. Kavan, I. Exnar, A. Häger, M. Grätzel, *Prog. Solid State Chem.* **33** (2005) 253-261.
- [14] D. Fattakhova, P. Krtil, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002), A1224-A1229.
- [15] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710-712.
- [16] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004), 309-322.
- [17] L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover, A. Zukal, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 12012-12020.

- [18] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1380-1385.
- [19] P. C. A. Alberius, K. L. Frindall, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3284-3294.
- [20] E. L. Crepaldi, G. J. de Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9770-9786.
- [21] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **27** (1994) 4145-4159.
- [22] A. Thomas, H. Schlaad, B. Smarsly, M. Antonietti, *Langmuir* **19** (2003) 4455-4459.
- [23] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissire, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **16** (2004) 2948-2952.
- [24] T. Brezesinski, D. Fattakhova-Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti, B. Smarsly, *Small* **2** (2006) 1203-1211.
- [25] D. Fattakhova Rohlfing, T. Brezesinski, B. Smarsly, J. Rathouský, *Superlattices and Microstructures* **44** (2008) 686-692
- [26] D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathouský, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, B. Smarsly, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2980-2983.
- [27] C.J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1. Edition, Academic Press, 1990.
- [28] L. Smart, E. Moore, *Einführung In die Festkörperchemie*, 1. Auflage, Vieweg Verlag, 1997.
- [29] J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. McCullen, C. Kresge, *Molecular Sieves* **1** (1998) 97-119.
- [30] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **11** (1999) 579-585.
- [31] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cieska, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **386** (1994) 317-321.
- [32] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3216-3251.
- [33] L. Landau, B. Levich, *Acta Physicochim. URSS* **17** (1942) 42-54.
- [34] H. Uchida, M. N. Patel, R.A .May, G. Gupta, K. J. Stevenson, K. P. Johnston, *Thin Solid Films* **518** (2010) 3169-3176.

- [35] S. Sokolov, E. Ortel, J. Radnik, R. Kraehnert, *Thin Solid Films* **518** (2009) 27-35.
- [36] E. Ortel, S. Sokolov, R. Kraehnert, *Microporous Mesoporous Mater.* **127** (2010) 17-24.
- [37] D.J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh, E. J. Kim, *Materials Letters* **57** (2002) 355-360.
- [38] J. Tschirch, D. Bahnemann, M. Wark, J. Rathouský, *Photochem. Photobiol. A* **194** (2008) 181-188.
- [39] A. V. Emeline, N. Serpone, *Int. J. Photoenergy* **4** (2002) 91-131.
- [40] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.
- [41] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.* **95** (1995) 735-748.
- [42] H. Gerischer, *Top. Appl. Phys.* **31** (1979) 115-172.
- [43] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95** (1995) 49-68.
- [44] M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2964-2967.
- [45] D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, *Sol. Energy Mater.* **24** (1991) 564-583.
- [46] H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5261-5267.
- [47] A. V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **133** (2000) 89-97.
- [48] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 494-500.
- [49] D. F. Ollis, *Top. Catal.* **35** (2005) 217-223.
- [50] J.-M. Hermann, *Top. Catal.* **34** (2005) 49-65.
- [51] A. Mills, J. Wang, D. F. Ollis, *J. Catal.* **243** (2006) 1-6.
- [52] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* **49** (2004) 1-14.
- [53] N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl, G. Sauvé, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73** (1993) 11-16.
- [54] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.* **71** (1999) 303-320.
- [55] J. C. Yu, X. Wang, X. Fu, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1523-1530.
- [56] R. Dillert, U. Siemon, D. Bahnemann, *Chem. Eng. Technol.* **21** (1998) 356-358.
- [57] A. Haarstrick, O. M. Kut, E. Heinzle, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 817-824.

- [58] S. Qian, C. Wang, W. Liu, Y. Zhu, W. Yao, X. Lu, *J. Chem. Mater.* **21** (2011) 4945-4952.
- [59] H. Tada, Q. Jin, H. Nishijima, H. Yamamoto, M. Fujishima, S. Okuoka, T. Hattori, Y. Sumida, H. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 3501-3505.
- [60] W. Hou, Z. Li, P. Pavaskar, W. H. Huang, S. B. Cronin, *J. Catal.* **277** (2011) 149-153.
- [61] S. Zhang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, S. Zhang, J. Yang, H. Zhao, *Catal. Comm.* **12** (2011) 689-693.
- [62] V. M. Menéndez-Flores, D. W. Bahnemann, T. Ohno, *Appl. Catal. B: Environ.* **103** (2011) 99-108.
- [63] M- Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, *J. Am. Cer. Soc.* **83** (200) 2385-2393.
- [64] F. B. Li, X. Z. Li, *Chemosphere* **48** (2002) 1103-1111.
- [65] J. L. Falconer, K. A. Magrini-Bair, *J. Catal.* **179** (1998) 171-178.
- [66] M. Jakob, H. Levanon, *Nano Lett.* **3** (2003) 353-358.
- [67] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7. Auflage, Wiley & Sons, 1995.
- [68] A. Dawson, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 960-966.
- [69] P. D. Cozzoli, E. Fanizza, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Agostiano, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 9623-9630.
- [70] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* **67** (2006) 41-51.
- [71] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J. Catal.* **216** (2003) 433-442.
- [72] M. Spiro, *Catal. Today* **17** (1993) 517-525.
- [73] Deutsche Patentdokumente-Datenbank, Patent-Nr.: DE 10 05 34 50 B4 der Schott AG,
URL: <http://www.patent-de.com/20080430/DE10053450B4.html>, Stand: 08.05.2011.
- [74] G. Mie, *Annalen der Physik* **25** (1908) 377-445.
- [75] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668-677.
- [76] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13857-13870.

- [77] Y. Tian, H. Liu, G. Zhao, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 23478-23481.
- [78] V. Maheshwari, J. Kane, R. F. Saraf, *Adv. Mater.* **20** (2008) 248-287.
- [79] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **115** (2003) 1936-1939.
- [80] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **104** (2004) 293-346.
- [81] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** (2001) 107-137.
- [82] T. Ohno, T. Tsubota, K. Kakiuchi, S. Miyayama, K. Sayama, *Appl. Catal. A: Chem.* **245** (2006) 47-54.
- [83] X.-C. Fu, X. Chen, J. Wang, J.-H. Liu, X.-J. Huang, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 102-107.
- [84] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, J. Rathousky, *Sensor Actuat. B: Chem.* **126** (2007) 78-81.
- [85] P. C. Angelomé, G. J. de A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* **17** (2005) 322-331.
- [86] W.-C. Li, M. Comotti, F. Schüth, *J. Catal.* **237** (2006) 190-196.
- [87] S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal.* **206** (2002) 305-313.
- [88] W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, E. W. Hagaman, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2793-2796.
- [89] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Langmuir* **19** (2003) 469-474.
- [90] W. Yan, V. Petkov, S. M. Mahurin, S. H. Overbury, S. Dai, *Catal. Comm.* **6** (2005) 404-408.
- [91] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [92] A. Zielonka, H. A. Jahn und acht Mitautoren, *Galvanische Schichten*, 3. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Expert-Verlag, 2004.
- [93] C. E. Bricker, *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 945-955.
- [94] P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*, 4. vollst. und überarb. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [95] N. Kanani, *Galvanotechnik. Grundlagen, Verfahren, Praxis.*, Fachbuchverlag Leipzig, 2009.
- [96] B. B. Rodriguez, A. Schneider, A. W. Hassel, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) C33-C36.

- [97] D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert, R. Neumann, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3117-3125.
- [98] M. D. Perez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Langmuir* **20** (2004) 6879-6886.
- [99] S. De, G. De, *J. Phys. Chem. C.* **112** (2008) 10378-10384.
- [100] E. W. Hagaman, H. Zhu, S. H. Overbury, S. Dai, *Langmuir* **20** (2004) 9577-9584.
- [101] J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, *Langmuir* **18** (2002) 10005-10010.
- [102] R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostiano, *Appl. Catal. B: Environ.* **55** (2005) 81-91.
- [103] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hasib, *J. Environ. Manage.* **92** (2011) 311-330.
- [104] J. Yu, L. Zhang, B. Cheng, Y. Su, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 10582-10589.
- [105] R. J. Davis, J. L. Gainer, G. O'Neal, I.W. Wu, *Water Environ. Res.* **66** (1994) 50-53.
- [106] F. Saleh, G. F. Lee, H. W. Wolf, *Water Res.* **16** (1982) 479-488.
- [107] J. Peral, X. Domenech, D. F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **70** (1997) 117-140.
- [108] S. Devahasdin, C. Fan Jr., K. Li, D. H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **136** (2003) 161-170.
- [109] M. Inagaki, T. Imai, T. Yoshikawa, B. Tryba, *Appl. Catal. B: Environ.* **51** (2004) 147-254.
- [110] H. Wang, Z. Wu, W. Zhao, B. Guan, *Chemosphere* **66** (2007) 195-190.
- [111] J. Hernández-Fernández, A. Aguilar-Elguezabal, S. Castillo, B. Ceron-Ceron, *Catal. Today* **148** (2009) 115-118.
- [112] S. Kim, S. K. Kim, *Appl. Catal. B: Environ.* **84** (2008) 16-20.
- [113] C. Passaliá, M. E. Martínez Retamar, O. M. Alfano, R. J. Brandi, *Int. J. Chem. React. Eng.* **8** (2010) A161.
- [114] J. A. Logan, *J. Geophys. Res.* **88** (1983) 10785-10807.
- [115] O. Badr, S. D. Probert, *Appl. Energ.* **46** (1993) 1-67.
- [116] C. H. Ao, S. C. Lee, C. L. Mark, L. Y. Chan, *Appl. Catal. B: Environ.* **42** (2003) 119-129.

- [117] J. S. Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Halam, G. C. Allen, *Environ. Pollut.* **120** (2002) 415-422.
- [118] K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami, Y. Kera, *Appl. Catal. B: Environ.* **30** (2001) 429-436.
- [119] Y. Nosaka, M. Nakamura, T. Hirakawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1088-1092.
- [120] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1380-1385.
- [121] D. Fattakhova-Rohlfing, J. Rathouský, Y. Rohlfing, O. Bartels, M. Wark, *Langmuir* **21** (2005) 11320-11329.
- [122] Y.-M. Sung, H.-J. Kim, *Thin Solid Films* **515** (2007) 4996-4999.
- [123] D. J. V. Pulsipher, E. R. Fisher, *Surf. Coat. Technol.* **203** (2009) 2236-22342.
- [124] H.-U. Lee, K. Ahn, S.-Y. Jeong, C.-R. Cho, J.-P. Kim, J.-S. Bae, H.-G. Kim, S.-H. Kwon, H. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 223111.1-223111.3
- [125] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [126] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, 1. Auflage, Teubner Verlag, 1997.
- [127] L. Reimer, P. W. Hawkes, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2. Auflage, Springer Verlag Berlin, 1998.
- [128] A: Feldhoff, Vorlesung Fortgeschrittene Materialanalytik - Skript: *Angewandte Rasterelektronenmikroskopie*, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, SoSe 2008.
- [129] X.-F. Zhang, Z. Zhang, *Progress in Transmission Electron Microscopy 1: Concepts and Techniques*, 1. Auflage, Springer Verlag Berlin, 2001.
- [130] A. Feldhoff, Vorlesung Fortgeschrittene Materialanalytik - Skript: *Angewandte Transmissionselektronenmikroskopie*, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, SoSe 2008.

- [131] S. Lowell, J. E. Shield, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of P Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 1. Auflage, Springer Verlag Niederlande, 2005.
- [132] B. Lindlar, *Synthese und Modifizierung großporiger M41S-Materialien*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2001.
- [133] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 3-10.
- [134] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373-380.
- [135] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 18th Edition, Verlag Technik Berlin, 1998.
- [136] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, 1. Auflage, Verlag Vieweg+Teubner, 2005.
- [137] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. vollst. und überarb. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [138] tascon Gesellschaft für Oberflächen und Materialcharakterisierung GmbH, Münster,
URL: <http://www.tascon.eu/de/analytischer-service/analysemethoden/optische-profilometrie.php>, Stand: 28.04.2011.
- [139] R. Förch, H. Schönherr, A. T. A. Jenkins, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2009.
- [140] M. E. Schrader, *Langmuir* **9** (1993) 1959-1961.
- [141] International Organization for Standardization, **ISO-22197** - Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics), *Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide*, 2007.
- [142] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2007.
- [143] B. Speiser, *Chem. unserer Zeit* **15** (1981) 21-26.
- [144] L. Bi, J. Y. Feng, *J. Luminescence* **121** (2006) 95-101.
- [145] M. K. Jayaraj, A. Antony, M. Ramachandran, *Bull. Mater. Sci.* **25** (2002) 227-230.
- [146] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 525-532.

- [147] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain, S. Tanemura, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 255-263.
- [148] P. Kubiak, J. Geserick, N. Hüsing, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* 175 (2008) 510-518.
- [149] L. Kavan, A. Attia, F. Lenzmann, S. H. Elder, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2897-2902.
- [150] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*,
7. überarbeitete Auflage, Thieme Verlag, 2005.
- [151] J. Gu, J. Shi, L. Xiong, H. Chen, L. Li, M. Ruan, *Solid State Sci.* 6 (2004) 747-752.
- [152] Y.-C. Yang, S.-L. Yau, Y.-L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3677-3682.
- [153] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7429-7435.
- [154] Pilkington Deutschland AG, Gelsenkirchen, URL:
<http://www.pilkington.com/europe/germany/german/products/bp/bybenefit/selfcleaning/activ/default.htm>, Stand: 11.07.2011.
- [155] StoCretec GmbH, Kriftel, <http://www.stophotosan-nox.de/>, Stand: 11.07.2011
- [156] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160 (2003) 213-224.
- [157] J. Rathouský, V. Kalousek, V. Yarovji, M. Wark, J. Jirkovský, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 216 (2010) 126-132
- [158] A. Primo, A. Corma, H. García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 886-910.
- [159] A. Furube, L. DU, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12852-14853.
- [160] J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 210-216.
- [161] C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 595-602.

Anhang

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

- (1) **SiO₂ Nanotubes with Nanodispersed Pt in the Walls**
C. H. Rüscher, I. Bannat, A. Feldhoff, L. Ren, M. Wark, *Microporous Mesoporous Materials* 99 (2007) 30-36.
- (2) **Proton Conductivity of Sulfonic Acid Functionalised Mesoporous Materials**
R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Microporous Mesoporous Materials* 99 (2007) 190-196.
- (3) **Formation of Pt Nanowires in Mesoporous Materials and SiO₂ Nanotubes**
I. Bannat, M. Wark, "Recent Progress in Mesostructured Materials edited by D. Zhao, S. Qiu, Y. Tang, C. Yu, *Studies in Surface Science and Catalysis* 170 B (2007) 257-260.
- (4) **Electrodeposition of Gold Structures in Mesoporous TiO₂ Sol-Gel Films**
I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, M. Wark, *Nanoporous Materials*, edited by A. Sayari, M. Jaroniec, Proceedings of the 5th international Symposium - Vancouver/Canada (World Scientific, 2008).
- (5) **Optimization and Characterization of Transparent Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared by Ion Assisted Deposition**
R. Boughaled, S. Schlichting, H. Ehlers, D. Ristau, I. Bannat, M. Wark, *Advances in Optical Thin Films III*, edited by N. Kaiser, M. Lequime, H. A. Macleod, Proceedings of SPIE Vol. 7101 (SPIE, Bellingham, WA, 2008).
- (6) **Nanoparticles of Mesoporous SO₃H-functionalized Si-MCM-41 with Superior Proton Conductivity**
R. Marschall, I. Bannat, A. Feldhoff, L. Z. Wang, G. Q. Lu, M. Wark, *Small* 5 (2009) 854-859.
- (7) **Improving the Photocatalytic Performance of Mesoporous Titania Films by Modification with Gold Nanostructures**
I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, D. Bahnemann, J. Rathouksy, M. Wark, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 1645-1653.

- (8) **Gold Nanoparticles on Mesoporous Interparticle Networks of Titanium Dioxide Nanocrystals for Enhanced Photonic Efficiencies**
A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 7429-7435.
- (9) **Molecular and Supramolecular Templating of Silica-based Nanotubes and Introduction of Metal Nanowires**
S. Gruber, A. Gottschlich, H. Scheel, C. Aresipathi, I. Bannat, C. Zollfrank, M. Wark, *Physica Status Solidi B* (2010) 1-11.

Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen

- (1) INSIDES POREs Workshop 2006 on In-Situ study and development of processes involving porous solids , Montpellier, März 2006
I. Bannat, M. Wark
Poster: **“Formation of Pt nanowires in mesoporous materials and SiO₂ nanotubes”**
- (2) 19. Deutsche Zeolith-Tagung, Leipzig, März 2007,
I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, M. Wark,
Poster: **“Electrochemical and Template-Based Routes for the Formation of Gold Nanostructures in Mesoporous Titania Films”**
- (3) Euromat 2007, Nürnberg, September 2007,
I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, M. Wark,
Poster: **“Processing Routes for Gold Nanostructures in Mesoporous Titania Films”**
- (4) 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Banff (Canada), September 2007,
I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, M. Wark,
Poster: **“Electrodeposition of Gold Nanostructures in Mesoporous TiO₂ Sol-Gel Films”**
- (5) 20. Deutsche Zeolith-Tagung, Halle, März 2008,
I. Bannat, T. Oekermann, M. Wark
Vortrag: **“Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity”**

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 05.06.1982

Geburtsort: Stendal

Beruflicher Werdegang

- seit 04/2011 RWE Power AG, Kernkraftwerk Lippe-Ems GmbH
Kernkraftwerk Emsland
Angestellte im Teilbereich Strahlenschutz
- 05/2009 bis 04/2011 GNS Gesellschaft für Nuklear-Service mbH
Sachbearbeiterin im Bereich Abfallentsorgung - Dokumentation

Schulischer und Wissenschaftlicher Werdegang

- 12/2005 bis 05/2009 Leibniz Universität Hannover, wissenschaftliche Mitarbeiterin
im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Caro und Prof. Dr. Michael Wark
am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
- 10/2000 bis 11/2005 Leibniz Universität Hannover, Studiengang Chemie
Abschluss: Diplom-Chemikerin
Diplomarbeit zum Thema: "Eindimensionale Platin-Nanodrähte
und nulldimensionale Platin-Nanopartikel in den Poren
silikatischer Materialien" unter Anleitung von Prof. Dr. Michael
Wark am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
an der Universität Hannover
- 08/1992 bis 06/2000 Rudolf-Hildebrand-Gymnasium, Stendal
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Leistungskurse: Chemie und Mathematik
weitere Prüfungsfächer: Deutsch und Geographie
- 08/1988 bis 07/1992 Grundschule Sanne, Sanne

Lingen, 20. September 2011