

Einflussgrößen der photokatalytischen und  
thermischen Totaloxidation von  
Kohlenwasserstoffen an Zinndioxid am Beispiel der  
Reaktion von Propen mit Sauerstoff

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Mina Maria Finger

geboren am 21.04.1978 in Rinteln

2007

Referent: Prof. Dr. D. Hesse  
Korreferent: Prof. Dr. B. Hitzmann  
Tag der Promotion: 02.04.2007

Meinen Großeltern

## **Kurzzusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Einflussgrößen der thermischen und der Photokatalyse an Zinndioxid am Beispiel der Propenverbrennung untersucht. Dafür wurde Zinndioxid in einen Durchflussrührkessel-Reaktor gebracht, welcher mit einem Sauerstoff-Propen-Gasgemisch durchströmt wurde.

Im Einzelnen wurden folgende Einflussgrößen variiert: Sauerstoff- und Propenkonzentration, Temperatur, Bestrahlungsstärke und Mahldauer des Katalysators.

Auf Grundlage der Ergebnisse wurde ein Modell entwickelt, welches sowohl Gittersauerstoff als auch molekular adsorbierten Sauerstoff sowie atomar adsorbierten Sauerstoff als reaktive Sauerstoffspezies formuliert. Das Modell wurde auf die Gültigkeit in der thermischen und in der Photokatalyse geprüft.

Anschließend wurden Parallelen und Unterschiede zur Reaktion an Titandioxid aufgezeigt.

Zinndioxid, Photokatalyse, Heterogene Katalyse

## **Abstract**

Within the scope of this work diverse influencing variables of thermal catalysis and photocatalysis at tin dioxide are examined by means of the total oxidation of propene. For this investigation tin dioxide was placed in a continuous stirred tank reactor (CSTR) which was flowed through by a gas mixture of propene and oxygen.

In detail, the following parameters were varied: oxygen concentration, propene concentration, temperature, irradiance, and milling time of the catalyst.

On basis of the results a model was developed which involves lattice oxygen as well as molecularly adsorbed oxygen and atomically adsorbed oxygen as reactive species. This model was tested for validity in thermal and photocatalytic reaction.

Afterwards parallels and differences to the reaction at titanium dioxide were pointed out.

tin dioxide, photocatalysis, heterogeneous catalysis

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2003 bis November 2006 am Institut für Technische Chemie der Universität unter der Leitung von PROF. DR. D. HESSE angefertigt. Ihm möchte ich für sein reges Interesse an der Arbeit und seine Betreuung danken.

Herrn PROF. DR. B. HITZMANN danke ich für die Übernahme des Korreferats.

ROGER AMADE gilt mein Dank für die Herstellung der gemahlten Katalysatorproben. Außerdem möchte ich mich bei PROF. DR. HEITJANS, SYLVIO INDRIS und ROGER AMADE vom Institut für Physikalische Chemie für die interessanten Diskussionen bedanken.

Ich danke den Mitglieder des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

ANDREAS HAEGER danke ich besonders für die mir zur Verfügung gestellten Daten und die vielen Male, die ich von seinem Gedächtnis profitiert habe.

Allen Mitgliedern der „AK H“s danke ich für die nette Gesellschaft bei Mittagessen und Kaffee.

Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung danken, ohne die mir weder mein Diplom-Studium noch die Anfertigung dieser Arbeit möglich gewesen wäre.

Meiner gesamten Familie danke ich für den steten Rückhalt, den sie mir bietet.

HANS-F. PLACKE danke ich für seine Unterstützung speziell in den letzten Wochen. Danke, dass Du immer an mich geglaubt hast.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung oder „Warum eigentlich Titandioxid?“ .....	1
2. Theoretischer Hintergrund .....	3
2.1. Photokatalyse – Definition und mögliche Mechanismen .....	3
2.2. Titandioxid .....	7
2.3. Zinndioxid .....	13
3. Material und Methoden .....	17
4. Ergebnisse und Diskussion .....	28
4.1. Kinetik der thermisch aktivierten Katalyse .....	28
4.2. Konzentrationsabhängigkeiten der photokatalytischen Reaktion .....	46
4.3. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion .....	51
4.4. Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die photokatalytische Aktivität .....	55
4.5. Einfluss der Mahldauer auf die katalytische Aktivität der thermischen und der photokatalytischen Reaktion .....	58
4.6. Temperaturverlauf .....	62
4.7. Vergleich mit Titandioxid .....	70
5. Zusammenfassung .....	82
6. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....	85
7. Literaturverzeichnis .....	88
8. Anhang .....	97
8.1. Abbildungsverzeichnis .....	97
8.2. Tabellen .....	102

## **1. Einleitung und Zielsetzung**

### **oder „Warum eigentlich Titandioxid?“**

Die Photokatalyse hat in den vergangenen Jahren als „saubere“ Lösung zur Reinigung von Luft und Wasser einige Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Als Photokatalysator wird in den meisten Fällen Titandioxid eingesetzt.

In den letzten Jahren nahm die Zahl der Veröffentlichungen zum Thema Photokatalyse an Titandioxid stark zu. Diese wurde bereits in einigen Review Artikeln [1-5] und Büchern [6-8] zusammengetragen.

Der Großteil dieser Untersuchungen beschäftigen sich jedoch mit der Kinetik des Abbaus einer bestimmten Schadkomponente und nicht mit der grundsätzlichen Frage, warum Titandioxid ein guter Photokatalysator ist. Da der katalytische Kreis bei dem katalytischen Oxidationsmechanismus noch nicht hinreichend verstanden ist, ist ein gezieltes Einstellen der idealen Katalysatoreigenschaften nicht möglich. Die Daten in den Veröffentlichungen sind meist auf einen sehr speziellen Fall beschränkt, der Schritt zu einer Systematisierung ist jedoch nicht einfach und wird selten gemacht oder auch nur versucht.

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Katalysatorscreenings geben jedoch erste Anhaltspunkte für die systematische Untersuchung. Nach der Feststellung, dass eine Dotierung sich im besten Falle gar nicht auf die katalytische Aktivität von Titandioxid auswirkt [9], liegt es beispielsweise nahe, die Eigenschaften des reinen Materials zu betrachten, die von den Dotierungen beeinflusst werden. Hierbei ist das Naheliegendste, zunächst die Bandstruktur des Halbleitermaterials zu betrachten. Durch die Dotierungen werden Energieniveaus in der Bandlücke geschaffen. Gerade dies ist häufig die beabsichtigte Wirkung, um andere Wellenlängenbereiche des Lichtes nutzbar zu machen, die Umsätze sinken jedoch in den meisten Fällen, so dass eine andere Strategie sinnvoller erscheint.



## 1 Einleitung und Zielsetzung oder „Warum eigentlich Titandioxid?“

---

Da es anscheinend nicht gelingt, das Material anderen Umständen (Wellenlängen, Temperaturen, Katalysatorgiften im Gas oder in der Flüssigkeit) anzupassen [10], ohne dabei die katalytische Aktivität zu verringern, muss darüber nachgedacht werden, die Eigenschaften, die Titandioxid zu einem guten Photokatalysator machen, bei einem anderen Stoff zu suchen, welcher diesen anderen Umständen besser angepasst ist.

Zusätzlich lassen sich aus der Untersuchung eines Materials, welches Titandioxid in vielen insbesondere elektronischen Eigenschaften ähnelt, Hinweise gewinnen, wie der katalytische Kreis ablaufen könnte.

Als notwendige Bedingung für das neue Material gilt, dass es sich um einen Photohalbleiter handeln muss. Zusätzlich muss aus labortechnischen Gründen eine Lampe verfügbar sein, die Licht abstrahlt, dessen Energie der Bandlücke des Materials entspricht. Die weiteren Eigenschaften des Materials sollten so weit als möglich denen von Titandioxid entsprechen, um eine messbare photokatalytische Aktivität so wahrscheinlich wie möglich zu machen.

Aus diesen Gründen ist neben Strontiumtitanat besonders Zinndioxid interessant, welches die gleiche Atomstruktur wie Titandioxid besitzt.

Nachdem Zinndioxid in ersten Untersuchungen tatsächlich photokatalytische Aktivität zeigte, wurden die verschiedenen Einflussgrößen näher untersucht, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu Titandioxid festzustellen. Es stellte sich allerdings auch heraus, dass das gekaufte Material nur eine sehr geringe photokatalytische Aktivität aufwies, welche eine genauere Untersuchung unmöglich machte. Daher wurden die bereits mit Titandioxid gesammelten Erfahrungen genutzt und kugelmehlenes Material eingesetzt, welches eine höhere Aktivität zeigte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in dieser Arbeit zusammengefasst.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Um die Untersuchungsergebnisse besser verstehen zu können, ist es notwendig, über einiges Stoffwissen zu verfügen. Auch Kenntnisse der theoretischen Grundlagen und einiger Begriffsdefinitionen sind unerlässlich. In diesem Kapitel wird ein kurzer Abriss der nötigen Informationen und des heutigen Standes der Technik gegeben.

### 2.1. Photokatalyse – Definition und mögliche Mechanismen

Unter Photokatalyse wird im folgenden ein katalytischer Prozess verstanden, bei dem das Katalysatormaterial nicht thermisch sondern mit Hilfe von Licht aktiviert wird.

Wird der Katalysator angeregt, so muss dieser die Photonenenergie in irgendeiner Art aufnehmen. Dies ist speziell bei Photohalbleitern gegeben, da diese eine Bandlücke in der Größenordnung der Energie von sichtbarem Licht besitzen.

Häufig wird der Reaktionsmechanismus vereinfacht wie in Abbildung 1 dargestellt.

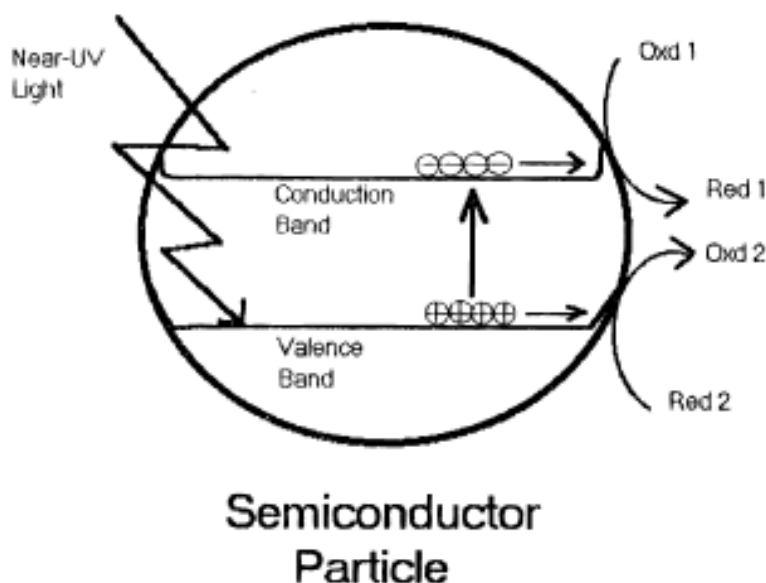


Abbildung 1: Häufig angewendetes Reaktionsschema für photokatalytische Reaktionen [11]

Das eingestrahelte Licht hebt ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband. Anschließend wirkt das Elektron reduzierend und das zurückbleibende Loch oxidierend. Es gibt jedoch auch die Ansicht, dass Elektron und Loch nicht unabhängig voneinander wandern und reagieren, sondern definierte und lokalisierte Elektron-Loch-Paare bilden [12]. Diese reaktiven Spezies werden auch als Excitonen bezeichnet.

Der genaue Mechanismus photokatalytischer Reaktionen ist noch ungeklärt, obwohl sich in letzter Zeit zunehmend mehr Forscher mit diesem Thema beschäftigen und sich nicht mit einer phänomenologischen Beschreibung zufrieden geben.

Als mögliche Mechanismen werden immer wieder die auch in der thermischen Katalyse zur Anwendung kommenden gehandelt. Dies ist neben dem ELEY-RIDEAL-Mechanismus (ER) und dem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus (LH) auch der Mechanismus nach MARS und VAN KREVELEN (MvK).

Der **ELEY-RIDEAL-Mechanismus** geht davon aus, dass bei einer bimolekularen Reaktion nur eines der beiden Edukte (A) am Katalysator adsorbiert wird. Dieses reagiert dann mit dem anderen Edukt (B) aus der Gasphase [13]. Dabei wird der Bedeckungsgrad des Katalysators mit der LANGMUIR-Isotherme beschrieben. Nimmt man eine Reaktion



an, so ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu:

$$r = k \cdot \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \cdot p_B \tag{2}$$

Dabei steht  $k$  für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und  $b_A$  für die Sorptionskonstante von A, welche als Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption von A definiert ist.

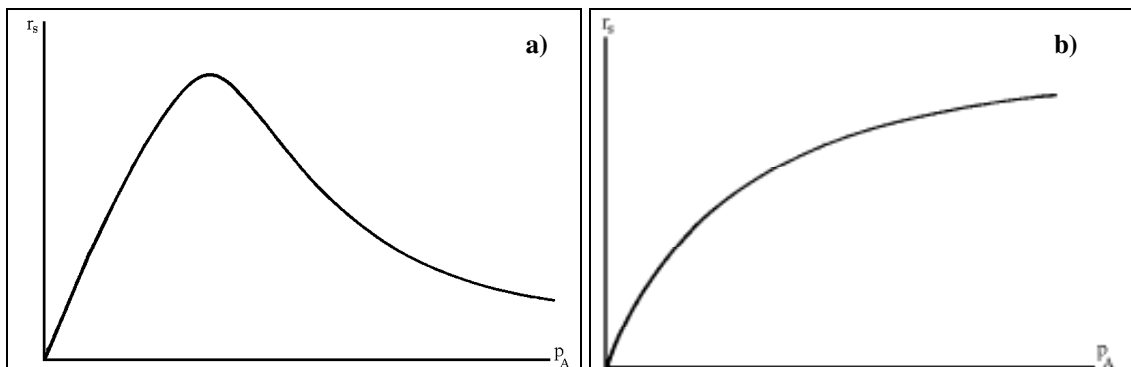
Beim **LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus** hingegen werden beide Edukte adsorbiert und reagiert dann miteinander [13].

Die Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktion (1) lautet somit in diesem Falle:

$$r = k \cdot \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \quad (3)$$

$b_B$  ist hierbei entsprechend die Sorptionskonstante von B.

Zur Unterscheidung der beiden Mechanismen im Versuch wird die Konzentration eines Eduktes (B) konstant gehalten und die Konzentration des anderen Eduktes (A) variiert. Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentration von A auf, so erhält man die in Abbildung 2 skizzierten Kurvenverläufe.



**Abbildung 2:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Eduktkonzentration  
 a) nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus  
 b) nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [14]

Die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem LH-Mechanismus nimmt ab, wenn der Partialdruck einer Komponente zu stark ansteigt, da dann die andere um die Adsorptionsplätze konkurrierende Komponente nicht mehr in ausreichendem Maße adsorbiert werden kann. Bei einer Reaktion nach dem ER-Mechanismus hingegen folgt der Verlauf der Kurve der LANGMUIR-Isotherme, da die andere Komponente nicht adsorbiert wird und somit nicht um die Adsorptionsplätze konkurriert.

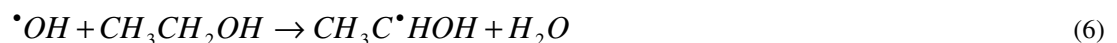
Für die Oxidation von  $\text{SO}_2$  an  $\text{V}_2\text{O}_5$  entwickelten **MARS und VAN KREVELEN** einen **Mechanismus**, der den Gittersauerstoff mit in die Reaktion einbezieht [15]. Das Besondere dieses Mechanismus ist, dass das Produkt ein Atom oder eine Atomgruppe aus dem als Katalysator dienenden Feststoff enthält. Um den katalytischen Kreis zu schließen wird dann das Gitter wiederhergestellt, also z. B. Sauerstoff wieder ins Gitter eingebaut.

Der MvK-Mechanismus findet für viele thermische Reaktionen insbesondere auch für oxidischen Oxidationskatalysatoren, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, Anwendung [16].

Für die Photokatalyse werden alle diese Mechanismen diskutiert [17-18], aber es gibt auch einige Ansätze eigene Mechanismen zu entwickeln [19].

Doch der genaue Ablauf der Reaktion selbst an dem am häufigsten verwendeten Photokatalysator Titandioxid ist noch nicht geklärt. Nicht einmal über die aktive Sauerstoffspezies bei einer Oxidation herrscht Einigkeit. Als mögliche Spezies werden OH-Radikale,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_3^-$  gehandelt.

Es gibt die Möglichkeit, den Mechanismus, der für die wässrige Phase immer wieder beschrieben wird, auch in der Gasphase anzuwenden. Die Reaktion läuft dabei radikalisch über OH-Radikale als aktive Sauerstoffspezies ab. Bei der Bildung wechselwirken die durch die Belichtung entstandenen Elektronenlöcher mit Wasser.



Gleichungen (6) und (7) beschreiben dann die weitere Reaktion am Beispiel von Ethanol [20-21].

Eine ebenfalls häufig erwähnte Spezies ist  $O_2^-$ , welches ebenfalls ein Radikal ist und nach einem ähnlichen Mechanismus wie das OH-Radikal reagiert [21-22].

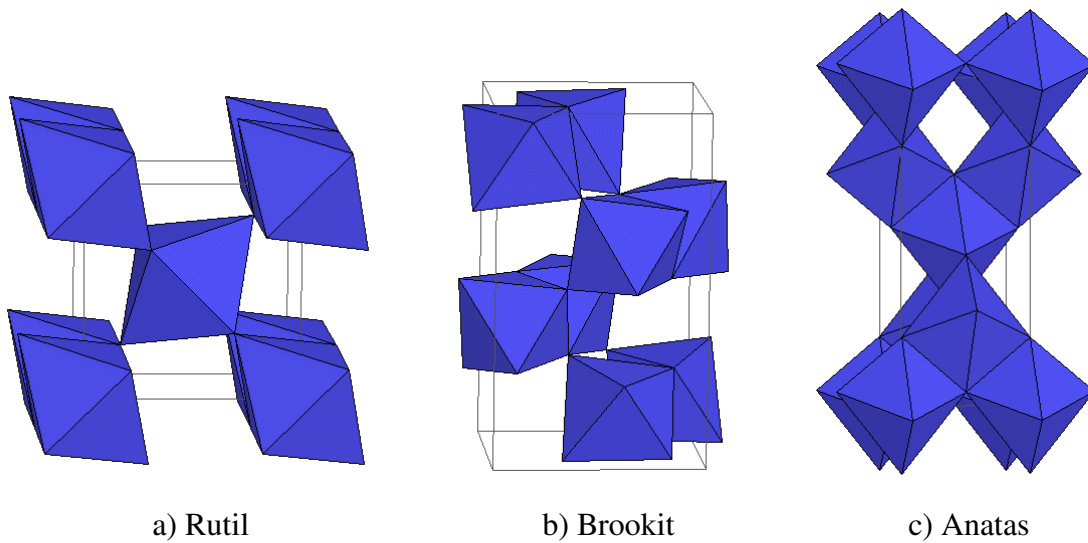
Aus Isotopenaustauschexperimenten bestimmte TANAKA 1974  $O_3^-$  als wichtige Spezies in der photokatalytischen Oxidation über Titandioxid, welches aus molekularem Sauerstoff und  $O^-$  gebildet wird [23]. HENRICH et. al. beschrieben 1977 die Adsorption von Sauerstoff an Titandioxid und Strontiumtitanat [24-25]. Dabei beobachteten sie zwei verschiedene Spezies  $O^-$  und  $O_2^-$  in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, was von HERMANN et. al. 1982 für oxidische Oberflächen bestätigt wurde [26]. Über Isotopenaustauschreaktionen ist zudem nachgewiesen, dass unter UV-Bestrahlung ein Austausch zwischen gasförmigem Sauerstoff und Gittersauerstoff stattfindet [27-28].

Die Existenz all dieser Spezies an der Oberfläche ist allgemein akzeptiert (siehe z. B. [11,29-30]), es ist jedoch noch nicht nachgewiesen, welche Spezies die entscheidende für die Reaktion ist.

Um jedoch den Mechanismus der Reaktion an einer Katalysatoroberfläche genauer analysieren zu können, sind detaillierte Kenntnisse des Katalysators und insbesondere seiner Oberfläche nötig.

### 2.2. *Titandioxid*

Titandioxid existiert in drei **Modifikationen**: Anatas, Rutil und Brookit, wovon jedoch nur die ersten beiden kommerziell genutzt werden. In allen drei Modifikationen ist das  $Ti^{4+}$ -Ion oktaedrisch koordiniert, während der Sauerstoff trigonal koordiniert vorliegt. Die drei Modifikationen unterscheiden sich in der Verknüpfung der Oktaeder. Während in der Anatas-Modifikation die Sauerstoff-Oktaeder jeweils an vier Kanten verknüpft sind, findet im Brookit die Verknüpfung nur über drei Kanten statt. Im Rutil erfolgt die Verknüpfung lediglich über zwei Kanten [31].



**Abbildung 3:** Raumstrukturen der drei wichtigsten  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen  
a) Rutil, b) Brookit, c) Anatas [32]

Beim Erhitzen wandeln sich Anatas und Brookit in Rutil um, welches bei  $1855\text{ }^\circ\text{C}$  schmilzt. Zudem wird beim Erhitzen oder unter reduzierenden Bedingungen reversibel Sauerstoff aus dem Gitter abgegeben, so dass unter realen Bedingungen immer ein leicht unterstöchiometrisches Material  $\text{TiO}_{2-x}$  (mit  $x \leq 0,05$ ) vorliegt. Dabei existieren sowohl Sauerstoffleerstellen als auch Titan auf Zwischengitterplätzen [33-34]. HENRICH et. al. beschreiben die Bildung von  $\text{Ti}^{3+}$ -Paaren an der Oberfläche, welche bei weiterem Sauerstoffverlust zu einer Phasenumwandlung führen [35].

In den Bereichen  $\text{TiO}_{1,94} - \text{TiO}_{1,97}$  und  $\text{TiO}_{1,75} - \text{TiO}_{1,90}$  existieren zudem eine Reihe von sogenannten Scherstrukturen oder MAGNÉLI-Phasen mit komplizierter Verknüpfung der Oktaeder [36]. Diese Scherstrukturen können vom Rutilgitter abgeleitet werden, in dem geordnete Sauerstoffleerstellen vorliegen. Sie weisen sogenannte crystallographic shear planes (CSP) auf [33,37]. Dabei handelt es sich um Gitterebenen von Sauerstoffleerstellen. Aufgrund der delokalisierten Elektronen in den Scherebenen sind diese Strukturen elektrisch leitend.

Aufgrund der hohen Brechungsindizes (Rutil: 2,8, Anatas: 2,55 [38]) finden sowohl Rutil als auch Anatas hauptsächlich als Weißpigment **Verwendung**. Aufgrund seiner positiven Eigenschaften, zu denen vor allem die toxikologische Unbedenklichkeit und die physikalische und chemische Beständigkeit gehören, ist Titandioxid auch in anderen

Bereichen gefragt. Neben dem Einsatz in Kosmetika und als Lebensmittelzusatz ist dies vor allem der Bereich der heterogenen Katalyse. Hier dient Titandioxid häufig als Katalysatorträger, aber vor allem in der Photokatalyse auch selbst als Katalysator.

Sowohl Anatas als auch Rutil werden großtechnisch hergestellt. Die **Herstellung** erfolgt durch das Sulfat- das Chloridverfahren [31]. Außerdem wird Titandioxid für spezielle Anwendungen durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellt [39]. Diese Art der Darstellung eignet sich besonders zur Herstellung von katalytisch aktiven oder superhydrophilen Schichten [40].

Als Ausgangsmaterial für Sulfat- und Chloridverfahren dient meist Ilmenit oder Titandioxid-Schlacke. Beim Sulfat-Verfahren wird das Rohmaterial mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Um Verunreinigungen durch dreiwertiges Eisen zu entfernen, wird hierbei Eisen-Schrott zugegeben. Das entstehende zweiwertige Eisen wird anschließend als Grünsalz ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) abgetrennt. Durch thermische Hydrolyse gewinnt man bei ca. 100 °C Titandioxidhydrat, welches anschließend calciniert wird. Ob Anatas oder Rutil entsteht, wird entscheidend von den zugesetzten Kristallisationskeimen und der Temperatur beeinflusst.

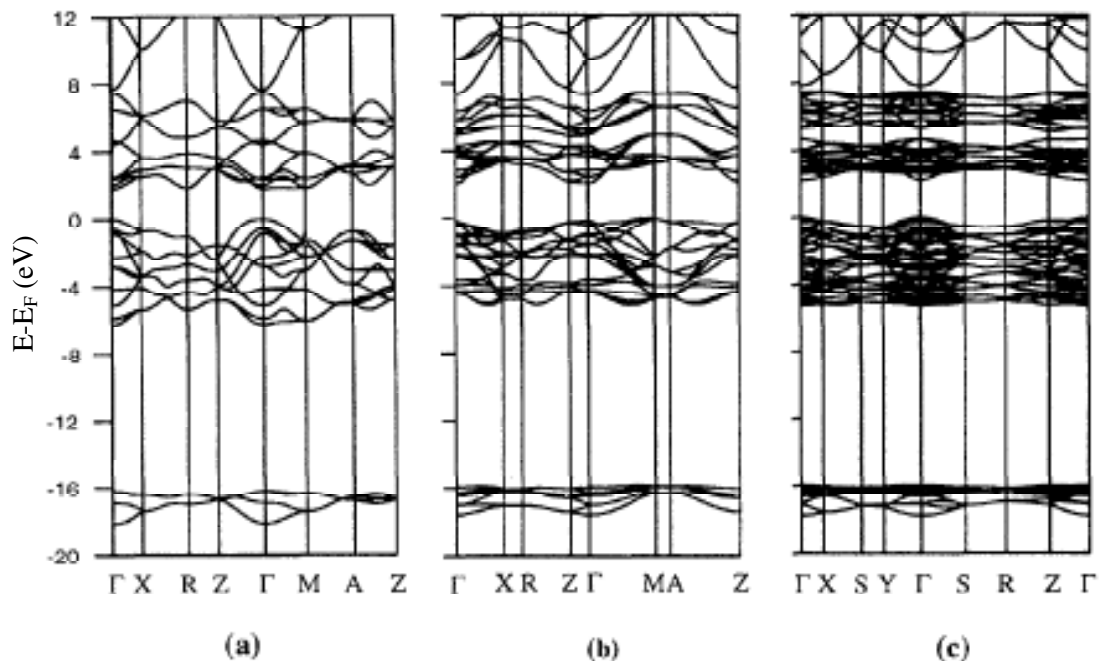
Beim Chloridverfahren wird mit Koks und Chlor zunächst Titan-tetrachlorid gewonnen, welches nach der Reinigung mit Sauerstoff zu Titandioxid verbrannt wird. Dabei wird das verwendete Chlorgas wiedergewonnen und kann erneut zur Chlorierung eingesetzt werden.

Für die Synthese mittels Sol-Gel-Technik wird ein Alkoholat des Titans verwendet, welches hydrolysiert wird [41].

Häufig wird berichtet, dass Anatas eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität aufweist als Rutil [42], es gibt jedoch auch Hinweise dafür, dass die Aktivität beider Modifikationen annähernd übereinstimmt, soweit die BET-Oberflächen identisch sind [43]. Unstrittig ist, dass Rutil eine photokatalytische Aktivität aufweist, weshalb im folgenden die Eigenschaften beider Modifikationen betrachtet werden.



Zu den wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid für die Photokatalyse gehört die Bandstruktur. Bei Anatas und Rutil handelt es sich um Photohalbleiter mit einer Bandlücke von 3,2 eV (Anatas) bzw. 3,0 eV (Rutil) [44]. Die Bandstrukturen der Modifikationen sind in Abbildung 4 dargestellt. Dabei ist jeweils die Energiedifferenz zur Fermienergie angegeben.  $\Gamma$ , X, R, Z, M, A, S und Y bezeichnen bestimmte Punkte der BRILLOUIN-Zone.



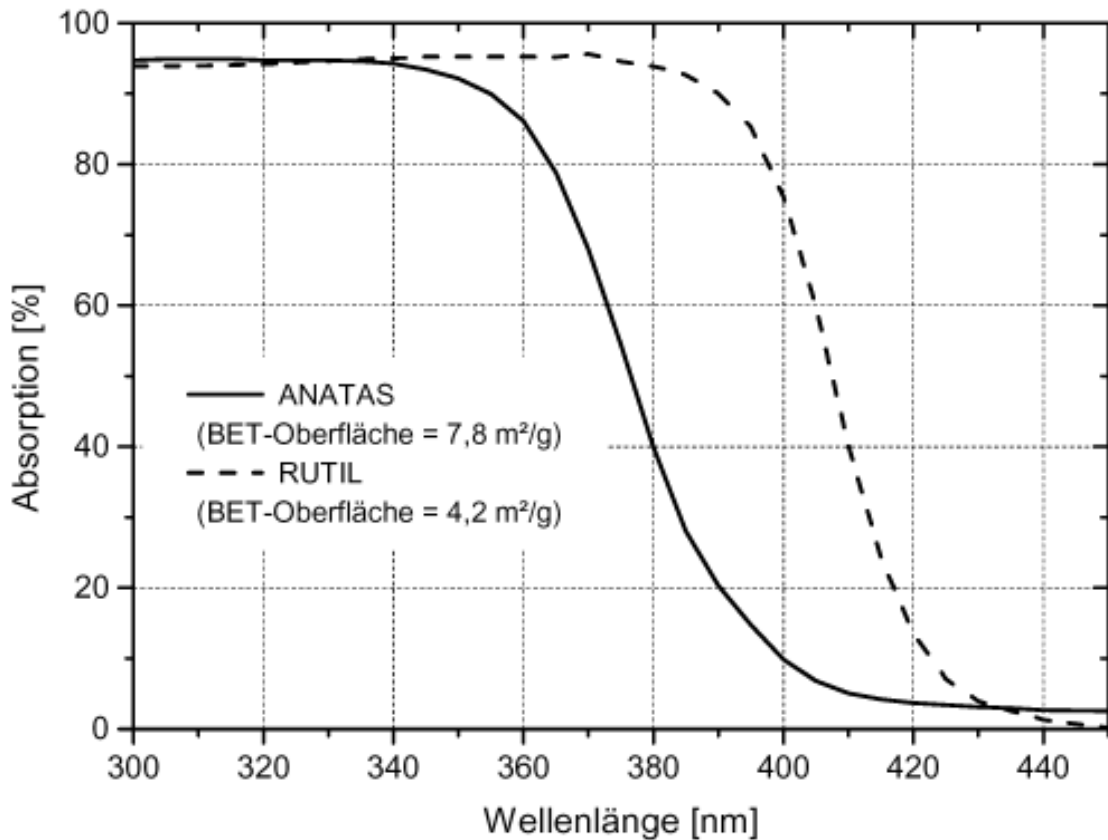
**Abbildung 4:** Bandstruktur von a) Rutil, b) Anatas und c) Brookit [45]

Bestimmt man die Lichtabsorption in Abhängigkeit von der eingestrahnten Energie, so erwartet man für einen idealen Kristall keinerlei Adsorption, wenn die Energie geringer ist als der Abstand von Valenz- und Leitungsband und eine vollständige Adsorption bei höheren Energien.

Aus dem Wert für die Energie der Bandlücke ergibt sich durch

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

die Grenzwellenlänge der Adsorption. Die Absorptionsspektren Rutil und Anatas sind in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Lichtabsorptionsspektren von Anatas und Rutil [46]

Bereits 1975 fanden MAVROIDES et. al. bei der Untersuchung einer Photoelektrolysezelle ein Maximum der „external quantum efficiency“ in Abhängigkeit von der Photonenenergie bei knapp 4 eV [47]. Die „external quantum efficiency“ ist dabei definiert als Quotient aus den im äußeren Kreis fließenden Elektronen und der Zahl der auf die Zelle treffenden Photonen.

HAEGER definiert als Quantenausbeute den Quotienten aus Reaktionsgeschwindigkeit und Photonenabsorptionsgeschwindigkeit. Er beobachtet für die Photokatalyse ein Maximum der Quantenausbeute bei 351,5 nm unter Berücksichtigung des eingestrahlt Lichtes. Bezogen auf das absorbierte Licht ergibt sich ein deutliches Maximum bei

398,6 nm an der Bandkante, d. h. bei der Energie, die der Bandlücke des Materials entspricht [48].

Bei der Untersuchung der Photoleitfähigkeit des Materials findet AMADE ebenfalls ein Maximum an der Bandkante [49-50].

Auch in der Abhängigkeit der Quantenausbeute und der Photoleitfähigkeit von der Temperatur beobachten beide ein Maximum. Die Temperatur bei der das Maximum auftritt ist dabei abhängig von der Sauerstoffkonzentration [51].

Die Wechselwirkung von Titandioxid mit Sauerstoff wurde bereits in Kapitel 2.1 ausführlich behandelt. Über die Adsorption weiterer Moleküle liegen umfangreiche Untersuchungen und Berechnungen vor. Der Schwerpunkt vieler Arbeiten liegt auf der Adsorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser (z. B. [52]).

Dies liegt zum einen daran, dass die 1972 von FUJISHIMA und HONDA beobachtete Wasserspaltung an Titandioxid [53], der erste Bericht über eine photokatalytische Reaktion war. Zum anderen sind diese Moleküle relativ leicht zu berechnen. Die Berechnung der Adsorption längererkettiger Kohlenwasserstoff ist (noch) zu aufwendig.

Es existieren allerdings einige Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Titandioxidoberflächen. HENDERSON et. al. beobachten bei der Co-Adsorption von Methanol und Sauerstoff an Titandioxid eine Spaltung der C-H- oder der O-H-Bindung, welche bei einer Adsorption von Methanol ohne Sauerstoff nicht beobachtet wurde [54]. HENDERSON vermutet deshalb, dass die durch Bestrahlung entstandenen Sauerstofffehlstellen in der Photokatalyse die thermischen Oxidationsprozesse, die während der Photokatalyse auftreten, beeinflussen.

PILKENTON et. al. wiesen 2002 mittels Feststoff-NMR nach, dass die Photooxidation von Ethanol über eine an Titan gebundene Ethoxid-Spezies läuft [55].

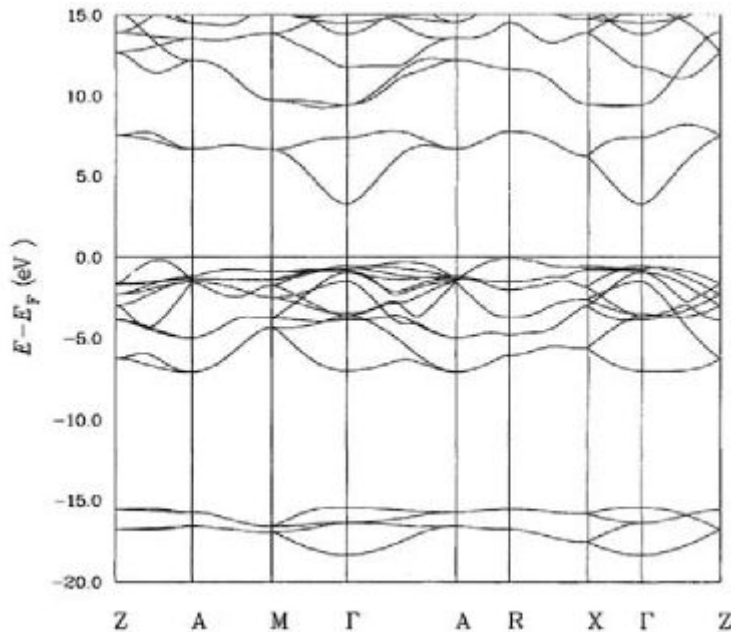
### 2.3. Zinndioxid

Obwohl Zinndioxid auch in einer rhombischen und einer hexagonalen Modifikation existiert, hat die einzige natürlich auftretende Modifikation, der Zinnstein, Rutil-Struktur. Dies ist auch die einzige Modifikation, die technische Bedeutung besitzt.

Neben Zinn(IV)-Oxid existiert auch ein Zinn(II)-Oxid und diverse gemischtvalente Oxide, von denen  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  das bekannteste ist. Im Gegensatz zu den Titanoxiden sind Oxide, die dreiwertige Metallionen enthalten, bei Zinn unter den meisten Bedingungen nicht existent. Lediglich CHE et. al. beschreiben  $\text{Sn}^{3+}$ -Ionen auf Zwischengitterplätzen [56]. Auch Zinndioxid tritt wie Titandioxid bei erhöhten Temperaturen natürlicherweise unstöchiometrisch auf. Der Verlust von Sauerstoff dokumentiert sich vornehmlich in Sauerstofffehlstellen [33]. Die Elektroneutralität wird durch das Auftreten von  $\text{Sn}^{2+}$  gewahrt [57]. Die Standardbildungsenthalpie einer Sauerstoffleerstelle bestimmen SCHIERBAUM et. al. zu  $\Delta H^0 = 2,17 \text{ eV}$  [58].

Obwohl einige Untersuchungen keine Scherstrukturen in Zinndioxid fanden, wiesen ZHENG et. al. crystallographic shear planes in dünnen Zinndioxidfilmen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie nach [59]. RICKERBY bestätigte dies 1998 [60].

Zinndioxid ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,6 eV. Die Bandstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Lichtadsorption des in dieser Arbeit verwendeten Materials ist in Kapitel 3 zu sehen.



**Abbildung 6:** Bandstruktur von Zinndioxid [61]

Verwendung findet Zinndioxid großtechnisch vor allem als Trübungsmittel in Gläsern. In der Katalyse wird Zinndioxid meist nur in Mischkatalysatoren z. B. mit Vanadiumoxid zur Oxidation aromatischer Verbindungen oder mit Antimonoxid zur selektiven Oxidation verwendet [61-62]. Eine weitere wichtige Anwendung von Zinndioxid ist die Gassensorik [63].

Aufgrund seiner Verwendung als Material für Gassensoren ist Zinndioxid und speziell seine Oberfläche das Thema einer Reihe von Veröffentlichungen. Eine sehr ausführliche Zusammenfassung gaben BATZILL und DIEBOLD 2005 [64].

Bei der Sauerstoffadsorption an Zinndioxid wird ein Mechanismus beschrieben, der von molekular adsorbiertem  $O_{2(ad)}$  über  $O_{2^-(ad)}$ ,  $O^-(ad)$  und  $O^{2-(ad)}$  bis hin zum Einbau ins Gitter als  $O^{2-(Gitter)}$  führt [65]. Bei einer Temperatur von 423 K wird eine Veränderung der Sauerstoffadsorption beobachtet. Während unterhalb dieser Temperatur Sauerstoff hauptsächlich als  $O_2^-$  adsorbiert wird, finden sich bei höheren Temperaturen sowohl  $O_2^-$ - als auch  $O^-$ -Spezies [66]. KIM et. al. beschreiben  $O^{2-}$  als vorherrschende Spezies unterhalb von 448 K, während bei Temperaturen über 498 K  $O^-$  gebildet wird [67]. Auch für Zinndioxid zeigten Isotopenaustauschexperimente wie für Titandioxid, dass

Sauerstoff aus der Atmosphäre und Gittersauerstoff miteinander im Gleichgewicht stehen. Dabei stellten COURBON und PICHAT fest, dass die Reihenfolge der Oxide bzgl. der Aktivität der Oberfläche für den photoinduzierten Isotopenaustausch die gleiche ist wie für die Photooxidation von Isobutan [68].

Eine Adsorption von Kohlendioxid findet praktisch nicht statt [64].

Wenn Methanol an Zinndioxid adsorbiert wird, werden bei anschließenden TPD (thermal programmed desorption) Untersuchungen auch Formaldehyd und Wasser desorbiert [64,69]. Interessant ist hierbei, dass in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ein Maximum der Formaldehydproduktion festgestellt wurde. Eine leichte Reduktion der Oberfläche führte zu einem starken Anstieg der Formaldehydproduktion, eine weitere Reduktion der Oberfläche führte zu einer Abnahme der Umsetzung. Ein solches Maximum der Dissoziation wurde ebenfalls für Ameisensäure beobachtet [70].

Als Photokatalysator hingegen ist Zinndioxid bisher nur selten eingesetzt worden. Es gibt jedoch einige Untersuchungen zur Photokatalyse an gemischten  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ -Katalysatoren [71-73] oder an  $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$ -Zweischicht-Katalysatoren [74-75]. Für die Zweischicht-Katalysatoren wird zwischen dem Glassubstrat und der Titandioxidschicht eine dünne Zinndioxidschicht aufgebracht. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten liegen deutlich über denen für reine Titandioxidschichten, was auf eine effektive Trennung von Elektronen und Löchern zurückgeführt wird, so dass eine Rekombination verhindert wird.

CAO et. al. berichten von einem Zinndioxidpulver mit einer Kristallgröße von 5 nm, welches eine dreimal so hohe Photoaktivität in der Oxidation von 1-Buten zeigt wie der am häufigsten verwendete Titandioxidphotokatalysator Degussa P25 (Degussa AG, Hanau) [76]. CAO schreibt diese hohe Aktivität Quanteneffekten zu, da ein anders hergestelltes Zinndioxidmaterial mit einer Kristallitgröße von 22 nm keinerlei photokatalytische Aktivität zeigte. CAO bezeichnet die Oberflächen-Hydroxylgruppen als die aktiven Zentren der Reaktion, sowohl an Titandioxid als auch an Zinndioxid. Zudem findet er, dass die Kinetik nach dem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus

abläuft. Versuche von WILCOXON hingegen zeigen, dass Oberflächen-Hydroxylgruppen nicht die entscheidende Rolle bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen spielen [77].

Die Oberflächenstruktur von Zinndioxid hängt empfindlich von der Vorbehandlung des Kristalls ab. Das Erhitzen auf verschiedene Temperaturen in Sauerstoffatmosphäre führt zu einer unterschiedlichen Zahl von Defekten an der Oberfläche und zu unterschiedlichen Rekonstruktionen der Oberfläche. Die Oberfläche ändert sich in Abhängigkeit von der Vorbereitung dramatisch [78].

Eine weitere Parallele zwischen Titandioxid und Zinndioxid findet sich in der Photoleitfähigkeit des Materials. Bei der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes tritt ein Maximum auf. Das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von 370 nm, welche der Energie der Bandlücke entspricht [79]. Diese Beobachtung wird von Messias et. al. bestätigt [80].

Tabelle 1 fasst abschließend einige wichtige Kenngrößen von Titandioxid und Zinndioxid zusammen.

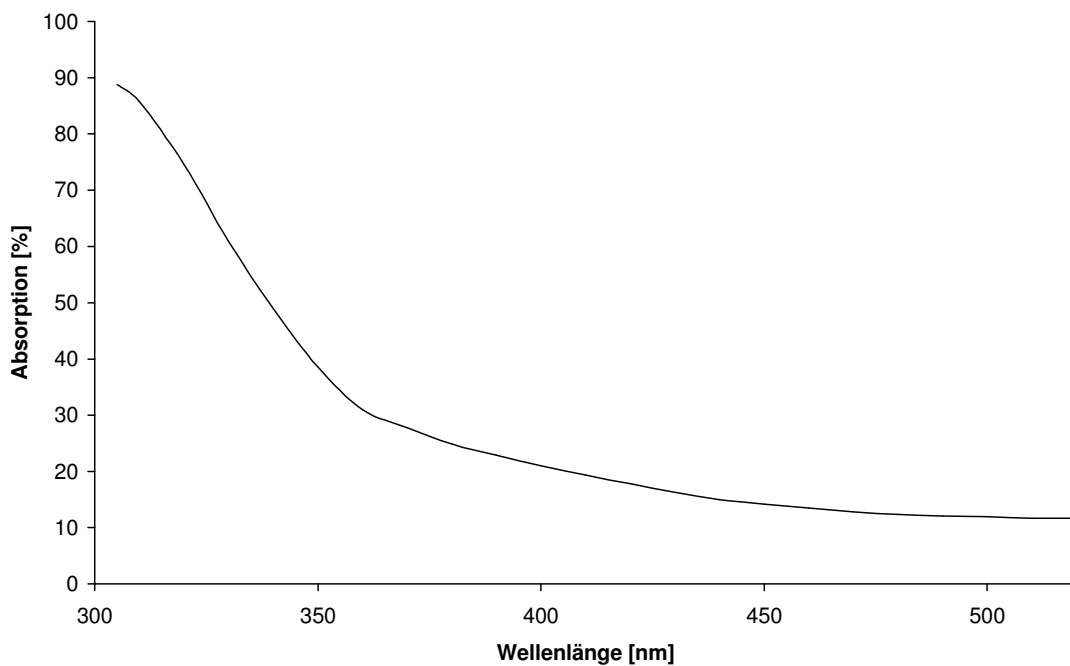
Tabelle 1: Daten zu Titandioxid und Zinndioxid im Überblick [81-85]

	<b>Titandioxid</b>		<b>Zinndioxid</b>
<b>Struktur</b>	Rutil	Anatas	Rutil
<b>Bandlücke</b>	3,05 eV	3,2 /3,1 eV	3,5 eV anisotrop 3,8 eV
<b>Gitterkonstanten</b>	a = 4,59366 c = 2,95868 Å x = 0,3043	a = 3,7842 c = 9,5146 Å x = 0,2081	a = 4,737 Å c = 3,185 Å
<b>Ionenradien</b>	Ti <sup>4+</sup> : 0,6 Å O <sup>2-</sup> : 1,3 Å		Sn <sup>4+</sup> : 0,71 Å O <sup>2-</sup> : 1,40 Å
<b>Dichte</b>	4,25 g/cm <sup>3</sup>	3,89 g/cm <sup>3</sup>	ca. 7 bis 7,2 g/cm <sup>3</sup>
<b>Orbitale im Leitungsband</b>	Ti (3d)	Ti (3d)	Sn (5s) Sn (5s-5p)
<b>Orbitale im Valenzband</b>	O (2p)	O (2p)	O (2p)

### 3. Material und Methoden

Als Katalysatormaterial wurde Zinn(IV)oxid (99,9 %, metals basis) von Alfa Aesar (Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe) verwendet. Die Kristallitgröße wurde vom Hersteller mit  $< 0,01$  nm angegeben.

Die Lichtabsorption des Materials wurde mit einem DMC25 der Firma Carl Zeiss (Jena) gemessen und ist in Abbildung 7 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass es sich um gestörtes Material handelt, da der Anstieg der Lichtabsorption an der Bandkante relativ flach verläuft.



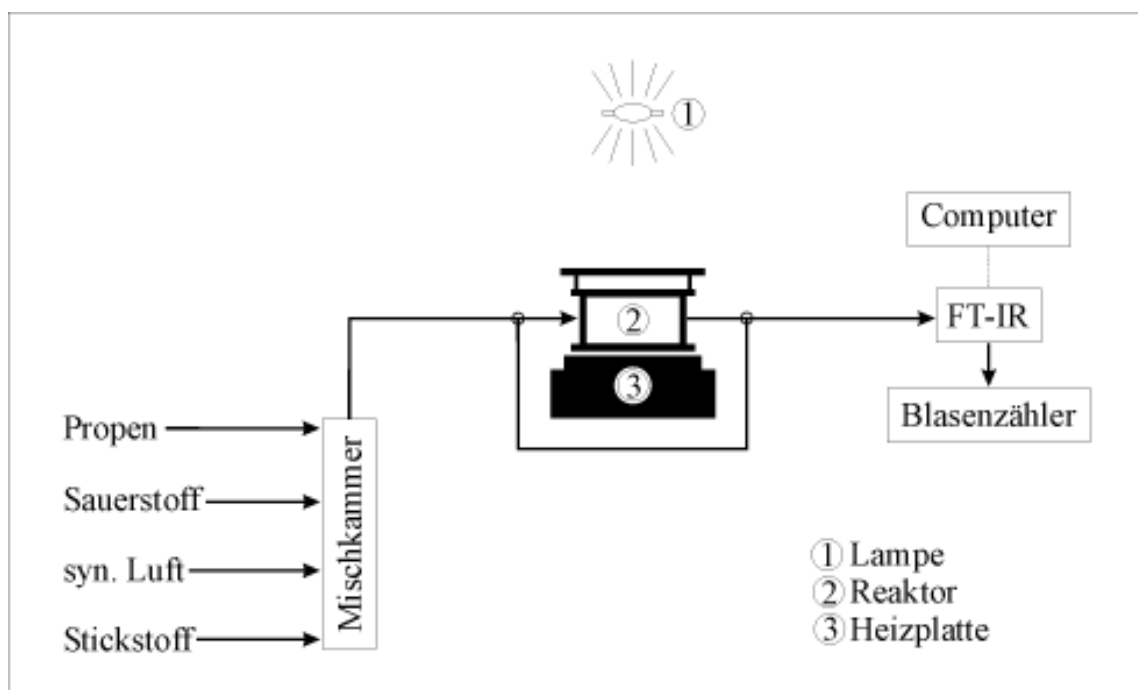
**Abbildung 7:** Lichtabsorption des verwendeten Katalysatormaterials in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge

Wie bereits erläutert wurden gemahlene Katalysatorproben eingesetzt, da das gekaufte Material nur geringe photokatalytische Aktivität zeigte. Die Proben wurden in einer Kugelmühle vom Typ Spex 8000 (Spex CertiPrep, Metuchen, NY, USA) im Rahmen



einer Forschungs Kooperation von R. AMADE\* hergestellt wurden. Sowohl Mahlbecher als auch Mahlkugel bestanden bei dieser Mühle aus Korund. Es wurden Mahldauern von 15, 30, 60, 120, 240 und 960 Minuten gewählt.

Die katalytische Aktivität des Zinndioxids wurde unter Verwendung des nachfolgend skizzierten Messplatzes anhand der Beispielreaktion der Totaloxidation von Propen mit Sauerstoff untersucht.



**Abbildung 8:** Skizze des verwendeten Messplatzes

Es fanden die folgenden Gase der Firma Linde AG (Leuna) Verwendung:

technischer Sauerstoff

technischer Stickstoff (Inertgas)

synthetische Luft (20 Vol.-% Sauerstoff, Rest Stickstoff,  $C_nH_m \leq 0,1$  ppm)

Propen (3000 ppm in Stickstoff)

---

\* Institut für Physikalische und Elektrochemie, Universität Hannover

Die Gase wurden mit Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst (Reinach, Schweiz) dosiert und über eine Mischkammer in den Reaktor geleitet. Der Gesamtvolumenstrom, der sich aus den Einzelvolumenströmen der verschiedenen Gase zusammensetzte, wurde zusätzlich mittels eines Blasen Zählers kontrolliert.

Für sämtliche Schlauchverbindungen wurden Teflonschläuche verwendet.

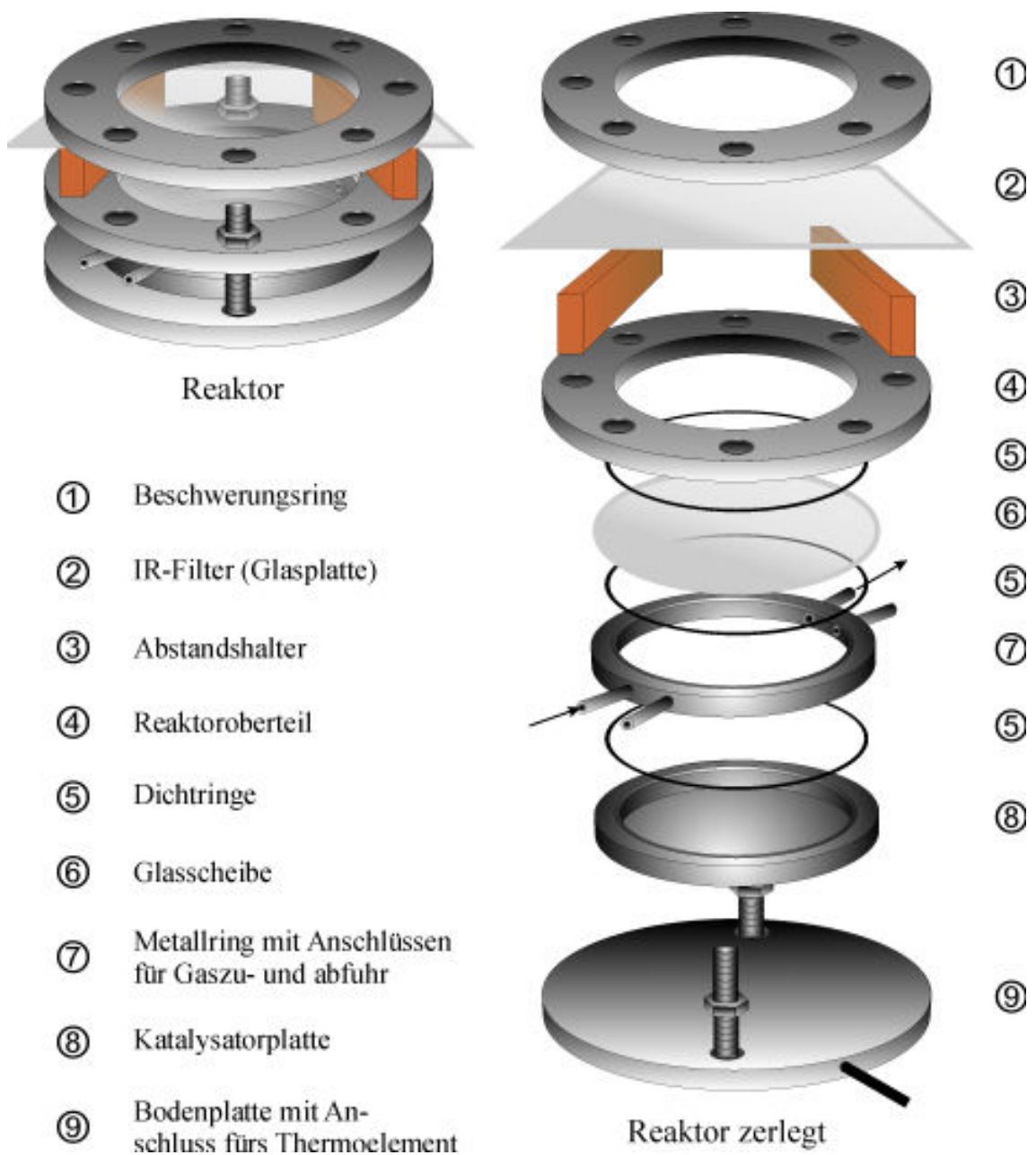


Abbildung 9: Schemazeichnung des verwendeten Reaktors und seiner Einzelteile

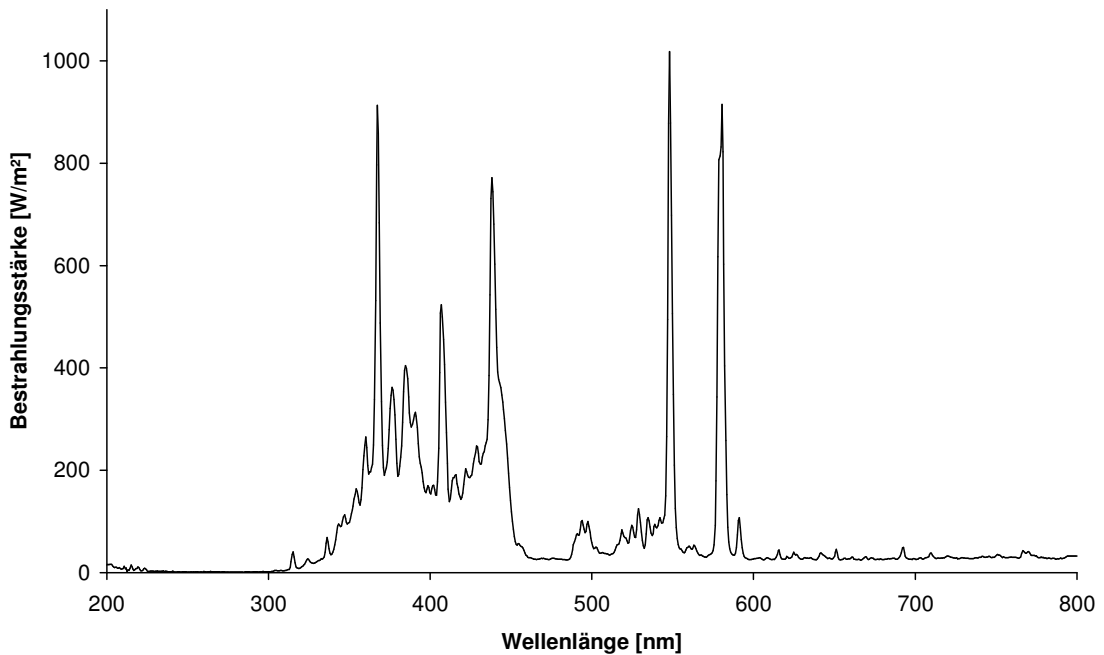
Die Experimente wurden in dem in Abbildung 9 skizzierten Reaktor durchgeführt. Die belichtete Fläche beträgt  $54,76 \text{ cm}^2$ , das Gasvolumen des Reaktors  $19 \text{ cm}^3$ .

Auf eine Umwälzung des Gases im Reaktor wurde verzichtet, um mögliche Undichtigkeiten, die sich durch den Betrieb einer Umwälzpumpe ergeben, zu vermeiden. Die dafür vorgesehenen Anschlüsse wurden mit einem Teflonschlauch kurzgeschlossen. Aufgrund der sehr geringen Umsätze und der geringen Gefäßdimensionen kann der Reaktor trotzdem als idealer Durchflussrührkesselreaktor (CSTR) betrachtet werden.

Die Katalysatorplatte (s. u.) und eine Quarzglasscheibe schlossen den Reaktionsraum ab. Der Reaktor wurde durch eine handelsübliche Heizplatte der Firma Omnilab GmbH & Co. KG (Bremen) auf die der Reaktor gestellt wurde, geheizt. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte durch ein im Reaktorboden angebrachtes Thermoelement. Die Temperatur im Reaktorboden lag im untersuchten Temperaturbereich etwa 50 K unter der eingestellten Temperatur. Bei den angegebenen Temperaturen handelt es sich um Mittelwerte, da die Temperatur bedingt durch das An- und Abschalten des Heizelements der Heizplatte geringfügig schwankte (Näheres hierzu in Kapitel 4.3).

Für die Photokatalyse erfolgte die Belichtung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe HPA 1000/20 der Philips GmbH (Hamburg) deren Abstand zum Reaktor variiert werden konnte, um verschiedene Bestrahlungsstärken einzustellen. Um thermische Einflüsse der Lampe zu unterbinden, wurde zwischen Lampe und Reaktor eine Glasscheibe gebracht, welche als IR-Filter diente und während der Reaktion mit Druckluft gekühlt wurde.

Zur Charakterisierung der eingesetzten Lampe wurde ein Photometer der Firma Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH (Ettlingen) verwendet. Der untere Teil des Reaktors wurde für die Lichtmessung abgebaut, so dass die Ulbricht-Kugel, welche als Strahlungskollektor diente, direkt an die Stelle gebracht werden konnte, wo sich sonst die Katalysatorplatte befand. Zwischen Messgerät und Lampe verblieb die Quarzglasscheibe, die den Reaktor nach oben hin abschloss und der IR-Filter (siehe Abbildung 9). Die Messwerte wurden in einem Bereich von 200 bis 800 nm in Abständen von 0,6 nm aufgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10:** Spektrum der verwendeten Lampe HPA 1000/20 von Philips

Als Maß für die eingestrahelte Bestrahlungsstärke wurde das Spektrum im Bereich von 300 bis 400 nm integriert. Dieser Bereich wurde gewählt, da die verwendete Lampe bei kürzeren Wellenlängen als 300 nm kaum noch Licht emittierte und Zinndioxid längere Wellenlängen als 400 nm kaum noch absorbiert.

Die Analyse des Reaktionsgases erfolgte mit einem FT-IR-Gerät IFS-28 der Firma Bruker (Ettlingen) welches so kalibriert worden war, dass es Absolutwerte für den Gehalt an Propen, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ausgab. Als Nullpunkt für die Messungen wurde das Signal von reinem Stickstoff festgelegt.

Das FT-IR-Gerät führte 140 Einzelmessungen pro Minute durch. Um das Rauschen der Messwerte zu minimieren und die Datenmenge nicht unnötig groß werden zu lassen, wurden die Werte bereits vom Messgerät über 10 oder 30 Minuten gemittelt. Das Zeitintervall wurde danach festgelegt, ob schnellere oder langsamere Konzentrationsänderungen zu erwarten waren.

Der zur Kühlung des Detektors nötige flüssige Stickstoff musste, wie die Erfahrung aus vorangegangenen Versuchen gezeigt hatte, etwa alle 6 Stunden nachgefüllt werden. Durch das zur Datenaufzeichnung verwendete Computerprogramm (Opus für OS/2, Version 2.0) konnte die Messwertaufnahme für diesen Zeitraum automatisiert werden.

Zur Herstellung der im Reaktor eingesetzten Katalysatorplatten wurden Edelstahlplatten mit Zinndioxid beschichtet. Pro Platte wurden 400 mg Katalysatorpulver verwendet. Diese Menge hatte sich in Vorversuchen als günstig erwiesen, da dies die geringste Menge war, mit der eine gleichmäßig deckende Schicht erzeugt werden konnte. Da immer nur maximal 2 g Zinndioxid in einem Mahlgang eingesetzt werden konnten, war es wichtig, möglichst materialsparend zu arbeiten. Das Pulver wurde zur besseren Dispergierung mit 1-2 ml destilliertem Wasser für 1-2 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit etwas weiterem destilliertem Wasser in die Vertiefung einer Platte aus Edelstahl gegossen. Im Anschluss wurde die so hergestellte Katalysatorplatte auf einer Heizplatte bei circa 50 °C an der Luft getrocknet. Die Fläche, auf der sich das Zinndioxid befand, hatte einen Durchmesser von 8,35 cm.

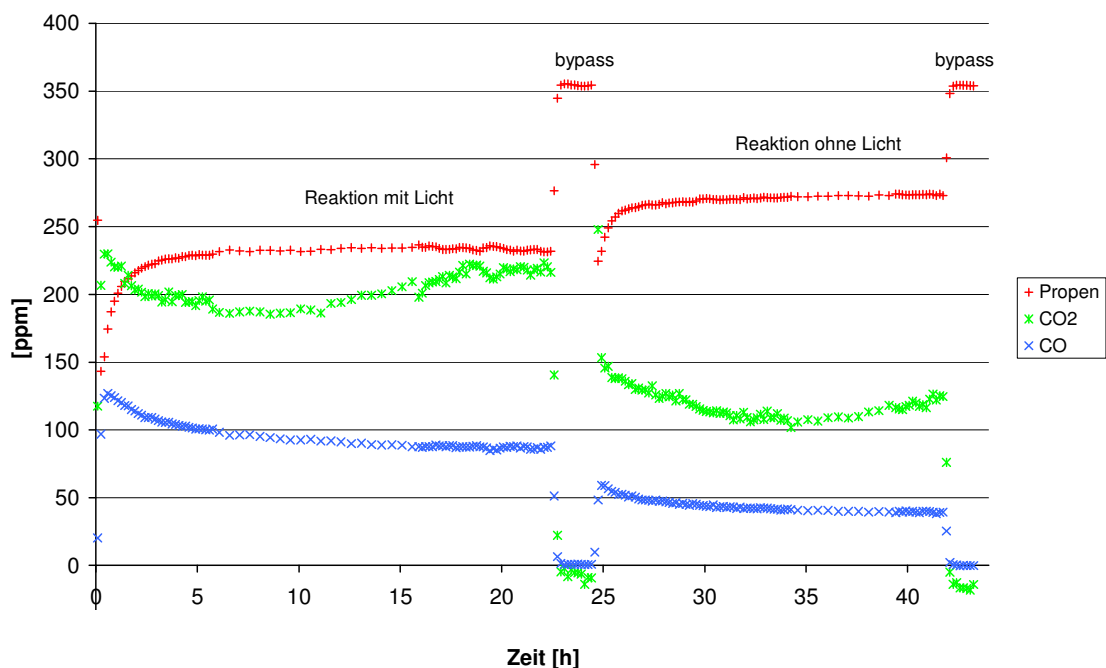
Vorversuche hatten gezeigt, dass die Materialeigenschaften des Katalysatormaterials empfindlich von der Vorgeschichte abhängen. Um möglichst gleiche Voraussetzungen für alle Versuche zu schaffen, wurden daher die Katalysatorplatten vor jeder Messreihe im Reaktor einem Sauerstoffstrom ausgesetzt. Dabei wurden die Platten auf 520 K erhitzt und mit ca. 25000 W/m<sup>2</sup> bestrahlt. Der Vorgang wurde als beendet angesehen, wenn nur noch weniger als 10 ppm Kohlendioxid detektiert wurden. Die Dauer dieser Vorbereitung betrug jeweils etwa drei bis vier Tage.

Vorversuche hatten auch gezeigt, dass aufgrund der relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Verwendung von Zinndioxid als Katalysator hinreichend große Verweilzeiten gewählt werden mussten, um auswertbare Umsätze zu erhalten. Deshalb wurde für jede Messung ein Gesamtvolumenstrom von 50 ml/min mit der gewünschten Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration eingestellt. Als Inertgas wurde ggf. Stickstoff zudosiert. Dabei wurden Sauerstoffkonzentrationen unterhalb von 20 % mit synthetischer Luft, höhere Sauerstoffgehalte mit reinem Sauerstoff eingestellt.

Bei jeder Messung wurden die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der Gase verfolgt. Erst, wenn sich die gemessenen Konzentrationen nicht mehr veränderten, wurden diese Werte zur Auswertung verwendet. Auf diese Weise konnten kinetische Untersuchungen vorgenommen werden, da die anfängliche Konditionierungsphase des Katalysators ausgeblendet wurde. Die Dauer bis zum stationären Zustand variierte abhängig von den Betriebsbedingungen zwischen 10 und 48 Stunden.

Diese langen Konditionierungsphasen zeigen, dass eine Untersuchung der Anfangsgeschwindigkeiten im diskontinuierlichen Betrieb, wie sie in der Literatur oft beschrieben wird, nicht sinnvoll ist, um kinetische Untersuchungen durchzuführen.

Abbildung 11 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Propenkonzentration während einer Messung mit und ohne Belichtung. Dabei werden die langen Zeiträume deutlich, die benötigt werden, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat.



**Abbildung 11:** Konzentrationsverlauf als Funktion der Zeit  
 ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 523 \text{ K}$ ;  
 Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Nach Erreichen des stationären Zustands wurde gleich im Anschluss der Gasstrom mittels eines Bypasses am Reaktor vorbei ins Spektrometer geleitet. So wurden die genauen Konzentrationen im Zulauf vermessen. Aus dem Messwert im Auslauf des Reaktors und denen im Zulauf ergeben sich die Änderungen der Konzentrationen während der Reaktion.

Im Anschluss an jede Messung wurde der Anteil der thermischen Reaktion an der Gesamtreaktion bestimmt. Dazu wurde das Experiment noch mal genau so wie eben beschrieben nur ohne eingeschaltete Lampe durchgeführt. Für die Auswertung wurde angenommen, dass die Differenz der beiden Messungen den Anteil der reinen photokatalytischen Reaktion ist.

$$r_{\text{gesamt}} - r_{\text{thermisch}} = r_{\text{photo}} \quad (9)$$

$r_{\text{gesamt}}$  bezeichnet die Reaktionsgeschwindigkeit der Messung mit eingeschalteter Lampe und  $r_{\text{thermisch}}$  die Reaktionsgeschwindigkeit der Messung ohne Licht.

Es wurden systematisch Messreihen mit verschiedenen Propen- und Sauerstoffgehalten, Temperaturen, Bestrahlungsstärken und Mahldauern durchgeführt.

Für jede Messreihe wurde jeweils eine der Variablen verändert und die anderen konstant gehalten. In den Tabellen 1 bis 5 im Anhang sind die für diese Arbeit durchgeführten Experimente mit den Messwerten und Ergebnissen aufgelistet.

Für die Untersuchung einer Einflussgröße wurde dabei jeweils dieselbe Katalysatorplatte verwendet. Nach Abschluss einer solchen Messreihe wurde eine neue Platte eingesetzt. Der aus Vorversuchen bekannte starke Einfluss der Vorgeschichte auf die katalytische Aktivität lässt es sinnvoll erscheinen, für jeden Messwert eine neue Katalysatorplatte zu benutzen. Die zeitintensive Vorbehandlung des Katalysators von mehreren Tagen Dauer hätte in diesem Falle einen extrem hohen Aufwand erfordert. Aus diesem Grunde wurde als Kompromiss die stark oxidierende Vorbereitung im Sauerstoffstrom bei hoher Bestrahlungsstärke und Temperatur gewählt und die Messreihen anschließend von den oxidierendsten Bedingungen hin zu den reduzierendsten

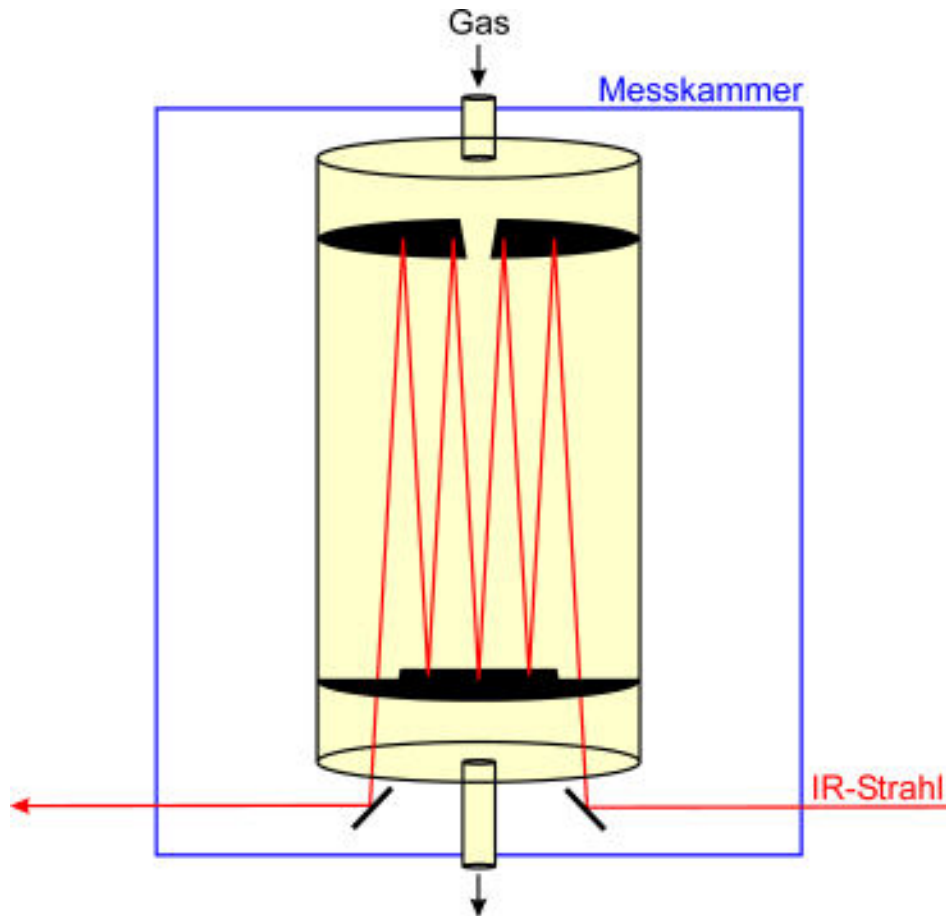
durchgeführt. Dies bedeutet, dass die Variation von hohen hin zu niedrigen Sauerstoffgehalten erfolgte, von niedrigen zu hohen Propenkonzentrationen, bei den Temperaturen und bei der Bestrahlungsstärke ansteigend. Durch diese Vorgehensweise sollte die Beeinflussung des Katalysators durch Sauerstoffmangel, der sich aus den vorangegangenen Messungen ergibt, möglichst gering gehalten werden.

Nach Abschluss einer Messreihe wurde nochmals die erste Messung (mit und ohne Licht) wiederholt, um die Veränderung des Katalysators während der Versuchsreihe zu betrachten.

Für die Untersuchung des Einflusses der Mahldauer des Katalysatormaterials wurde für jeden Messwert eine neue Katalysatorplatte angefertigt.

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit kann entweder die während der Reaktion entstehende Menge an Kohlenmonoxid plus Kohlendioxid ( $\text{CO}_x$ ) oder die Menge abgebauten Propens verwendet werden. Für die Auswertung wurde der Verwendung der Werte für Propen der Vorzug gegeben, da die Messwerte für Kohlendioxid leicht schwankten. Diese Schwankung ergab sich aus dem Betrieb des FT-IR-Gerätes.





**Abbildung 12:** Schemazeichnung der Messkammer des FT-IR-Gerätes

Die Messkammer des IR-Spektrometers, in welcher sich die Messzelle befand, wurde mit Druckluft gespült. Dies sollte verhindern, dass sich durch eventuelle geringe Undichtigkeiten austretendes Gas in der Kammer anreichert, und dass die Raumluft den Messwert beeinflusst. Der IR-Strahl passierte auf seinem Weg von der IR-Quelle zum Detektor nicht nur die Messzelle mit dem Reaktionsgas, sondern auch den Bereich der Messkammer in dem sich Druckluft befand (siehe Abbildung 12). Der Kohlendioxidgehalt der Druckluft schwankte dabei, was die Auswertung der Werte für die Kohlendioxidkonzentration erschwerte. Die Spülung mit synthetischer Luft oder Stickstoff wäre bei der langen Versuchsdauer von Wochen und Monaten jedoch zu teuer. Um Messfehler durch die schwankenden Kohlendioxidwerte in der Druckluft zu verhindern, erfolgte die Auswertung über die Propenkonzentration.

Lediglich bei der Variation der Propenkonzentration musste auf die  $\text{CO}_x$ -Werte zurückgegriffen werden, da die Kalibration des FT-IR-Gerätes die höheren Propenkonzentrationen nicht mehr sicher erfassen konnte.

Die Sauerstoffkonzentrationen im Zu- und Auslauf können gleich gesetzt werden, da der Sauerstoffgehalt im Prozentbereich lag, aber nur Mengen im ppm-Maßstab umgesetzt wurden.

Die Auswertung der Messwerte erfolgte nach der Stoffbilanzgleichung für den isothermen Rührkesselreaktor:

$$r = A \cdot r_A = \dot{V} \cdot (c_1^0 - c_1^{Ende}) \quad (10)$$

$$r = A \cdot r_A = \dot{V} \cdot c_{gesamt} \cdot (x_1^0 - x_1^{Ende}) \quad (11)$$

Dabei steht  $r$  für die Reaktionsgeschwindigkeit,  $A$  für die Geometrische Oberfläche der Katalysatorschicht und  $r_A$  für die auf die geometrische Fläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit.  $\dot{V}$  ist der Volumenstrom,  $c_1^0$  und  $c_1^{Ende}$  sind die Propenkonzentration zu Beginn (0) und am Ende der Reaktion.  $x_1^0$  und  $x_1^{Ende}$  stehen für die Stoffmengenanteile von Propen vor und nach der Reaktion. Im folgenden wird der Index 1 immer für Propen und der Index 2 für Sauerstoff verwendet.

Für die Gesamtkonzentration  $c_{gesamt}$  ergibt sich nach dem idealen Gasgesetz

$$c_{gesamt} = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad (12)$$

Als Temperatur war in diesem Fall die Raumtemperatur einzusetzen, da die Gasanalyse im Messgerät bei Raumtemperatur geschah. Der Druck entspricht dem Atmosphärendruck, da es sich um ein offenes System handelte.

Für die Aufnahme der Temperatur-Zeit-Kurve in Kapitel 4.3 wurde die Temperatur bei einer Genauigkeit von  $\pm 1$  K im Abstand von 10 Sekunden aufgenommen.

### 4. Ergebnisse und Diskussion

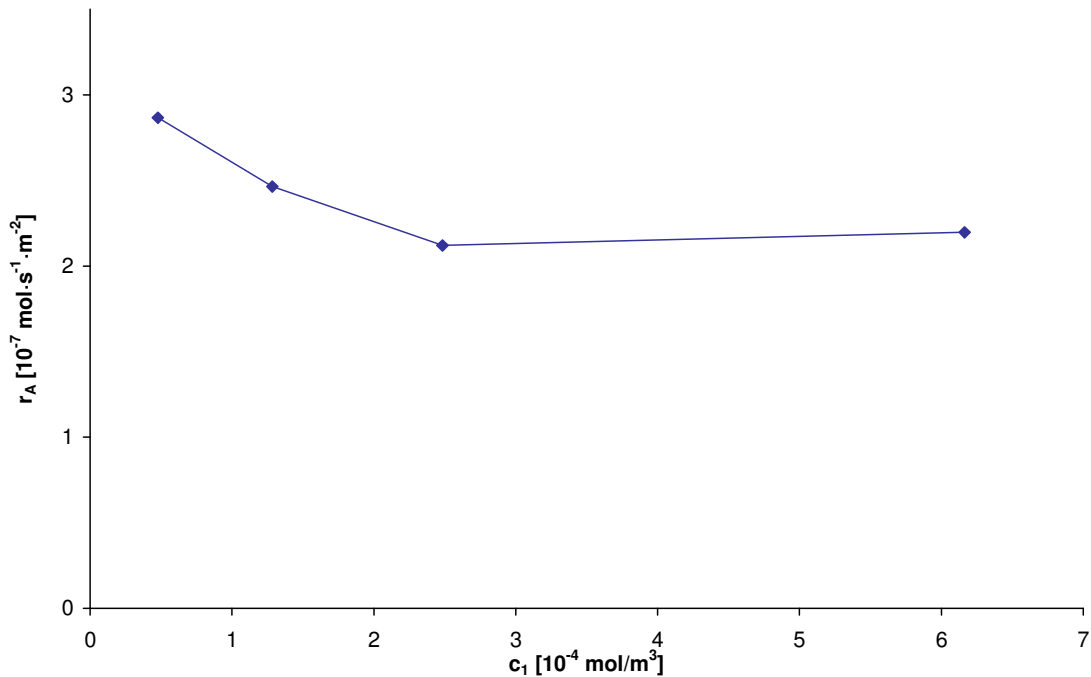
#### 4.1. *Kinetik der thermisch aktivierten Katalyse*

Zur Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften von Zinndioxid müssen auch die Eigenschaften in der thermischen Katalyse betrachtet werden. Vorversuche haben gezeigt, dass die Umsätze der Photokatalyse bei Raumtemperatur so gering sind, dass eine kinetische Untersuchung nicht möglich ist. Bei höheren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch genug. Zunächst überrascht dabei die Tatsache, dass die photokatalytische Reaktion von der Temperatur beeinflusst wird, jedoch ist dieser Effekt bereits von Titandioxid bekannt [86].

Man misst daher bei Belichtung des Katalysators stets eine Mischung aus thermisch und photokatalytisch aktivierten Prozessen. Um die beiden Prozesse für die Reaktion am belichteten Katalysator voneinander trennen zu können, ist es nötig, zunächst die thermische Katalyse isoliert zu betrachten.

Um die Kinetik der Reaktion ohne Lichteinstrahlung zu bestimmen, müssen die Abhängigkeiten von den Eduktkonzentrationen und der Temperatur einzeln untersucht werden. Im Folgenden wird die Propenkonzentration mit  $c_1$  und die Sauerstoffkonzentration mit  $c_2$  bezeichnet.

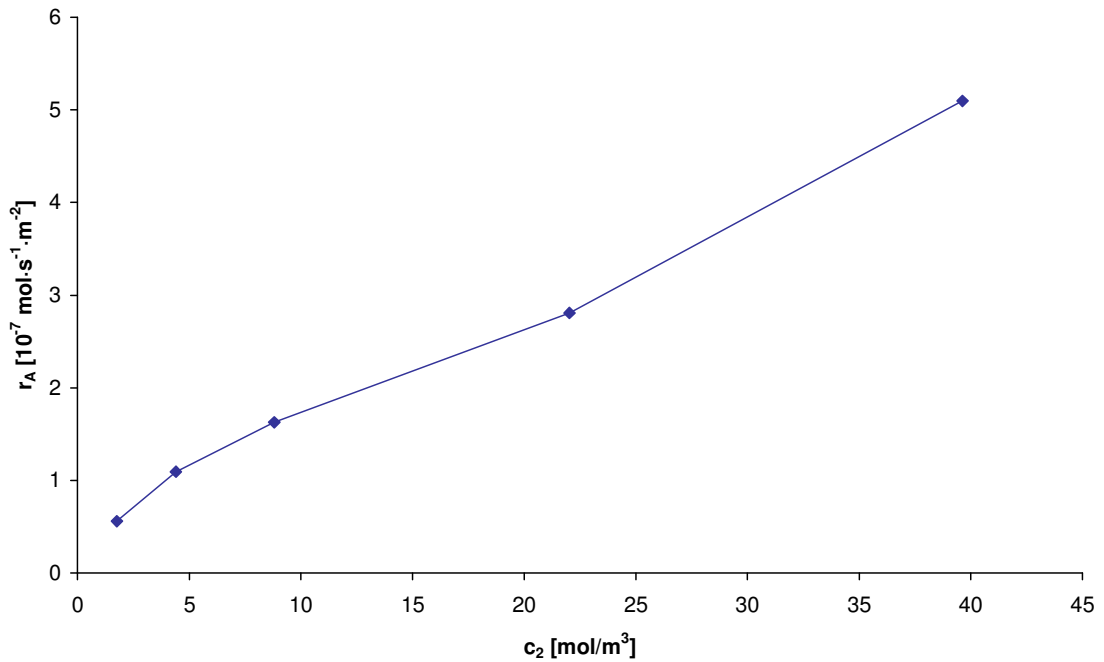
In einer ersten Versuchsreihe wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der **Propenkonzentration** verfolgt. Das Ergebnis ist in Abbildung 13 dargestellt.



**Abbildung 13:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Propenkonzentration  
(22,0 mol/m<sup>3</sup> Sauerstoff; T = 523 K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)

Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, beeinflusst der Propengehalt die Reaktionsgeschwindigkeit kaum. Eine Erhöhung der Propenkonzentration führt bei genauem Hinsehen zu einem leichten Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer Erhöhung des Propengehalts von 108 ppm auf 563 ppm in der Gasphase werden statt 45 ppm nur noch 39 ppm Propen abgebaut. Dieser Effekt ist nicht sehr groß, so dass in erster Näherung eine Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Propenkonzentration angenommen werden kann.

Als nächstes wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der **Sauerstoffkonzentration** betrachtet. Abbildung 14 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.



**Abbildung 14:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration  
 ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen;  $T = 507$  K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1$  bar)

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als läge eine nahezu lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt vor. Dies zeigt, dass an der Katalysatoroberfläche ein Sauerstoffmangel herrscht, obwohl in der Gasphase ein großer Überschuss von Sauerstoff vorliegt. Die Aktivierung des Sauerstoffs scheint schwierig und der limitierende Faktor der Reaktion zu sein.

Doch bei genauerem Hinsehen ergibt sich ein komplizierteres Bild. Für Sauerstoffkonzentrationen unter 22 mol/m<sup>3</sup> verläuft die Kurve nicht linear, sondern zeigt eine stärkere Krümmung. Der Kurvenverlauf entspricht somit weder dem LANGMUIR-HINSHWOOD-Modell noch dem Modell von ELEY und RIDEAL. (siehe Kapitel 2.1)

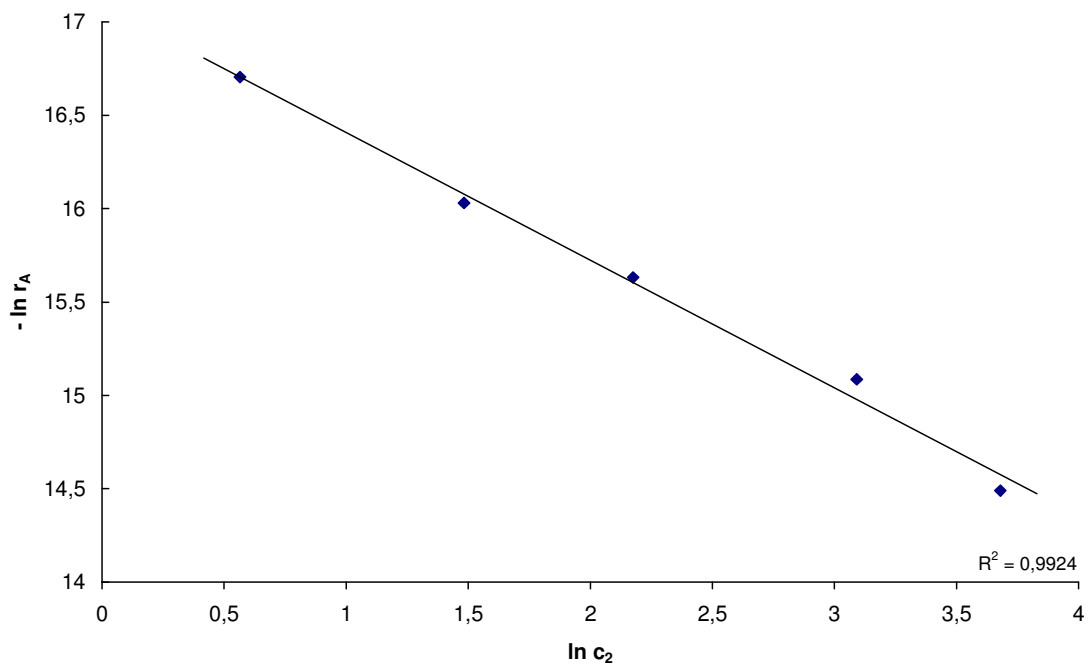
Versucht man zunächst, sich dem Kurvenverlauf rein mathematisch zu nähern, so wird man im einfachsten Fall Gleichung (13) verwenden.

$$r_A = k \cdot c_2^n \quad (13)$$

Die Reaktionsordnung  $n$  lässt sich anhand der Gleichung

$$\ln r_A = \ln k + n \cdot \ln c_2 \quad (14)$$

bestimmen.



**Abbildung 15:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration

( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen;  $T = 507$  K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1$  bar) *logarithmische Darstellung*

Mit den Messergebnissen erhält man Abbildung 15 mit  $n = 0,68$  und  $k = 3,78 \cdot 10^{-8}$ .

Eine Reaktionsordnung zwischen 0,5 und 1 wird häufig anhand des MARS-VAN KREVELEN-Mechanismus bei der thermischen Katalyse an Übergangsmetallen erhalten [87]. Allerdings kann aus diesem Ergebnis allein noch nicht auf den Mechanismus der Reaktion geschlossen werden.

Aufgrund des Wertes für den Exponenten  $n$  ist auch

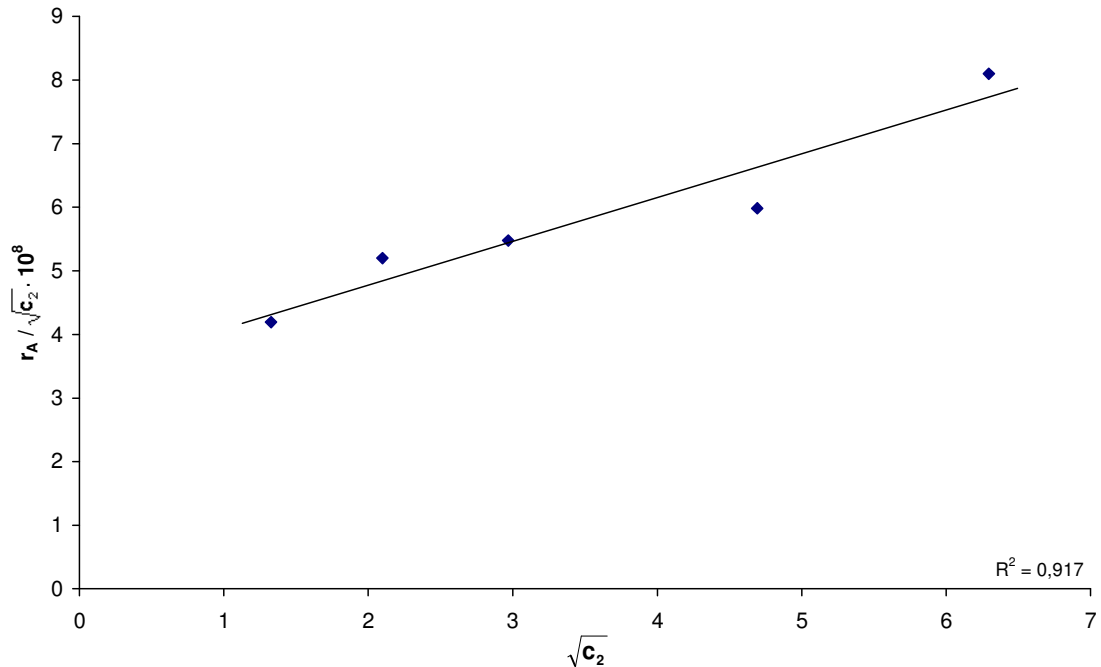
$$r_A = k_1 \cdot c_2 + k_2 \cdot \sqrt{c_2} \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow \frac{r_A}{\sqrt{c_2}} = k_1 \cdot \sqrt{c_2} + k_2 \quad (16)$$

ein naheliegender Ansatz.

Trägt man  $\frac{r_A}{\sqrt{c_2}}$  gegen  $\sqrt{c_2}$  auf, so sollten die Messwerte auf einer Geraden liegen.

Wie Abbildung 16 zeigt, ist dies in guter Näherung der Fall.

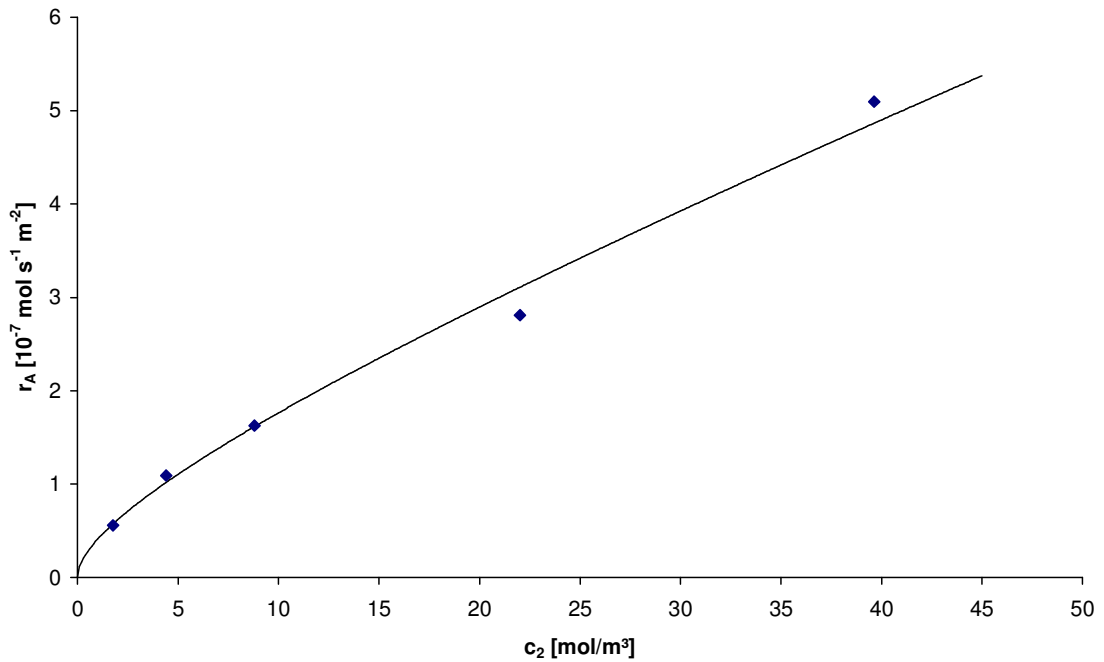


**Abbildung 16:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration  
 ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) Darstellung nach Gleichung 16

Die Parameter ergeben sich aus der Geradengleichung zu  $k_1 = 6,9 \cdot 10^{-9} \frac{m^3}{s}$  und  $k_2 = 3,4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{mol} \sqrt{m^3}}{s}$ .

Die Funktion mit diesen Parameterwerten ist in Abbildung 17 gemeinsam mit den Messwerten dargestellt.



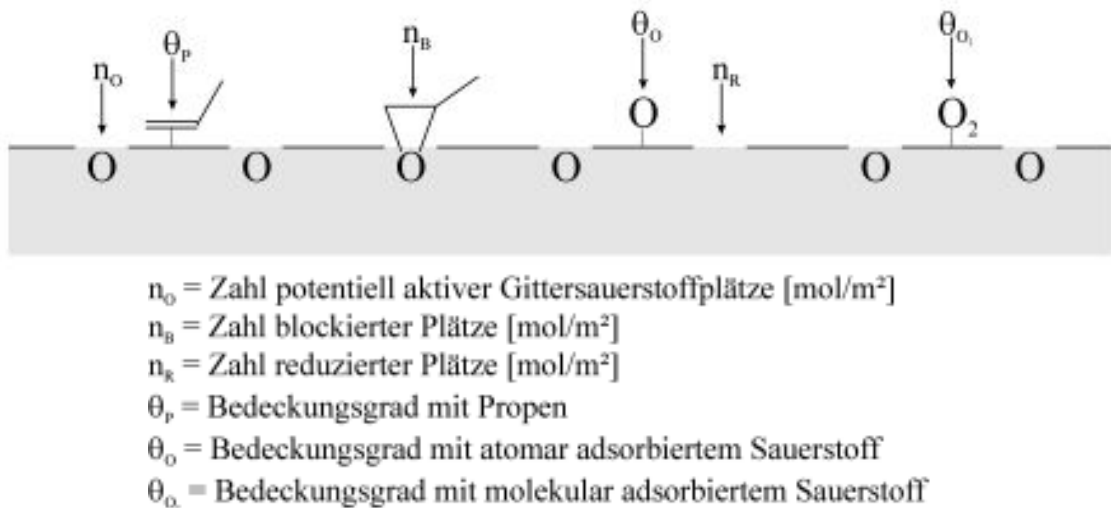


**Abbildung 17:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration  
( $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $T = 507 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ ) angepasst nach Gleichung (15)

Der Kurvenverlauf stimmt recht gut mit den gemessenen Werten überein, allerdings ist dieser rein mathematischen Ansatz unbefriedigend, interessanter wäre eine mechanistische Deutung, welche zu einer Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit führt, die den Kurvenverlauf erklärt.

Im folgenden wird versucht, eine solche mechanistische Vorstellung zu entwickeln und die daraus resultierende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit an die gemessenen Werten anzupassen.

Geht man davon aus, dass am Katalysator verschiedene Oberflächenzustände existieren, so ergibt sich das in Abbildung 18 skizzierte Bild.



**Abbildung 18:** Skizze der verschiedenen Oberflächenspezies nach dem vorgestellten Modell

In diesem Mechanismus bezeichnet  $n_O$  die Anzahl der Plätze (in mol/m<sup>2</sup>), die mit Sauerstoff besetzt sind und für die Reaktion zur Verfügung stehen. Der Sauerstoff, der auf diesen Plätze sitzt, kann mit adsorbiertem Propen reagieren.  $\theta_P$  ist der Bedeckungsgrad mit Propen. Dabei gibt es zwei mögliche Reaktionen. Zu einem Anteil  $\beta$  entstehen blockierte Plätze, indem sich das Propen mit dem Oberflächensauerstoff verbindet. Die Zahl dieser blockierten Plätze wird mit  $n_B$  bezeichnet.

Die andere Möglichkeit ist, dass das Propen bzw. seine Folgeprodukte den Sauerstoff aus dem Gitter herauslösen und eine Sauerstoffleerstelle in der Oberfläche zurücklassen. Die Zahl dieser reduzierten Plätze wird mit  $n_R$  bezeichnet.

Die Zwischenprodukte auf den blockierten Plätze können mit physisorbiertem Sauerstoff weiteroxidiert werden und hinterlassen dann ebenfalls reduzierte Plätze.

Die reduzierten Plätze können nicht durch physisorbierten Sauerstoff oxidiert werden, sondern nur durch chemisorbierten Sauerstoff wieder in den Ausgangszustand zurückgebracht werden. Der Bedeckungsgrad mit molekularem Sauerstoff wird mit  $\theta_{O_2}$  bezeichnet, der mit atomarem Sauerstoff mit  $\theta_O$ .

Die Bildung der blockierten Plätze ist auch auf andere Weise als durch die Bindung des Propens als Epoxid denkbar, welches in Abbildung 18 beispielhaft dargestellt ist. Das Epoxid ist jedoch zumindest an Titandioxid als Zwischenprodukt nachgewiesen [88] und somit ist diese Art der Blockierung durchaus plausibel.

Die Gesamtzahl der Plätze ergibt sich nach dieser Vorstellung zu

$$n_{ges} = n_O + n_B + n_R \quad (17)$$

Nach dem beschriebenen Mechanismus ergeben sich Gleichungen (18) und (19) für die zeitliche Änderung der Anzahl der verschiedenen Plätze.

$$\frac{dn_O}{dt} = -k n_O \theta_P + \alpha n_R \theta_O \quad (18)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \beta k n_O \theta_P - \gamma n_B \theta_{O_2} \quad (19)$$

Im stationären Zustand (d. h.  $\frac{dn_O}{dt} = 0$  und  $\frac{dn_B}{dt} = 0$ ) gilt somit

$$n_R = \frac{k \theta_P}{\alpha \theta_O} n_O \quad (20)$$

$$n_B = \beta \frac{k \theta_P}{\gamma \theta_{O_2}} n_O \quad (21)$$

Damit folgt nach Gleichung (17)

$$n_{ges} = \left( 1 + \frac{k \theta_p}{\alpha \theta_o} + \beta \frac{k \theta_p}{\gamma \theta_{o_2}} \right) n_o \quad (22)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich nach diesem Modell aus zwei Teilen zusammen. Zum einen aus der Reaktion der mit Sauerstoff besetzten Plätze, die direkt Propen oxidieren (Term A), und zum anderen aus der Reaktion des physisorbierten Sauerstoffs mit den blockierten Plätzen (Term B).

$$r_A = \underbrace{k n_o \theta_p (1 - \beta)}_A + \underbrace{\gamma n_b \theta_{o_2}}_B \quad (23)$$

Mit Gleichung (21) erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_A = k n_o \theta_p (1 - \beta) + \gamma n_B \theta_{o_2} \quad (24)$$

$$r_A = k n_o \theta_p (1 - \beta) + \gamma \beta \frac{k \theta_p}{\gamma \theta_{o_2}} \theta_{o_2} n_o \quad (25)$$

$$r_A = k n_o \theta_p (1 - \beta) + \beta k \theta_p n_o \quad (26)$$

$$r_A = k n_o \theta_p \quad (27)$$

Die Formel besagt, dass es für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit egal ist, welcher der beiden Reaktionswege eingeschlagen wird, ob mit oder ohne zwischenzeitliche Blockierung.

Setzt man nun Gleichung (22) in Gleichung (27) ein, so ergibt sich

$$r_A = \frac{k \theta_P n_{ges}}{1 + \frac{k \theta_P}{\alpha \theta_O} + \beta \frac{k \theta_P}{\gamma \theta_{O_2}}} \quad (28)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Propenkonzentration ist, gilt:

$$\frac{k \theta_P}{\alpha \theta_O} + \beta \frac{k \theta_P}{\gamma \theta_{O_2}} \gg 1 \quad (29)$$

Aus diesem Grund kann die Eins im Nenner in Gleichung (28) gegenüber den anderen beiden Termen vernachlässigt werden.

$$r_A = \frac{k \theta_P n_{ges}}{\frac{k \theta_P}{\alpha \theta_O} + \beta \frac{k \theta_P}{\gamma \theta_{O_2}}} \quad (30)$$

$$r_A = \frac{n_{ges}}{\frac{1}{\alpha \theta_O} + \beta \frac{1}{\gamma \theta_{O_2}}} \quad (31)$$

An der Oberfläche sind neben adsorbiertem Propen und molekular physisorbiertem Sauerstoff auch Sauerstoffatome zu finden, die durch Dissoziation entstanden sind. Für die Co-Adsorption dieser drei Spezies ergibt sich:

$$\theta_{O_2} = \frac{b_2 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2 + b_O \sqrt{c_2}} \quad (32)$$

$$\theta_{O_2} \approx \frac{b_2 c_2}{1 + b_1 c_1} \quad (33)$$

$$\theta_{O_2} = b'_2 c_2 \quad (34)$$

Da die Adsorption von Sauerstoff sehr viel geringer ist als die Adsorption von Propen, gilt  $1 + b_1 c_1 \gg b_2 c_2 + b_o \sqrt{c_2}$ . Dadurch ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Sauerstoffbedeckungsgrades von der Sauerstoffkonzentration.

Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die adsorbierten Spezies  $O_2$  und  $O$  miteinander im Gleichgewicht stehen.

$$O_{2(ads)} = 2O_{(ads)} \quad (35)$$

$$\theta_o^2 = K\theta_{O_2} \approx Kb'_2 c_2 \quad (36)$$

Mit den Gleichungen (34) und (36) erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_A = \frac{n_{ges}}{\frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{Kb'_2 c_2}} + \beta \frac{1}{\gamma} \frac{1}{b'_2 c_2}} \quad (37)$$

$$r_A = \frac{1}{\frac{1}{\alpha n_{ges}} \frac{1}{\sqrt{Kb'_2 c_2}} + \frac{\beta}{n_{ges}} \frac{1}{\gamma} \frac{1}{b'_2 c_2}} \quad (38)$$

Diese Gleichung entspricht der Form

$$r_A = \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{c_2}} + \frac{b}{c_2}} \quad (39)$$

mit den Parametern

$$a = \frac{1}{\alpha n_{ges} \sqrt{k'b'_2}} \quad (40)$$

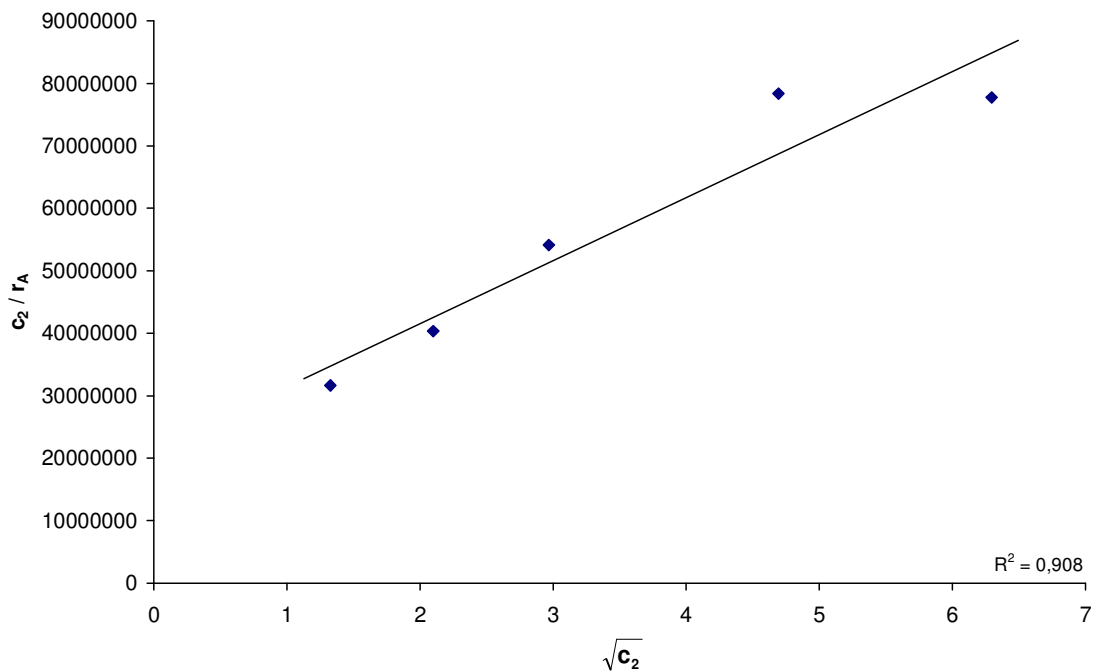
und

$$b = \frac{\beta}{\gamma n_{ges} b'_2} \quad (41)$$

Um die Parameter a und b zu bestimmen, wird Gleichung (39) in der Form

$$\frac{c_2}{r_A} = a \cdot \sqrt{c_2} + b \quad (42)$$

geschrieben.



**Abbildung 19:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration

( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)

Darstellung nach Gleichung (42)

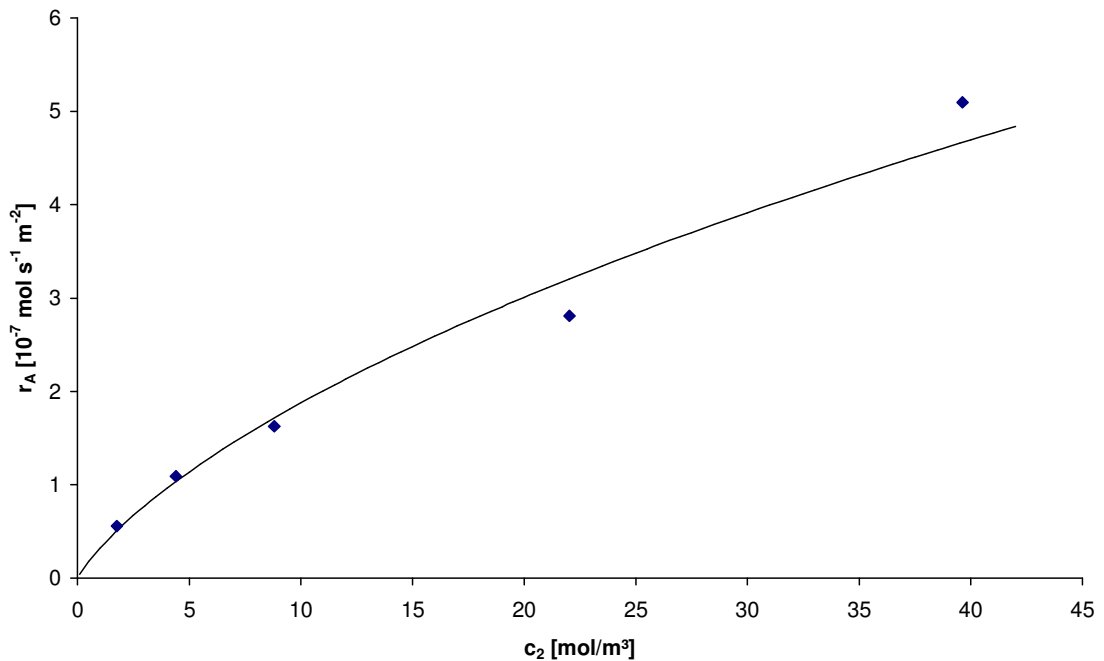
Aus der Darstellung von  $\frac{c_2}{r_A}$  gegen  $\sqrt{c_2}$ , erhält man:

$$a = 10084988 \text{ s} \cdot \text{m}^{-3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \quad (43)$$

und

$$b = 21400808 \text{ s} \cdot \text{m}^{-3} \quad (44)$$

Die Funktion mit den berechneten Parametern ist in Abbildung 20 gemeinsam mit den Messwerten dargestellt.



**Abbildung 20:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration  
 ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen;  $T = 507$  K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  
 $p = 1$  bar)  
 angepasst nach Gleichung (39)

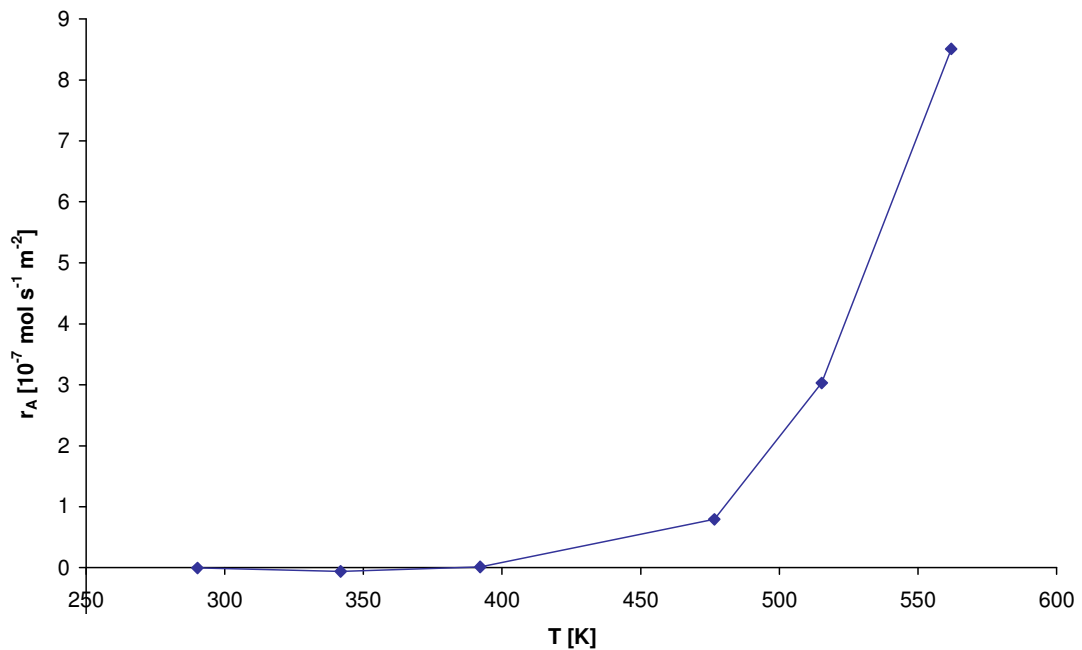


Man sieht, dass der Funktionsverlauf den Messwerten recht gut entspricht. Nach der Anpassung des Modells an die Messungen mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, muss nun die Abhängigkeit von der Propenkonzentration nochmals betrachtet werden.

In der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit (38) taucht in der Tat die Propenkonzentration nicht auf, was die weitgehende Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von diesem Parameter beschreibt.

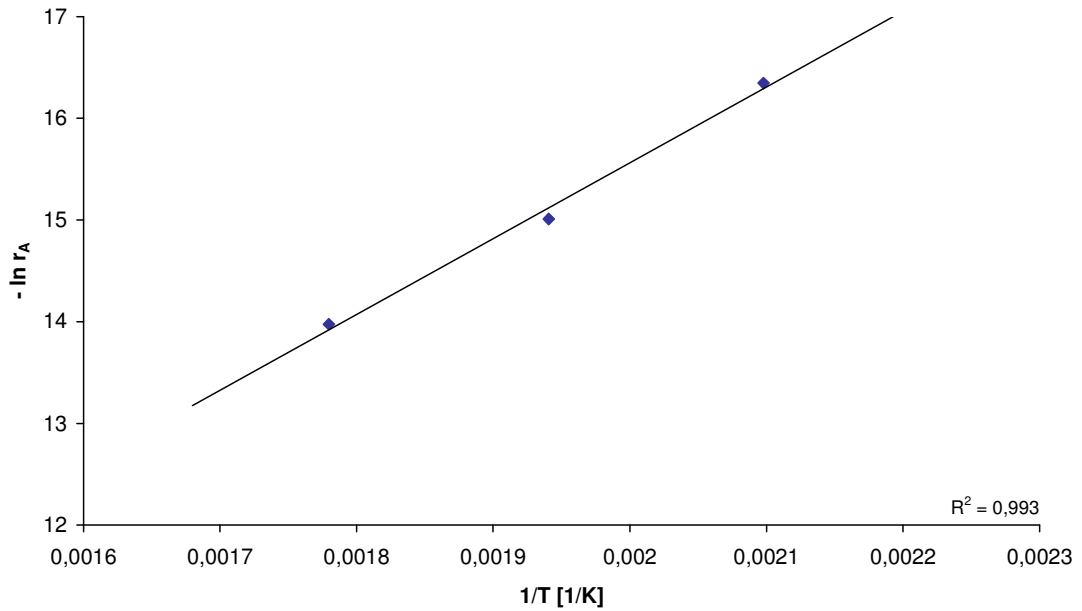
Die Erhöhung des Propengehalts in der Gasphase hat aber nach Gleichung (32) Auswirkungen auf den Bedeckungsgrad mit Sauerstoff, so dass nach dem Modell tatsächlich eine leichte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Propenkonzentration vorhergesagt wird. Das Modell beschreibt also auch den Kurvenverlauf in Abbildung 13.

Als nächste Einflussgröße ist die **Temperaturabhängigkeit** der Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung, da die Temperaturerhöhung bei der thermischen Reaktion das einfachste Mittel zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Abbildung 21 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur.



**Abbildung 21:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Temperatur ( $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Der beobachtete Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht den Erwartungen an eine thermisch aktivierte Reaktion. Das dazugehörige ARRHENIUS-Diagramm ist in Abbildung 22 dargestellt.



**Abbildung 22:** ARRHENIUS-Diagramm der thermisch aktivierten Reaktion  
 ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m<sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg,  
 4 h gemahlen; p = 1 bar)

Aus der Geradengleichung

$$\ln r_A = -7449 \frac{1}{T} - 0,663 \quad (45)$$

berechnet sich die Aktivierungsenergie zu  $E_A = 61,9$  kJ/mol.

Um herauszufinden, für welche Teilreaktion diese Aktivierungsenergie gilt, muss wiederum das vorgestellte Modell betrachtet werden. Aufschluss darüber, welche Teilreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, gibt eine Abschätzung der einzelnen Terme in Gleichung 39.

Mit den aus der Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bestimmten Parametern  $a$  und  $b$  und der Sauerstoffkonzentration von  $39,6 \text{ mol/m}^3$  erhält man:

$$\frac{a}{\sqrt{c_2}} = \frac{10084988 \text{ s m}^{-\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{39,6 \text{ mol m}^{-3}}} = 1602610 \text{ s mol}^{-1} \quad (46)$$

$$\frac{b}{c_2} = \frac{21400808 \text{ s m}^{-3}}{39,6 \text{ mol m}^{-3}} = 540426 \text{ s mol}^{-1} \quad (47)$$

Da die beiden berechneten Werte in der gleichen Größenordnung sind, ist eine Bestimmung, welcher der entscheidende Term ist, nicht möglich.

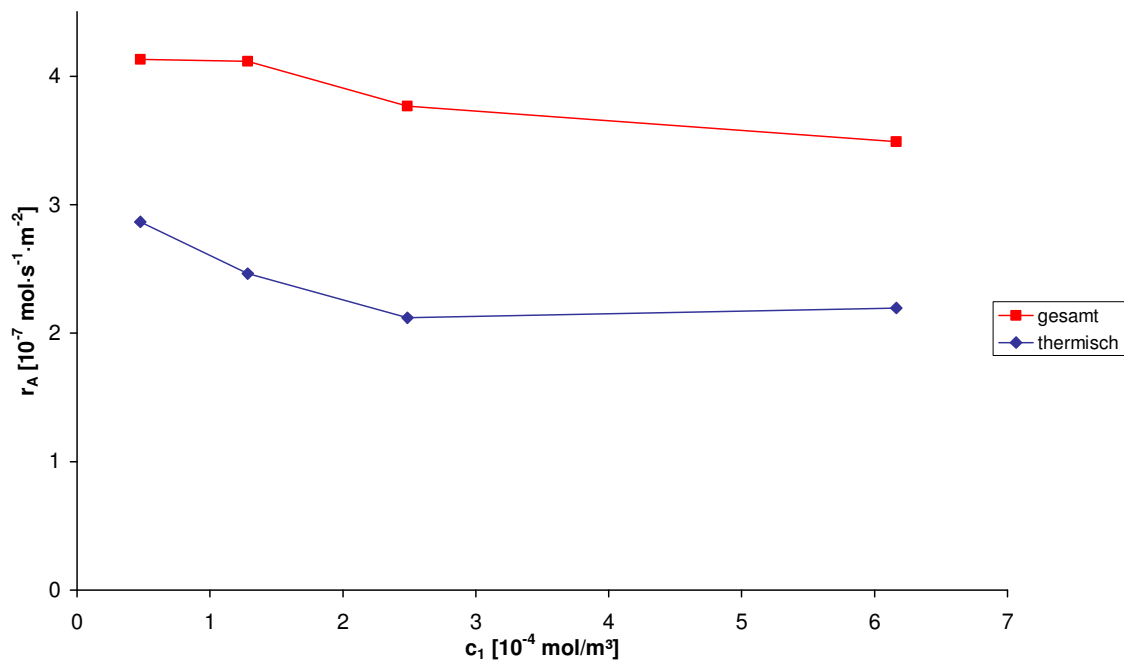
Nachdem die thermische Reaktion charakterisiert wurde und ein Modell vorgestellt worden ist, welches die Messdaten beschreibt, soll nun die photokatalytische Reaktion untersucht werden. Interessant ist, ob sich das gleiche Modell wie in der thermischen Katalyse anwenden lässt, oder ob die photokatalytische Reaktion einem völlig anderen Mechanismus folgt.

Um die Kinetik der photokatalytischen Reaktion zu bestimmen, wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Eduktkonzentrationen und der Temperatur untersucht. Zudem wird auch die Abhängigkeit von der Mahldauer und der Bestrahlungsstärke studiert.

## 4.2. Konzentrationsabhängigkeiten der photokatalytischen Reaktion

In den folgenden Diagrammen ist jeweils die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei Belichtung als Funktion der jeweiligen Einflussgröße aufgetragen. Diese wird als Gesamtreaktion bezeichnet. Aus Gründen der Nachvollziehbarkeit wird auch die thermische Reaktion nochmals mit dargestellt.

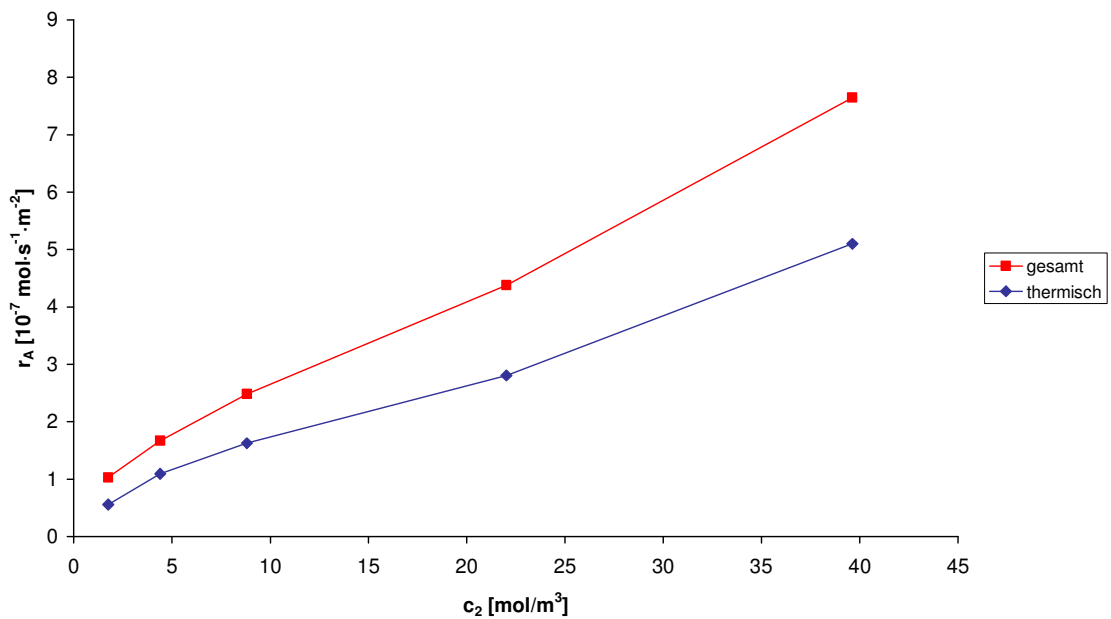
Zunächst wird wiederum die Abhängigkeit von der **Propenkonzentration** untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Propenkonzentration  
( $I = 25156$  W/m<sup>2</sup>;  $22,0$  mol/m<sup>3</sup> Sauerstoff;  $T = 523$  K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1$  bar)

Ebenso wie bei der thermischen Reaktion sinkt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mit steigender Propenkonzentration geringfügig. Der Kurvenverlauf entspricht im Wesentlichen dem der thermischen Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weitgehend unabhängig von der Propenkonzentration. Dies lässt bereits vermuten, dass bei der photokatalytischen Reaktion der gleiche Mechanismus vorliegt wie bei der thermischen Reaktion.

Um herauszufinden, ob diese Vermutung korrekt ist, wurde als nächstes eine Messreihe mit unterschiedlichen **Sauerstoffkonzentrationen** durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 24 dargestellt sind.



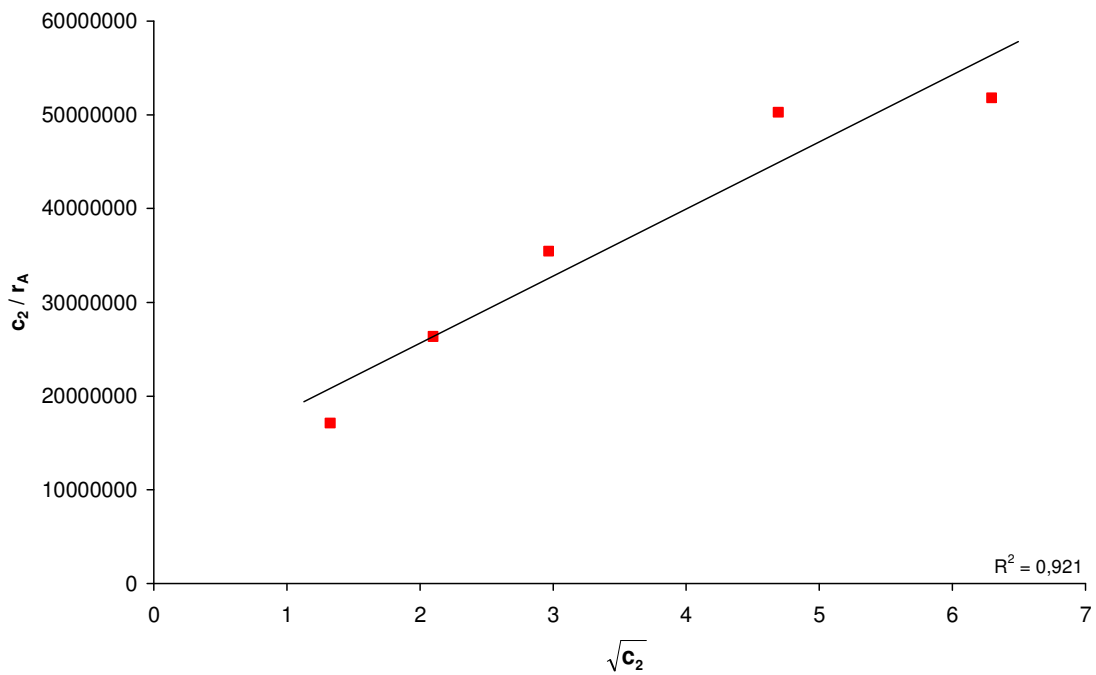
**Abbildung 24:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffkonzentration  
 ( $I = 22976 \text{ W}/\text{m}^2$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^3$  Propen;  $T = 507 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Abbildung 24 zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt. Der Verlauf der Kurve entspricht dem für die thermische Katalyse. Auch bei der Aktivierung durch Licht liegt am Katalysator ein Sauerstoffmangel vor. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass in der Photokatalyse möglicherweise der gleiche Mechanismus vorliegt wie bei der thermisch aktivierten Katalyse.

Nimmt man dies als gegeben an, so kann man die Messergebnisse auf dieselbe Weise auswerten wie beim Einsatz des nur thermisch aktivierten Katalysators. Verwendet man hierzu den Ansatz

$$r_A^{ges} = \frac{1}{\frac{a^*}{\sqrt{c_2}} + \frac{b^*}{c_2}} \quad (48)$$

so lassen sich die Parameter  $a^*$  und  $b^*$  wie oben ermitteln.



**Abbildung 25:** Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen;  $T = 507$  K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1$  bar)  
*linearisierte Darstellung*

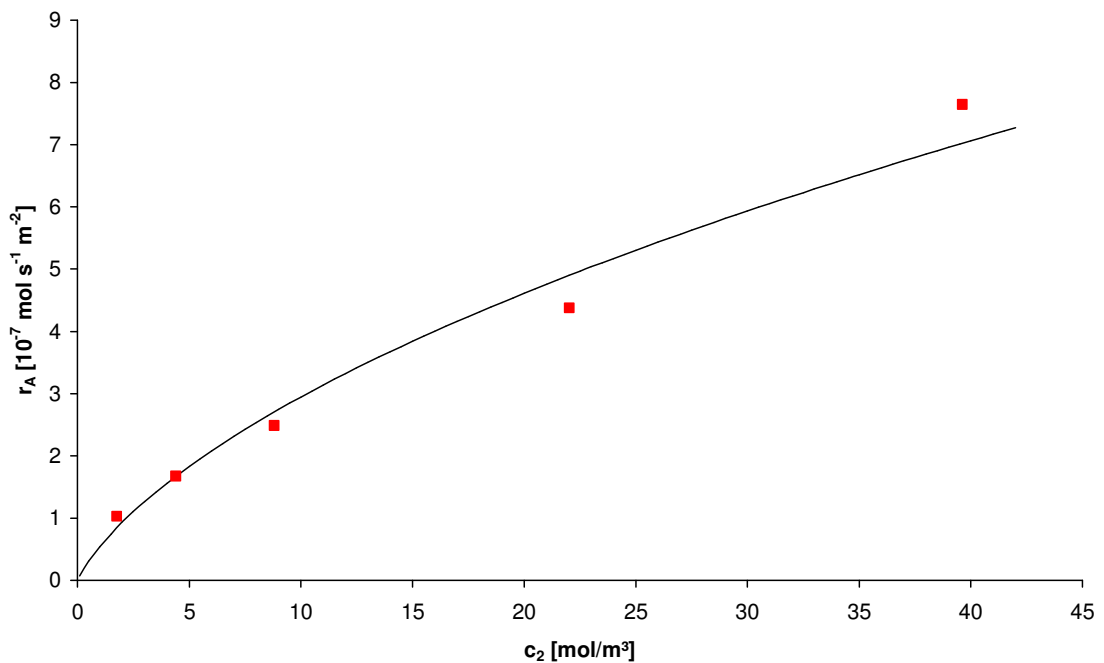
Aus Abbildung 25 erhält man die Parameter:

$$a^* = 7167722 \text{ s}\cdot\text{m}^{-3/2}\cdot\text{mol}^{-1/2} \quad (49)$$

und

$$b^* = 11291892 \text{ s}\cdot\text{m}^{-3} \quad (50)$$

Die Funktion mit den berechneten Parametern ist in Abbildung 26 gemeinsam mit den Messwerten dargestellt.



**Abbildung 26:** Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4\cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen;  $T = 507$  K; Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1$  bar)  
*angepasst nach Gleichung (48)*



Vergleicht man die beiden Parameter  $a$  und  $b$  für die Gesamtreaktion mit den Werten für die thermische Reaktion, so erhält man den folgenden Zusammenhang:

$$a = 1,4 \cdot a^* \tag{51}$$

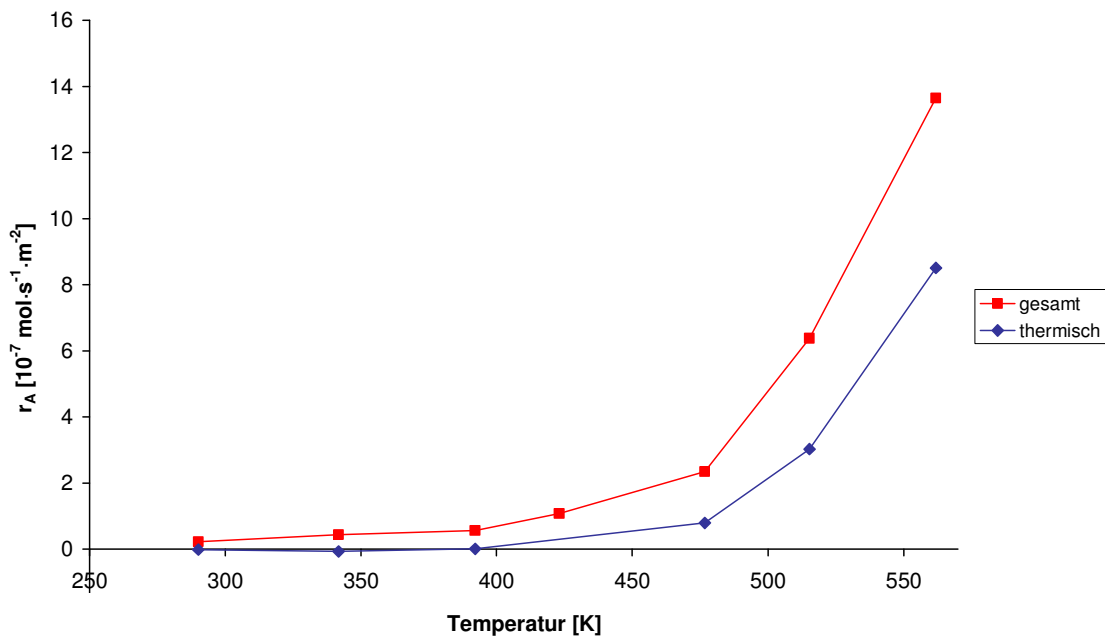
$$b = 1,9 \cdot b^* \tag{52}$$

Beide Parameter ändern sich in der gleichen Größenordnung in die gleiche Richtung. Tatsächlich lässt sich eine fast genauso gut passende Kurve wie in Abbildung 26 auch durch eine Anpassung mit einem gleichen Faktor  $f$  von 1,55 erreichen. Um zu entscheiden, ob dies tatsächlich der Fall ist, bedarf es weiterer umfangreicher Untersuchungen. Insbesondere die Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke könnte hier Aufschluss geben (siehe unten).

Die Definitionen der Parameter  $a$  und  $b$  in den Gleichungen (40) und (41) zeigen, dass die Erhöhung von  $n_{\text{ges}}$  zu einer Erniedrigung der Parameterwerte mit gleichem Faktor führt. Dies wäre eine mögliche Interpretation der Ergebnisse. Wenn Licht auf einen Halbleiter trifft, schiebt es Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband. Für Zinndioxid bedeutet dies eine Elektronenverschiebung vom Sauerstoff zum Zinn. Dadurch wird der Oberflächengittersauerstoff bereits gelockert, was dazu führt, dass mehr Sauerstoffzentren für den katalytischen Kreis zur Verfügung stehen.

### 4.3. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion

Im Gegensatz zur thermisch aktivierten Reaktion erwartet man für eine photokatalytische Reaktion zunächst keine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Legt man jedoch die Annahmen zugrunde, dass die Reaktion nach dem gleichen Mechanismus abläuft und durch die Lichteinstrahlung lediglich die Anzahl der aktiven Zentren erhöht wird, so muss die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur sein.



**Abbildung 27:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur

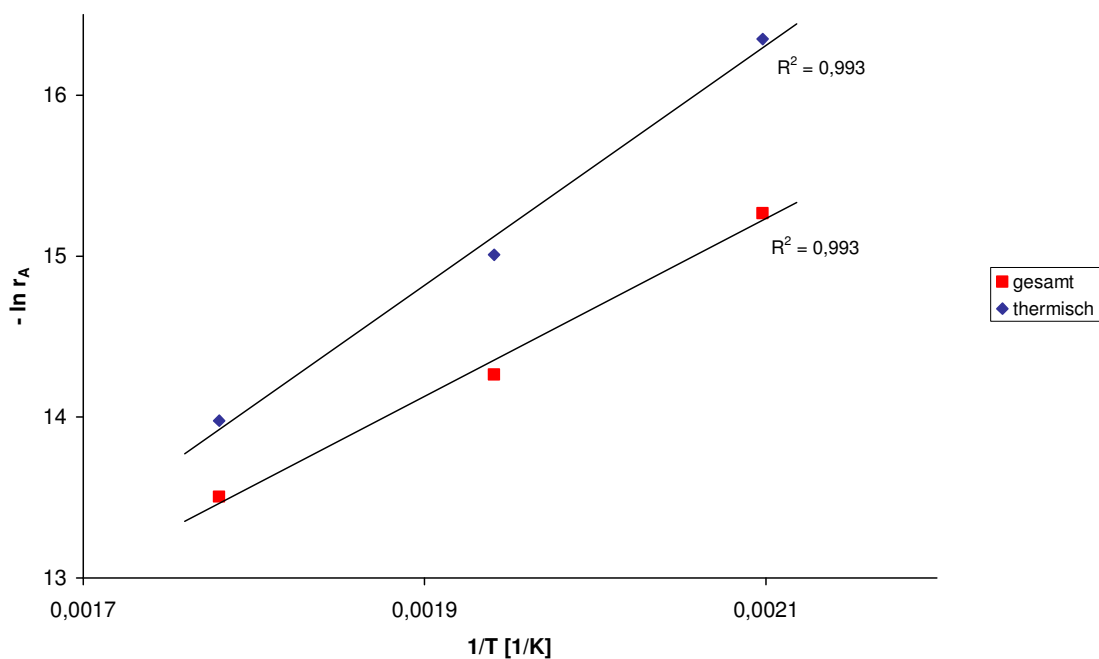
( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Wie Abbildung 27 zeigt, steigt sowohl der thermische Anteil an der Reaktionsgeschwindigkeit als auch der photokatalytische mit der Temperatur an.

Während bei niedrigen Temperaturen (bis etwa 400 K) die sehr geringe Gesamtreaktion ausschließlich durch die photokatalytische Reaktion verursacht wird, wird für höhere Temperaturen der Anteil der thermischen Katalyse immer größer. Der exponentielle Anstieg der Kurve für die thermische Katalyse wurde bereits diskutiert und entspricht den allgemeinen Erwartungen an eine thermisch aktivierte Reaktion.

Der photokatalytische Anteil der Reaktion steigt für höhere Temperaturen an, wohingegen die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur bei gleicher Bestrahlungsstärke kaum messbar ist.

In Abbildung 28 ist das ARRHENIUS-Diagramm für die thermische Reaktion und die Gesamtreaktion dargestellt.



**Abbildung 28:** Arrhenius-Diagramm der thermisch aktivierten Reaktion und der Gesamtreaktion ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

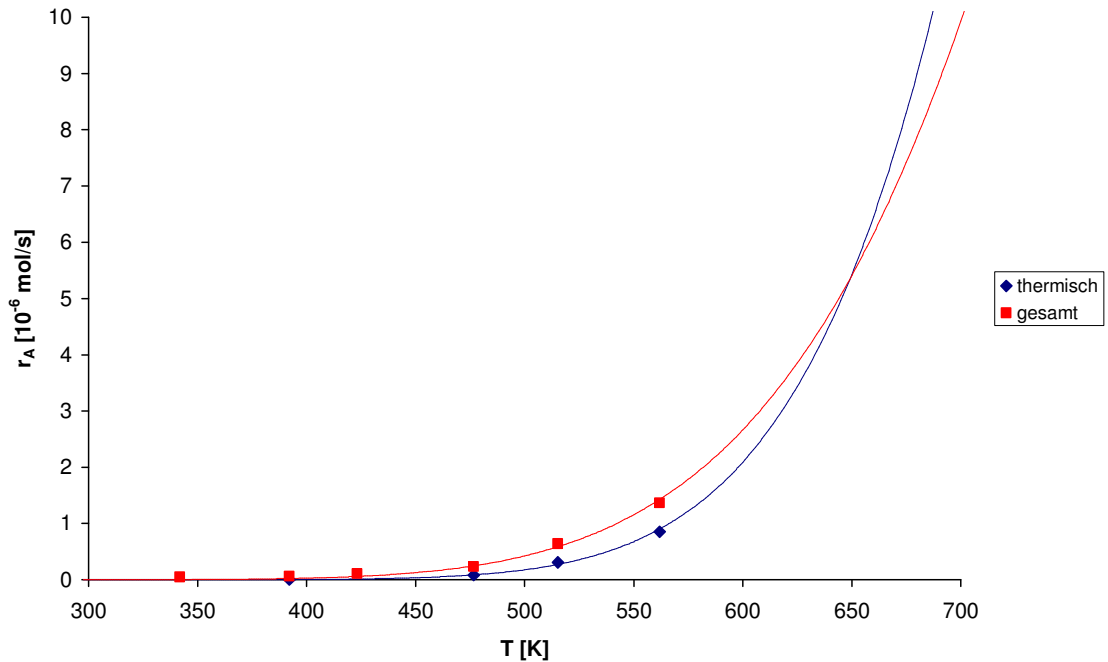
Die unterschiedliche Steigung der ARRHENIUS-Geraden für die thermische und die Gesamtreaktion bedeutet, dass für beide Reaktionen verschiedene Aktivierungsenergien aufgebracht werden müssen. Die Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion beträgt  $E_A = 46,0 \text{ kJ/mol}$ . Dies liegt deutlich unter der Aktivierungsenergie  $E_A = 61,9 \text{ kJ/mol}$  für die thermische Reaktion.

Die Ergebnisse liefern insgesamt die folgenden Gleichungen:

$$r_A^{therm} = 0,515 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{61,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad (53)$$

$$r_A^{ges} = 0,027 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{46,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad (54)$$

Durch das Hinzuschalten von Licht sinkt die Aktivierungsenergie, gleichzeitig sinkt auch der Vorfaktor, so dass die Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit weniger ausgeprägt ist. Dieser Einfluss ist auf dem Gebiet der Katalyse nicht unbekannt und wird in der Literatur häufig als Kompensationseffekt bezeichnet [89-90].



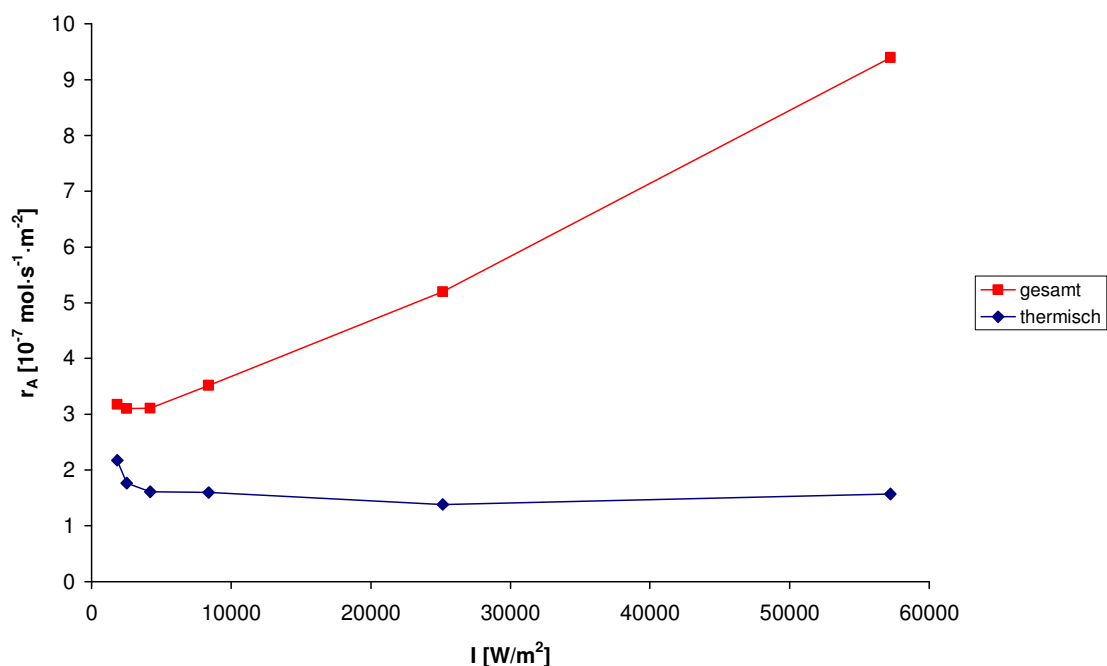
**Abbildung 29:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur  
 ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ ,  
 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )  
 angepasst nach Gleichungen (53) und (54)

Abbildung 29 zeigt den Verlauf der mittels des ARRHENIUS-Diagramms an den Kurvenverlauf angepassten Funktionen. Das Diagramm zeigt, dass sich die Kurven für die thermische und die Gesamtreaktion bei einer bestimmten Temperatur schneiden. Oberhalb dieser Temperatur wird die messbare Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der thermischen entsprechen, da diese über der nach diesen Formeln berechneten Gesamtgeschwindigkeit liegt. Das Licht hätte in diesem Fall keine Auswirkung mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine mögliche Interpretation für diesen Fall ist, dass bereits alle Oberflächenzentren thermisch aktiviert sind, so dass die Photonen keine zusätzlichen Zentren mehr schaffen können.

Die Temperatur, bei der dies stattfindet, berechnet sich zu  $T^* = 649 \text{ K}$ .

#### 4.4. Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die photokatalytische Aktivität

Zur Untersuchung der photokatalytischen Reaktion gehört weiterhin die Durchführung einer Messreihe zum Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit.



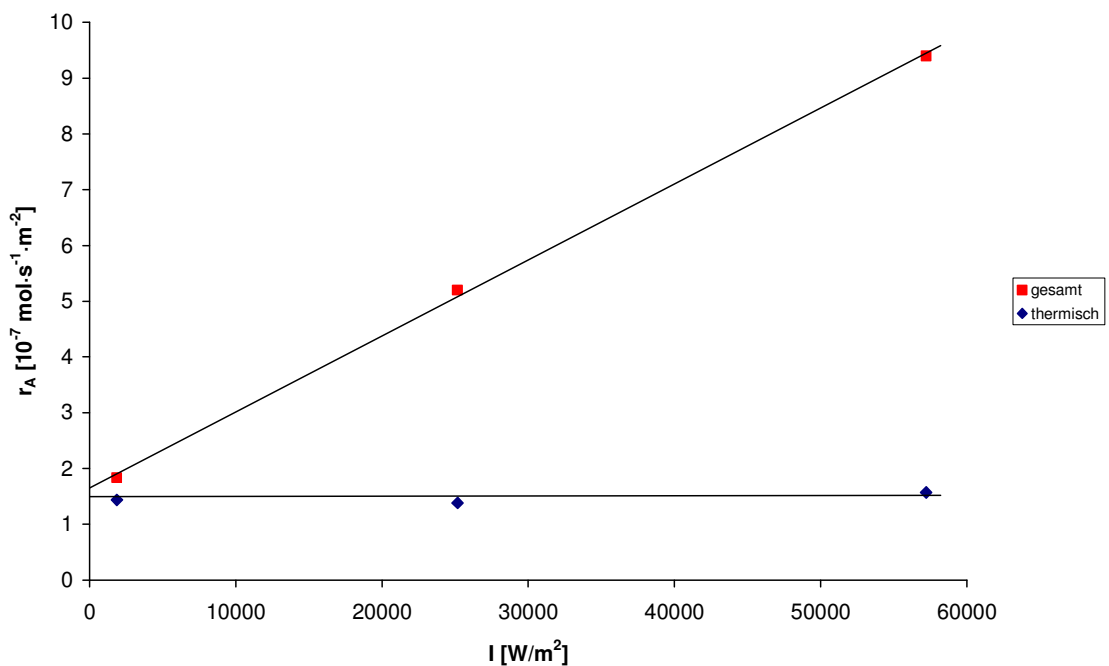
**Abbildung 30:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Bestrahlungsstärke  
( $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol}/\text{m}^3$  Sauerstoff;  $T = 516 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ ,  
400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Auch bei den Messungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bestrahlungsstärke wurde nach jeder einzelnen Messung mit Licht eine Messung ohne Bestrahlung durchgeführt, was in diesem Fall eine Beurteilung der Stabilität der thermischen Aktivität des Katalysators zulässt. Der thermische Anteil der Oxidation bleibt für hohe Bestrahlungsstärken wie erwartet konstant. Auffällig ist die höhere thermische Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen Bestrahlungsstärken. Denkbar wäre hier eine Veränderung des Katalysators. Dieser wurde zwar in der Vorbereitung bereits

deutlich höheren Bestrahlungsstärken ausgesetzt, allerdings nur in reiner Sauerstoffatmosphäre und nicht unter Reaktionsbedingungen.

Für die Gesamtreaktion ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Eine Sättigung tritt für die verwendeten Intensitäten nicht auf. Doch auch hier zeigen die Werte für geringe Bestrahlungsstärken nicht den linearen Anstieg.

Dass tatsächlich eine Veränderung des Katalysators auftritt, zeigt sich, wenn im Anschluss an die Messung bei 57222 W/m<sup>2</sup> nochmals die Bedingungen des zuerst aufgenommenen Messwertes eingestellt werden. Der gemessene Wert unterscheidet sich von dem zuerst gemessenen erheblich. Betrachtet man lediglich die letzten beiden Werte der Messreihe und den Wert der Wiederholungsmessung, so ergibt sich Abbildung 31.



**Abbildung 31:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der eingestrahlten Lichtmenge  
 ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m<sup>3</sup> Sauerstoff; T = 516 K, Katalysator: SnO<sub>2</sub>,  
 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)  
*ausgewählte Messwerte*

Abbildung 31 zeigt eine konstante thermische Reaktion und eine linear ansteigende Gesamtreaktion. Der Achsenabschnitt der beiden Geraden ist im Rahmen der Messgenauigkeiten identisch. Bei den bisher vorgestellten Messreihen trat dieser Effekt nicht in Erscheinung, da bei einer Bestrahlungsstärke von etwa 25000 W/m<sup>2</sup> gearbeitet wurde, bei der die Veränderung des Katalysators bereits vollzogen ist.

Bei dieser Veränderung des Katalysators handelt es sich möglicherweise um eine Art der Photokorrosion. Durch die Bestrahlung wird ein Teil der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Plätze vernichtet.

Die Werte in Abbildung 31 folgen einem Ansatz der Form

$$r_A^{ges} = r_A^{therm} + \xi \cdot I \quad (55)$$

mit

$$\xi = 1,36 \cdot 10^{-11} \frac{mol}{W \cdot s} \quad (56)$$

Der photokatalytische Teil der Reaktion addiert sich zum thermisch aktivierten Teil. Dabei ist der thermisch aktivierte Anteil von der Bestrahlungsstärke unabhängig, der photokatalytisch aktivierte Anteil steigt linear mit der Bestrahlungsstärke.

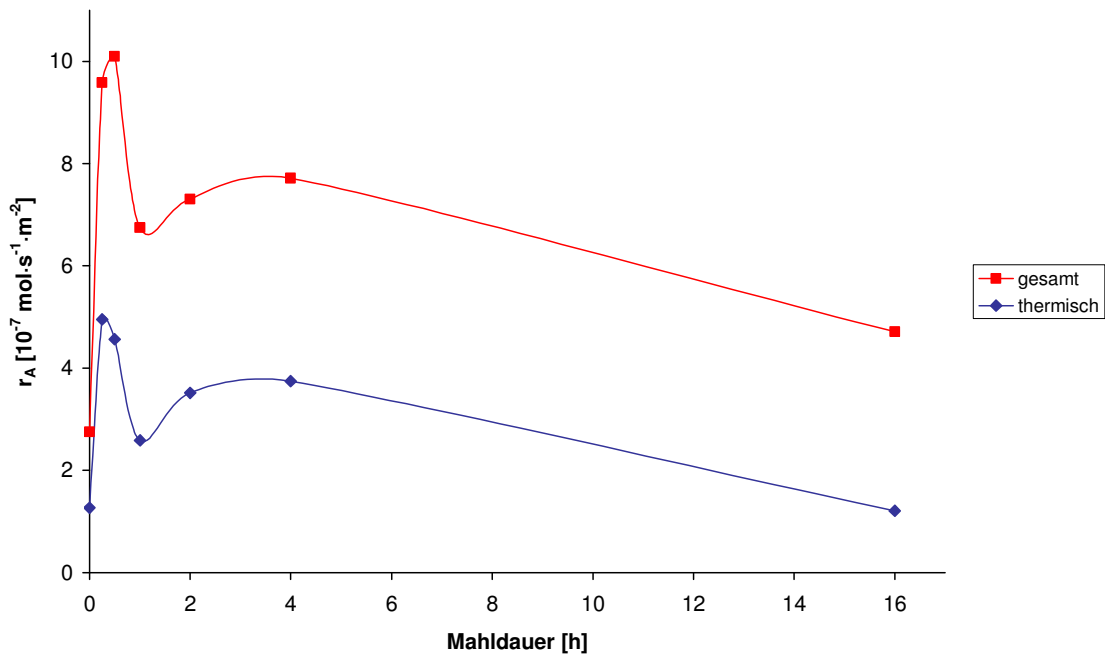


#### ***4.5. Einfluss der Mahldauer auf die katalytische Aktivität der thermischen und der photokatalytischen Reaktion***

Die bisher vorgestellten Ergebnisse wurden an Katalysatormaterial gemessen, welches zuvor 4 Stunden gemahlen worden war. Die Umsätze waren an ungemahlenem Material so gering, dass auf das gemahlene Material zurückgegriffen wurde. Die Möglichkeit, die Aktivität eines Katalysators durch Mahlen zu beeinflussen, ist bereits von Titan-dioxid bekannt [91].

Zur näheren Untersuchung des Einflusses des Kugelmahlens wurde das Katalysator-material 15 Minuten bis 16 Stunden gemahlen, dann wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des gemahlene Materials getestet.

Abbildung 32 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Mahldauer für die thermische und die Gesamtreaktion.



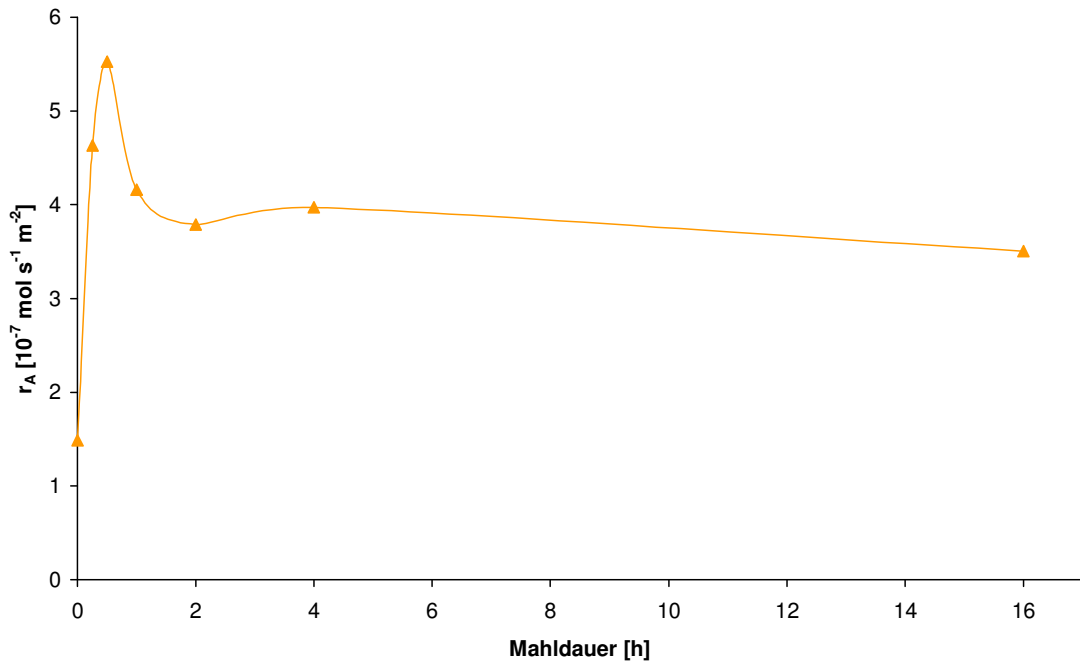
**Abbildung 32:** Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Mahldauer

( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 520 \text{ K}$ ;  
Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Der Einfluss der Mahldauer auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist für die thermische Reaktion und die Gesamtreaktion sehr ähnlich. Dies bestätigt nochmals, dass in beiden Fällen der gleiche Mechanismus abläuft.

Für eine sehr geringe Mahldauer von nur 15 Minuten ergibt sich bei beiden Kurven ein steiler Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Ab einer Mahldauer von etwa 30 Minuten sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab, um dann erneut anzusteigen. Für sehr lange Mahldauern (16 h) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab.

Nach Gleichung 55 lassen sich die thermische und die photokatalytische Reaktion separieren. Die durch Differenzbildung gewonnene Abhängigkeit der photokatalytischen Reaktion von der Mahldauer zeigt Abbildung 33.



**Abbildung 33:** Geschwindigkeit des photokatalytischen Anteils der Reaktion als Funktion der Mahldauer  
 ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 520 \text{ K}$ ;  
 Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Abbildung 33 zeigt, dass auch die Geschwindigkeit des photokatalytischen Anteils der Reaktion das erste Maximum durchläuft, welches für die thermische Reaktion beobachtet wurde. Das zweite Maximum, das für die thermische Reaktion beobachtet wurde, tritt bei der photokatalytischen Reaktion nicht auf. Für lange Mahldauern bleibt der photokatalytische Teil der Reaktion konstant.

Die Einflüsse, die zum ersten Anstieg und dem darauffolgenden Abfall der Kurven führen, müssen sowohl in die thermisch aktivierte als auch die photokatalytische Reaktion eingreifen. Denkbar ist, dass für geringe Mahldauern zunächst die BET-Oberfläche des Katalysators erhöht wird. Dies führt zu einem Anstieg sowohl der thermisch als auch der photokatalytisch aktivierten Reaktion. Der folgende Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit könnte auf eine durch das Mahlen vereinfachte Reduktion der Oberfläche zurückzuführen sein.

Der zweite Anstieg und auch der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit für hohe Mahldauern hingegen muss auf eine Veränderung des Katalysators zurückzuführen sein, welche nur die thermische Reaktion beeinflusst. Da festgestellt wurde, dass die thermische und die photokatalytische Reaktion nach dem gleichen Mechanismus ablaufen, muss man sich fragen, worin sich die beiden Arten der Anregung unterscheiden. Das Licht dringt in die oberen Atomlagen des Katalysators ein und ist dadurch in der Lage, auch Sauerstoff aus der zweiten Atomlage zu aktivieren. Die thermisch aktivierte Reaktion hingegen kann nur in der obersten Schicht stattfinden. Aus diesem Grund ist die thermische Reaktion stärker von der Oberflächenstruktur des Katalysators abhängig. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Bildung von Ecken und Kanten an der Oberfläche erklärt werden, an denen die thermische Reaktion besonders gut abläuft. Die sinkende Reaktionsgeschwindigkeit für lange Mahldauern kann auf eine Veränderung der Oberfläche zurückgeführt werden. Es bilden sich Gebiete, in denen kein  $\text{SnO}_2$  mehr vorliegt, sondern der Katalysator soweit unterstöchiometrisch wird, dass eine neue Phase gebildet wird, welche nicht mehr katalytisch aktiv ist.

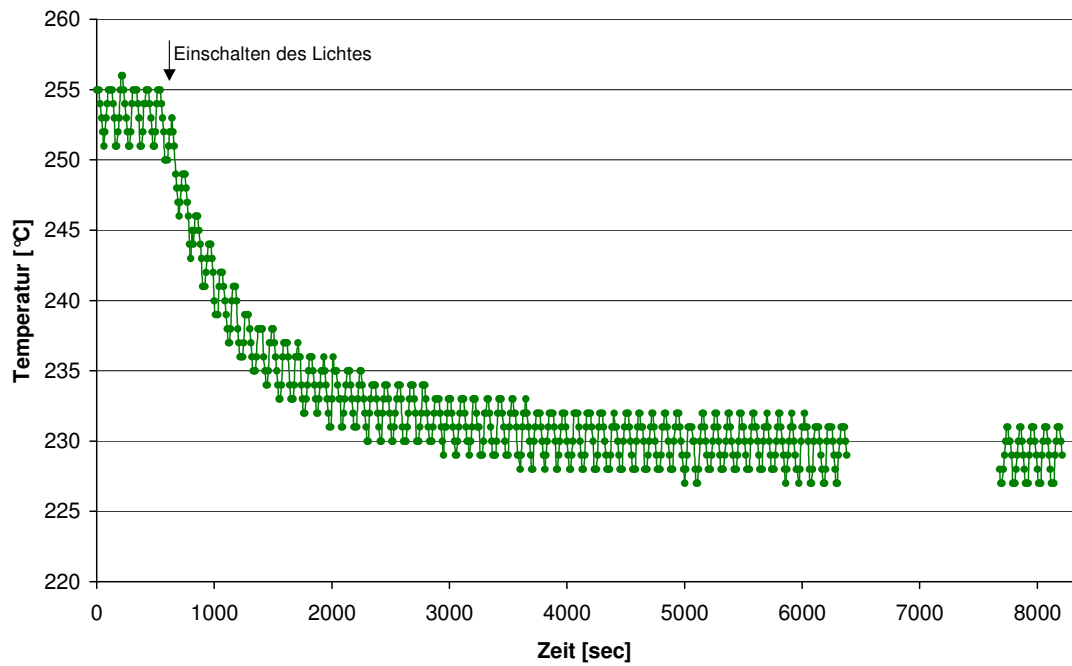
Eine Veränderung der Katalysatoroberfläche, welche durch Lichteinstrahlung hervorgerufen wird, tritt hier nicht in Erscheinung. Im Gegensatz zu den teilweise geringen Bestrahlungsstärken in Kapitel 4.4, wurde hier eine Bestrahlungsstärke von  $25156 \text{ W/m}^2$  eingestellt. Diese ist so hoch, dass die Veränderung der Oberfläche schon vor Aufnahme des ersten Messwertes abgeschlossen ist und somit kein Einfluss sichtbar ist.

### **4.6. Temperaturverlauf**

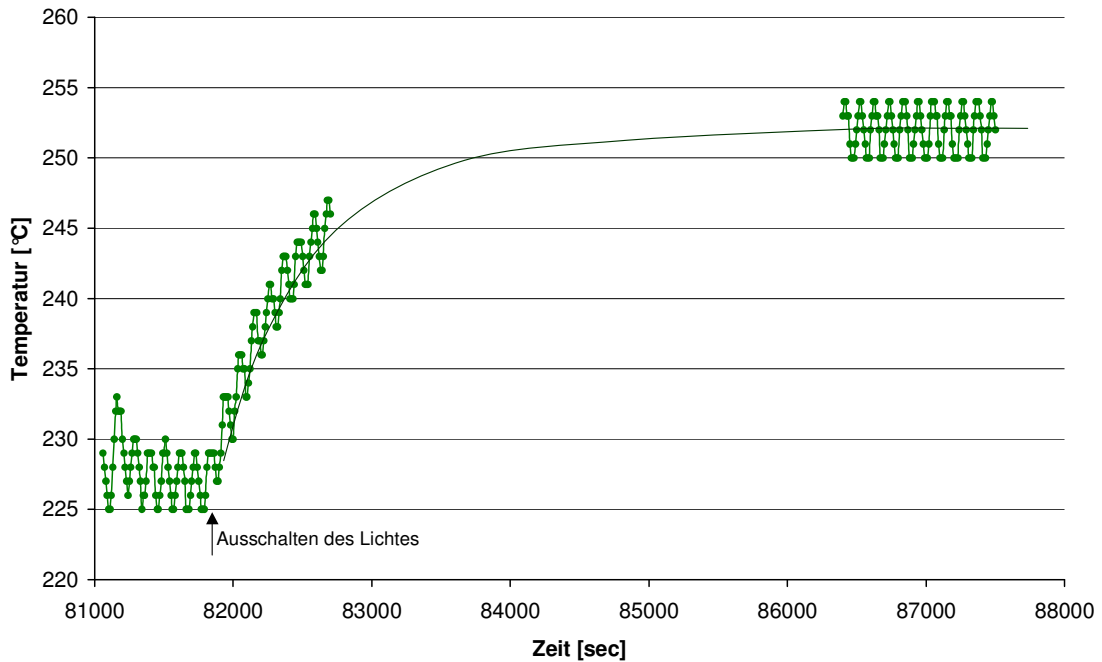
Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde eine weitere Auffälligkeit beim Temperaturverlauf festgestellt.

Durch die zwischen der Lampe und dem Reaktor angebrachte luftgekühlte Glasscheibe (siehe Abbildung 9), welche als IR-Filter diente, wurde ein Einfluss der Lampe auf die Reaktortemperatur ausgeschlossen oder zumindest minimiert.

Trotzdem war eine Veränderung der Temperatur, die im Reaktorboden gemessen wurde, beim Ein- und Ausschalten der Lampe zu verzeichnen. Der Verlauf der Temperaturkurve ist aufgrund der langen Versuchsdauer und der im Verhältnis dazu relativ kurzen Zeitkonstante der Temperaturveränderung in mehreren Diagrammen dargestellt. Es handelt sich bei Abbildung 34 und Abbildung 35 um eine Messung, diese Art der Darstellung dient rein der Übersichtlichkeit.



**Abbildung 34:** Temperaturverlauf während einer Messung  
( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ ,  
400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )  
a) Einschalten des Lichtes



**Abbildung 35:** Temperaturverlauf während einer Messung  
 ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ ,  
 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )  
 b) Ausschalten des Lichtes

Wie in Abbildung 34 zu erkennen ist, sinkt die Temperatur beim Einschalten des Lichtes und steigt erst beim Ausschalten Stunden später wieder an (Abbildung 35).

Die auftretenden periodischen Schwankungen sind durch das Ein- und Ausschalten des Heizelementes in der Heizplatte bedingt, der auftretende Effekt ist jedoch eindeutig größer und muss somit eine andere Ursache haben.

Es handelt sich nicht um einen kurzfristigen Effekt, der zunächst beim Ein-/Ausschalten auftritt und anschließend von der Heizplatte nachgeregelt und ausgeglichen wird, sondern die Temperatur bleibt auch Stunden nach dem Einschalten des Lichts konstant niedrig.

Eine Beeinflussung der Energie, die der Heizplatte zugeführt wird, durch die große Leistungsaufnahme der Lampe kann ausgeschlossen werden. Die Arbeitsweise der Heizplatte wird nicht beeinträchtigt. Die Regelung der Heizplatte erfolgt nach wie vor in der vorgesehenen Weise. Dass dies nicht der Grund für die Temperaturenniedrigung der Katalysatorplatte sein kann, zeigt sich auch daran, dass dieser Effekt auch bei Raumtemperatur und ausgeschalteter Heizplatte zu messen ist.

Um den Sachverhalt verstehen zu können, ist eine nähere Betrachtung der Anordnung der Temperaturmesspunkte nötig. Die angegebenen Temperaturen werden im Reaktorboden gemessen (siehe Abbildung 9), die Regelung der Temperatur erfolgt jedoch über ein internes Thermoelement der Laborheizplatte, auf welcher der Reaktor steht. Sowohl die Oberfläche der Heizplatte als auch der Reaktorboden und die Trägerplatte, auf der sich der Katalysator befindet, bestehen aus Metall, was einen guten Wärmeübergang ermöglicht.

Bedenkt man, dass die Regelung der Heizplatte bestrebt ist, stets die gleiche Temperatur zu erreichen, so heißt das, dass dem System ständig Energie entzogen werden muss. Der Effekt muss dabei so groß sein, dass sich ein Temperaturgradient zwischen dem Reaktorboden (wo die erniedrigte Temperatur gemessen wird) und der Heizplatte (welche durch die interne Regelung auf die gleiche Temperatur gebracht wird) aufbaut. Der Effekt ist in Anbetracht der geringen Katalysatormenge im Verhältnis zur Metallmasse und des großen Temperaturunterschieds enorm.

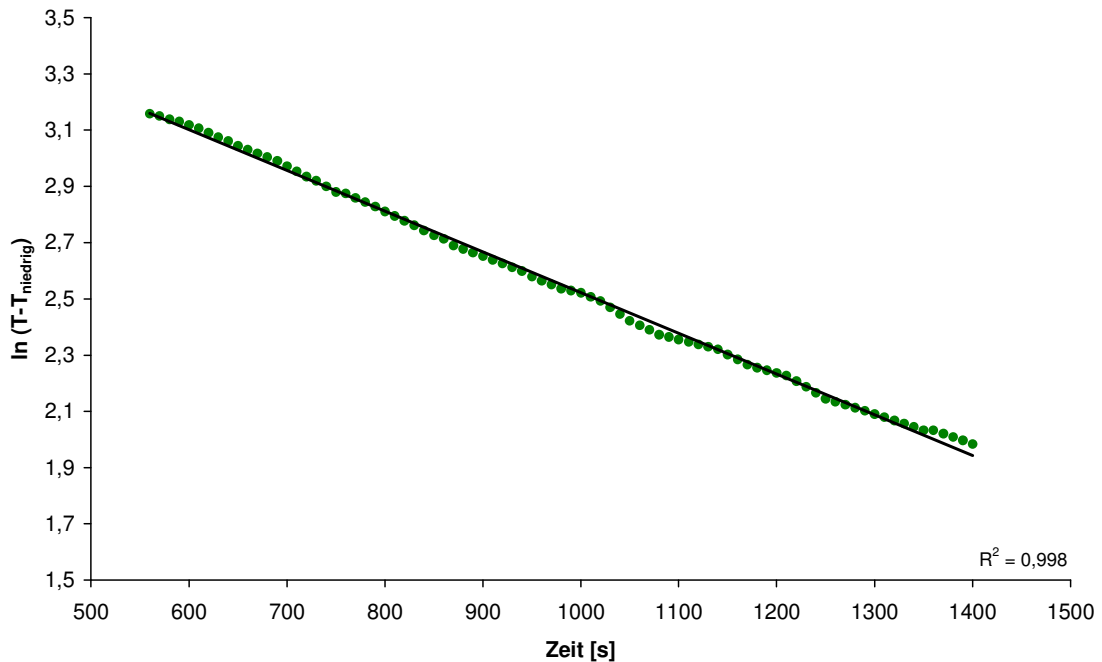
Ein möglicher Effekt, der zu einer Temperaturenniedrigung bei Einschalten des Lichtes führen könnte, wäre eine endotherme Reaktion, möglicherweise eine Desorption. Der Effekt scheint jedoch zu groß, um dadurch hinreichend erklärt werden zu können.

Denkbar wäre eventuell auch, dass die Katalysatorschicht an ihrer Oberfläche durch das eingestrahelte Licht verändert wird und ein Strom zwischen der Oberfläche und den tieferliegenden bulk-Phase fließt. Der dadurch auftretende PELTIER-Effekt [92-93] wäre jedoch viel zu gering, als dass sich damit der gemessene Temperaturunterschied erklären ließe. Auch andere elektrothermische Effekte erklären dies nicht [94].

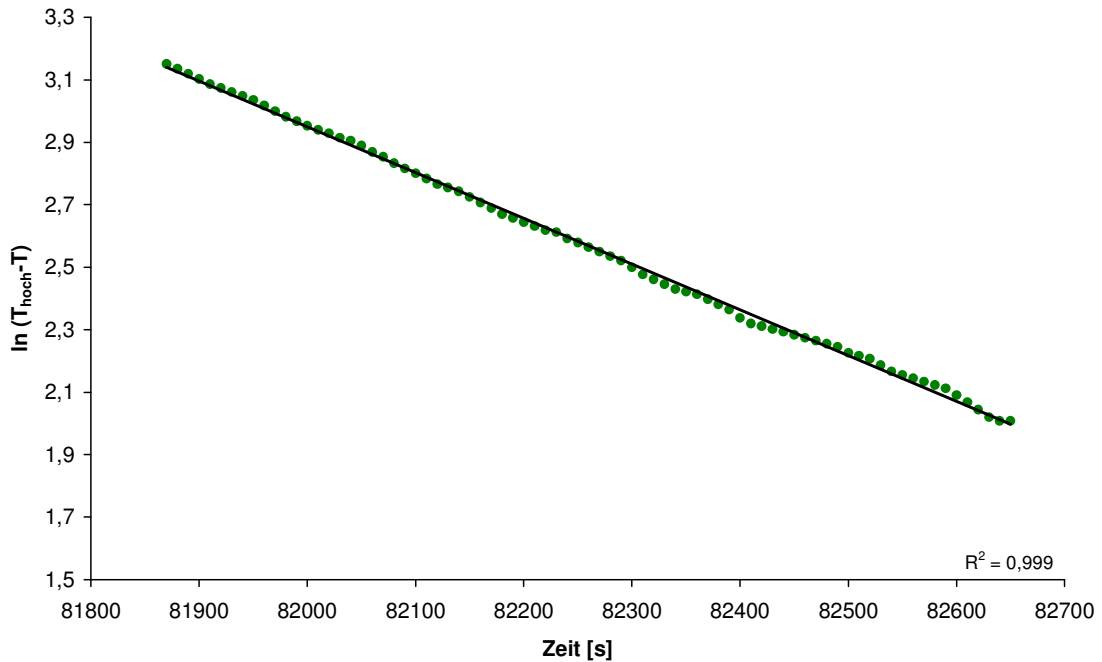


Der elektrokalorische (EC) Effekt beschreibt die Änderung der Temperatur eines Materials bei Ein- oder Ausschalten eines elektrischen Feldes [95]. Die Temperaturänderung durch diesen Effekt ist jedoch meist deutlich geringer. Selbst der als „gigantisch“ beschriebene Effekt an einem Mischoxid beträgt nur 12 K [96].

Wenn man die periodischen Schwankungen herausmittelt und die Differenz von Temperatur und Gleichgewichtstemperatur logarithmiert, so erhält man für die Anfangsgeschwindigkeiten des Anstiegs bzw. des Abfalls die in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellten Kurven.



**Abbildung 36:** Logarithmische Darstellung der zeitabhängigen Temperaturänderung während einer Messung für die Temperaturerniedrigung nach Einschalten des Lichtes  
( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )



**Abbildung 37:** Logarithmische Darstellung der zeitabhängigen Temperaturänderung während einer Messung für die Temperaturerhöhung nach Ausschalten des Lichtes  
( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Die Geradengleichungen lauten:

$$\ln(T - T_{\text{niedrig}}) = -0,00145 t + 3,972 \quad (57)$$

$$\ln(T_{\text{hoch}} - T) = -0,00147 t + 123,2 \quad (58)$$

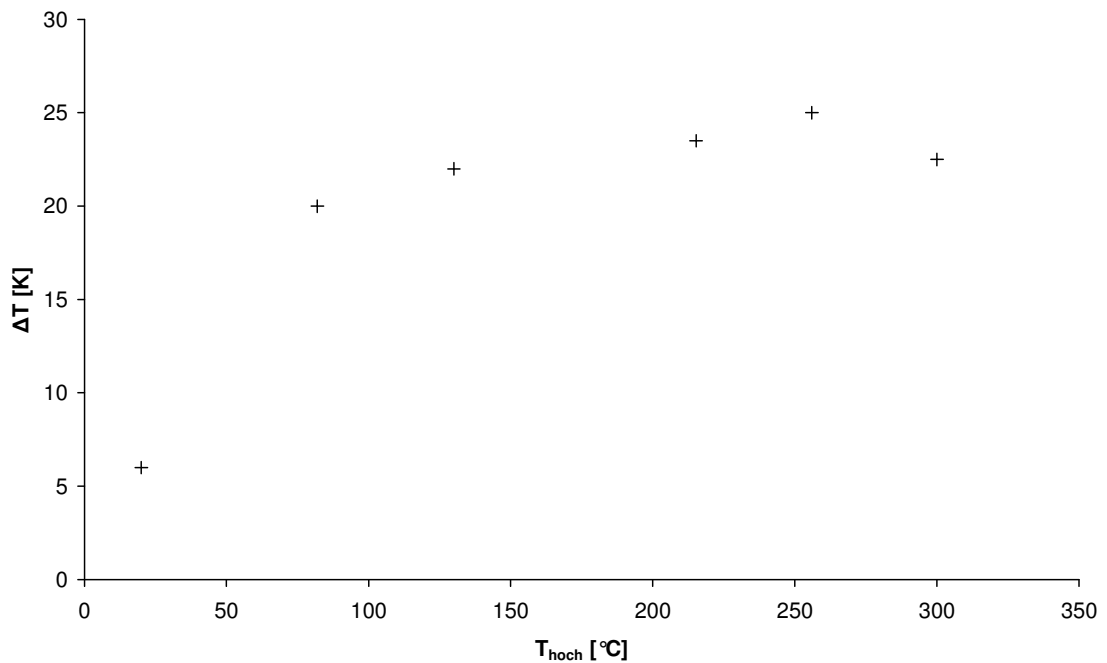
Hierbei ist  $T(t)$  die zum Zeitpunkt  $t$  gemessene Temperatur,  $T_{\text{hoch}}$  die Gleichgewichtstemperatur im Dunkeln und  $T_{\text{niedrig}}$  die Gleichgewichtstemperatur bei Bestrahlung.

Durch die fortlaufende Zeitachse haben die berechneten Achsenabschnitte keine Aussagekraft; interessant sind die  $\ln(\Delta T)$ -Werte zum Zeitpunkt des Ein- bzw. Ausschalten des Lichtes.

Es ergibt sich für  $t = 510 \text{ s}$  (Zeitpunkt des Einschaltens)  $\ln(T - T_{\text{niedrig}}) = 3,23$  und für  $t = 81820 \text{ s}$  (Zeitpunkt des Ausschaltens)  $\ln(T_{\text{hoch}} - T) = 3,21$ .

Die Übereinstimmung von Steigung und Funktionswert zum Zeitpunkt des Ein- bzw. Ausschaltens der beiden Geraden zeigt, dass es sich beim Ein- und Ausschalten um den gleichen Prozess handeln muss.

Betrachtet man die Temperaturänderung bei Bestrahlung als Funktion der Temperatur, so ergibt sich das in Abbildung 38 gezeigte Bild. Als Bezugstemperatur ist die Ausgangstemperatur gewählt, welche ohne Bestrahlung am Katalysator herrscht.



**Abbildung 38:** Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Bezugstemperatur  
( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ ,  
400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ )

Für eine zufriedenstellende Deutung dieser Messergebnisse müssen weitere detaillierte Messungen durchgeführt werden.

Bestrahlt man eine Katalysatorplatte, welche aus ungemahlenem Zinndioxid hergestellt wurde, mit der beschriebenen Quecksilber-Lampe, findet man ebenfalls eine Temperaturerniedrigung. Dieser Effekt tritt nicht nur auf, wenn sich die Katalysatorplatte in einer Atmosphäre aus Kohlenwasserstoff und Sauerstoff befindet, sondern auch in Luft.

Gleiches gilt auch für Katalysatorplatten aus Titandioxid [43]. Auch hier kann eine Temperaturerniedrigung eindeutig nachgewiesen werden.

In beiden Fällen ist die Temperaturdifferenz weniger stark aber noch eindeutig messbar.

### 4.7. *Vergleich mit Titandioxid*

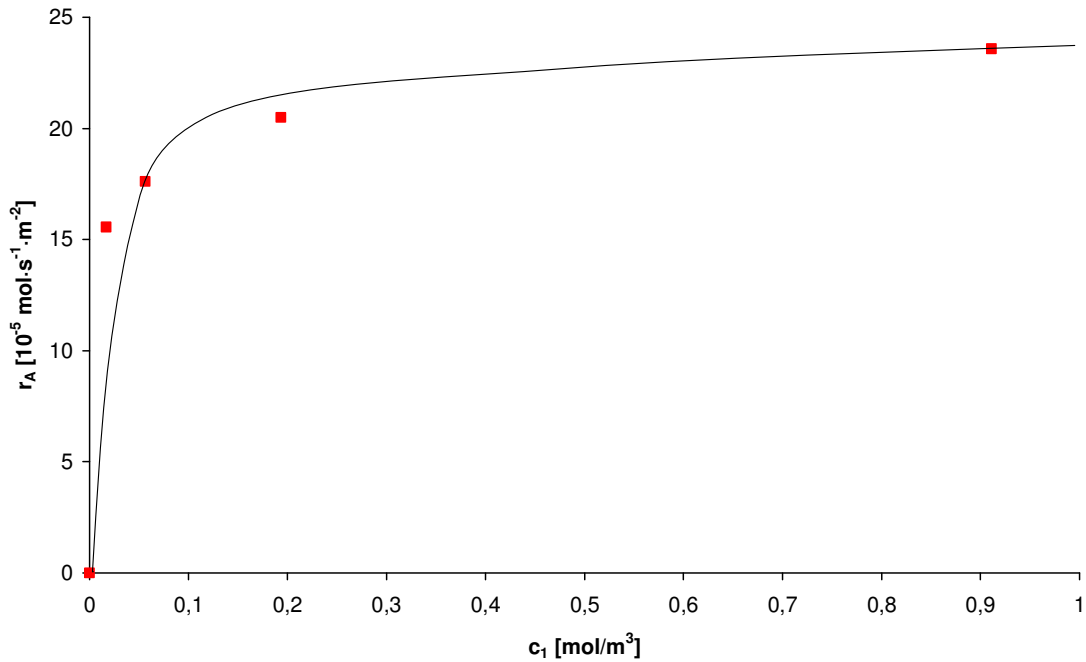
Nach der Beschreibung der verschiedenen Einflussgrößen für die Photokatalyse an Zinndioxid und der Entwicklung eines Modells, das diese Einflüsse beschreibt, stellt sich die Frage, inwieweit dieses Modell für andere Photokatalysatoren anwendbar ist.

Der Photokatalysator Titandioxid ist bereits intensiv untersucht worden, so dass die entsprechenden Untersuchungsergebnisse der Literatur entnommen werden können. Zunächst ist festzuhalten, dass die Einlaufphase bis zum Erreichen eines stationären Zustands während einer Messung an Zinndioxid deutlich länger dauert als dies bei einer Messung an Titandioxid der Fall ist. An Titandioxid dauern diese Einlaufphasen lediglich 2 bis 4 Stunden [43]. Bei der Reaktion an Zinndioxid dauert diese Zeitspanne wie Abbildung 11 beispielhaft zeigt 10 bis 24 Stunden. Die langen Einstellzeiten deuten auf eine Gas-Feststoff-Reaktion hin. Diese läuft offensichtlich an Zinndioxid deutlich langsamer ab als an Titandioxid.

Als erste Einflussgrößen werden auch an Titandioxid die **Konzentrationsabhängigkeiten** betrachtet.

Abbildung 39 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an Titandioxid von der Ethenkonzentration.

Es liegen keine Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kohlenwasserstoffkonzentration für die Totaloxidation von Propen an Titandioxid vor. Da es sich aber bei beiden Stoffen, Ethen und Propen, um kurzketten Kohlenwasserstoffe handelt, kann eine qualitativ identische Abhängigkeit von der Kohlenwasserstoffreaktion angenommen werden [43].



**Abbildung 39:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethen an Titandioxid als Funktion der Kohlenwasserstoffkonzentration  
 ( $I_{\text{absorbiert}} = 14,5 \text{ W/m}^2$ ,  $8,8 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 313 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ ,  $506 \text{ g}$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $A = 150 \text{ cm}^2$ ) [97]

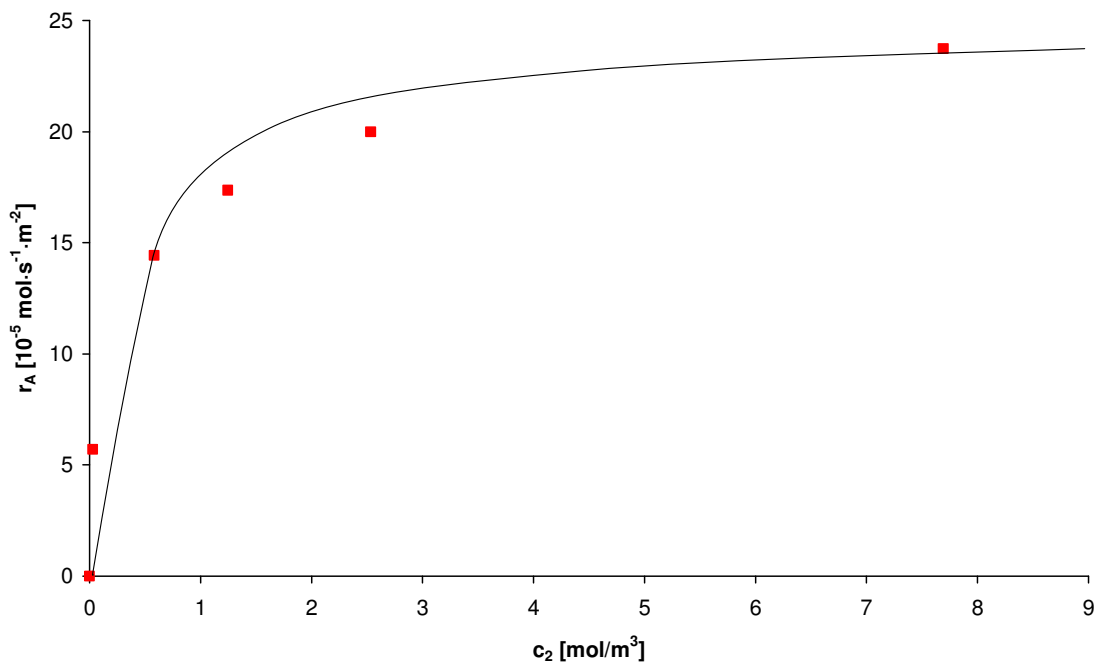
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethen an Titandioxid zeigt für geringe Kohlenwasserstoffkonzentrationen einen starken Anstieg. Für höhere Konzentrationen bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit konstant.

Im Vergleich mit dem entsprechenden Diagramm für die Totaloxidation von Propen an Zinndioxid (Abbildung 23), lässt sich zunächst feststellen, dass der Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit an Titandioxid deutlich größer ist als an Zinndioxid.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kohlenwasserstoffkonzentration für hohe Konzentrationen tritt an beiden Katalysatoren auf. Für die Totaloxidation an Titandioxid muss eine Konzentration von über  $0,2 \text{ mol/m}^3$  Ethen eingestellt werden, damit die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Ethenkonzentration wird. Für die Reaktion an Zinndioxid hingegen erreicht man die Unabhängigkeit von der Kohlenwasserstoffkonzentration bereits bei Konzentrationen von weniger als

$10^{-4} \text{ mol/m}^3$ . Selbst wenn man die unterschiedlichen Betriebsbedingungen berücksichtigt, ist dieser Unterschied von mehreren Größenordnungen immens.

Abbildung 40 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an Titandioxid von der Sauerstoffkonzentration.



**Abbildung 40:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethen an Titandioxid als Funktion der Sauerstoffkonzentration

( $I_{\text{absorbiert}} = 14,5 \text{ W/m}^2$ ,  $0,7 \text{ mol/m}^3$  Propen;  $T = 313 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 506 g;  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $A = 150 \text{ cm}^2$ ) [97]

Die Reaktionsgeschwindigkeit läuft nach einem starken Anstieg für geringe Sauerstoffkonzentrationen gegen einen Grenzwert. Die Geschwindigkeit der Reaktion an Zinndioxid zeigt bis zu einer Sauerstoffkonzentration von  $40 \text{ mol/m}^3$  kein solches Sättigungsverhalten (Abbildung 24).

Es ist möglich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an Zinndioxid bei höheren als den hier verwendeten Sauerstoffkonzentrationen ebenfalls einem Grenzwert zustrebt. Um dies zu überprüfen, müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Dafür ist ein anderer Reaktor nötig, in welchem Messungen bei Drücken über 1 bar gemacht werden können.

Nimmt man an, dass beide Kurven den gleichen Verlauf zeigen und nur die Sauerstoffkonzentrationsachse verschoben ist, so müsste die Krümmung, die bei der Reaktion an Zinndioxid für sehr kleine Sauerstoffkonzentrationen beobachtet wurde, auch für die Geschwindigkeit der Reaktion an Titandioxid auftreten. Da die Untersuchungen an Titandioxid den genauen Verlauf für sehr geringe Sauerstoffkonzentrationen nicht erfassen, kann dies auf der Grundlage der vorliegenden Messungen nicht entschieden werden.

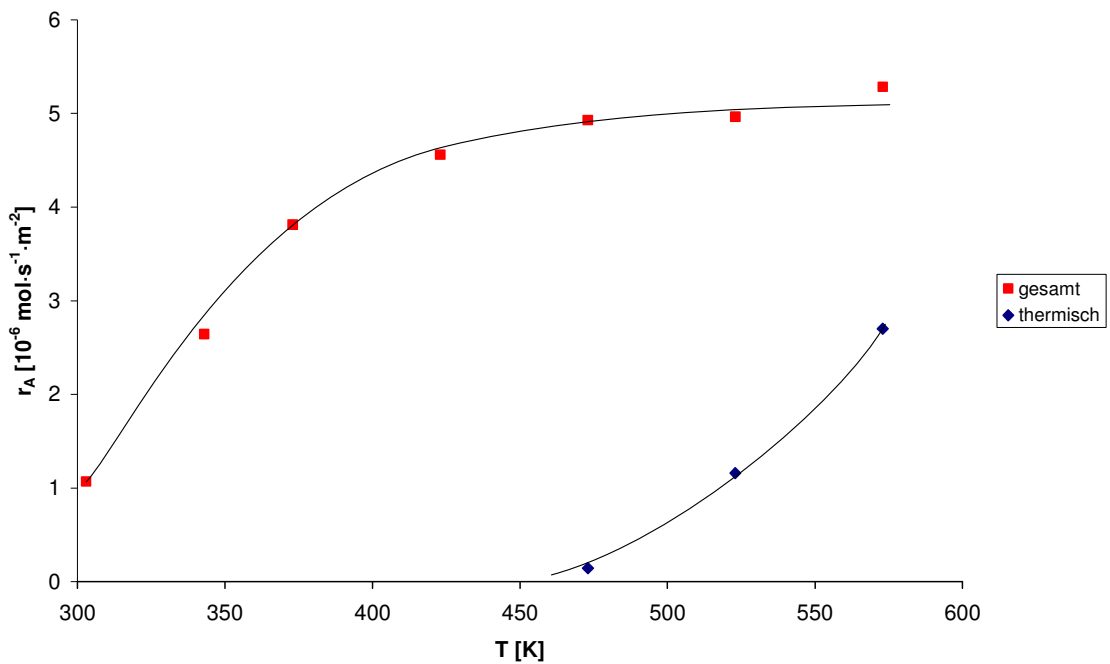
Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Propen- und Sauerstoffkonzentration zeigen, dass an Zinndioxid ein größeres Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenwasserstoff für die Reaktion nötig ist. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit an Zinndioxid für die Kohlenwasserstoffabhängigkeit bereits bei geringeren Konzentrationen unabhängig von dieser Einflussgröße wird. Bezüglich der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration hingegen ist es genau anders herum. Hier zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit an Titandioxid bereits ein Sättigungsverhalten, wenn dies für die Reaktion an Zinndioxid noch lange nicht der Fall ist.

Dies kann so interpretiert werden, dass die Sauerstoffaktivierung an Zinndioxid deutlich schwieriger ist als an Titandioxid. Die Verfügbarkeit von Sauerstoff für die Reaktion ist somit an Titandioxid besser.

Die Frage, ob an den verschiedenen Katalysatormaterialien der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegt, ist damit allerdings noch nicht beantwortet. Die Materialien unterscheiden sich aber deutlich in ihrem „Sauerstoffbedarf“.



Die bisher betrachteten Untersuchungen an Titandioxid sind bei wiederum bei 313 K vorgenommen worden. Bei dieser Temperatur ist die Reaktion an Zinndioxid noch nicht messbar; es sind weit höhere Temperaturen nötig. Als nächstes soll deswegen die **Temperaturabhängigkeit** der Reaktionsgeschwindigkeit an den beiden Katalysatoren verglichen werden.



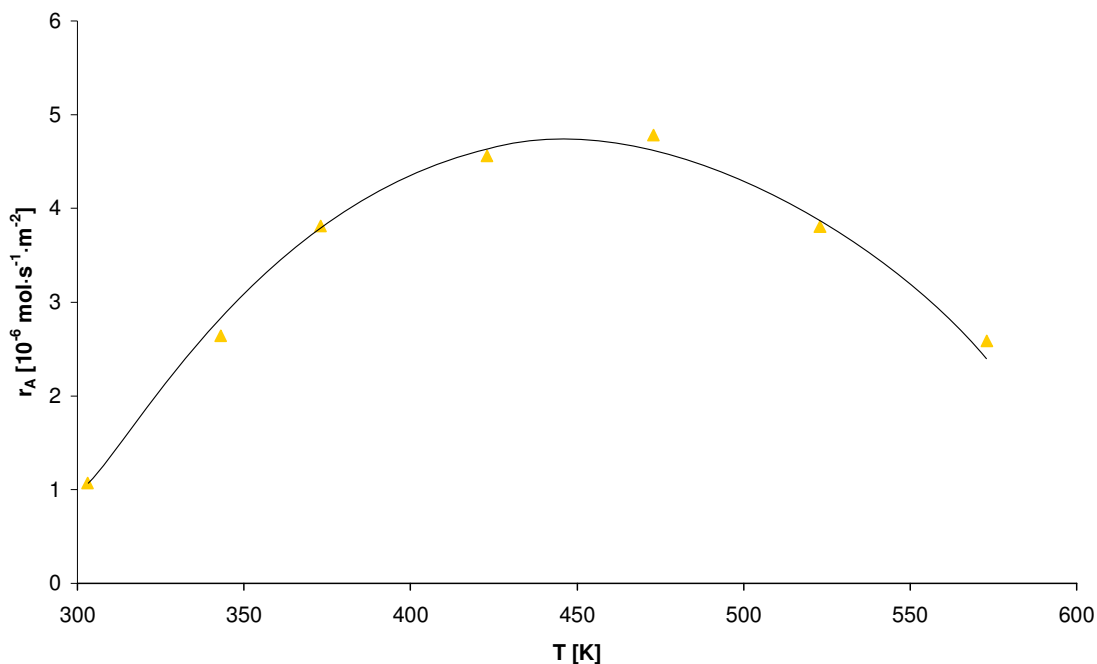
**Abbildung 41:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Temperatur

( $I_{\text{absorbiert}} = 13 \text{ W/m}^2$ ,  $1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $4,46 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [98]

Abbildung 41 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation von Propen an Titandioxid. Dabei ist sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit ohne als auch mit Beleuchtung aufgetragen.

Die Kurve, die die Reaktionsgeschwindigkeit der thermisch aktivierten Reaktion zeigt, steigt mit der Temperatur an. Unter 450 K ist keine messbare thermische Reaktion vorhanden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Bestrahlung hingegen zeigt einen starken Anstieg bei niedrigen Temperaturen, der sich für höhere Temperaturen stark abflacht. HAEGER [98] ermittelt den Anteil der photokatalytischen Reaktion durch Differenzbildung aus den beiden Messreihen. Es ergibt sich ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Kurvenverlauf ist in Abbildung 42 dargestellt.



**Abbildung 42:** Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Totaloxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Temperatur  
( $I_{\text{absorbiert}} = 13 \text{ W/m}^2$ ,  $1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $4,46 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [98]

HAEGER erklärt die abnehmende Geschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion für hohe Temperaturen durch eine Verzerrung der Gitterstruktur des Katalysators durch die zunehmende Reduktion [98]. Aufgrund dieser Gitterveränderung stehen weniger aktive Zentren zur Verfügung.

Der Vergleich mit der Reaktion an Zinndioxid (Abbildung 27) zeigt deutliche Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit, aber auch einige Gemeinsamkeiten.

Der Kurvenverlauf für die thermische Reaktion an den beiden Katalysatoren ist gleich. Sogar die niedrigste Temperatur bei der die thermische Katalyse messbar ist, ist mit etwa 470 K identisch. Das Ergebnis spricht dafür, dass der Ablauf der thermischen aktivierte Katalyse an den beiden oxidischen Materialien gleich ist.

Dies ist ein deutlicher Unterschied zur photokatalytischen Reaktion, wo sich unterschiedliche Kurvenverläufe für die beiden Katalysatoren zeigen.

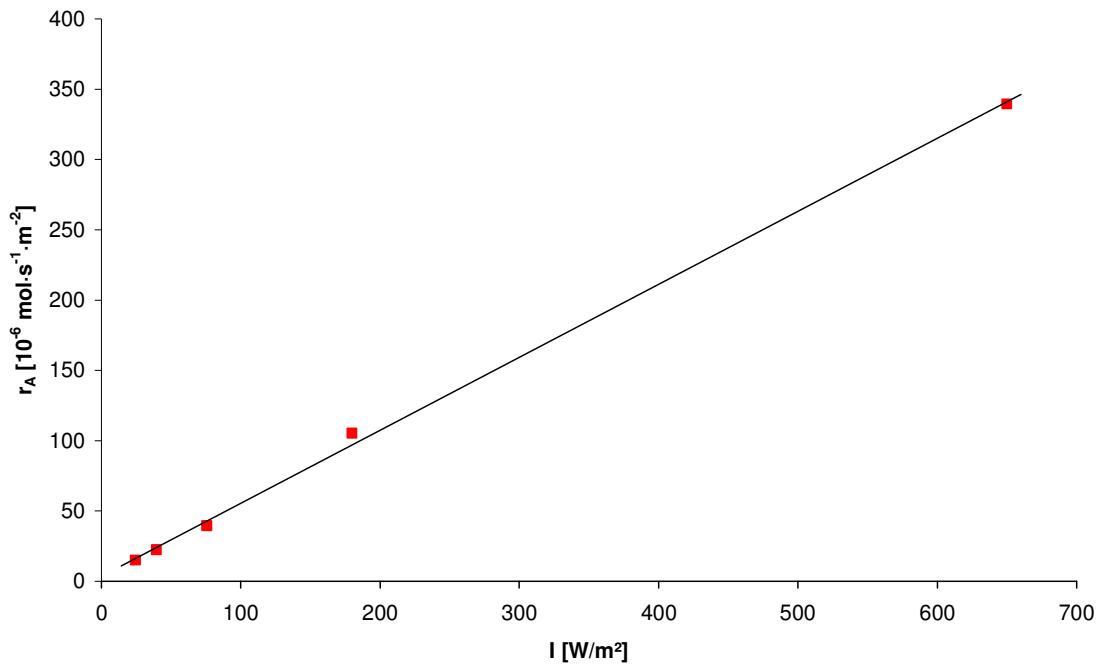
Abbildung 27 zeigt einen exponentiellen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit an Zinndioxid bei Beleuchtung. Dies deckt sich nicht mit den Untersuchungen an Titandioxid in Abbildung 41, bei denen die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion für höhere Temperaturen konstant ist. Auch setzt die photokatalytische Reaktion an Zinndioxid erst bei höheren Temperaturen ein.

An dieser Stelle stellt sich wiederum die Frage, ob die Kurve für die Reaktion an Zinndioxid gegenüber der Kurve für die Reaktion an Titandioxid lediglich zu höheren Temperaturen verschoben ist oder einen grundsätzlich anderen Verlauf zeigt.

Die Tatsache, dass für Temperaturen unter 270 K (für Titandioxid) bzw. 400 K (für Zinndioxid) kaum noch eine photokatalytische Reaktion messbar ist, zeigt, dass zusätzlich zu der durch das Licht eingestrahlt Energie eine bestimmte thermische Energie nötig ist, damit die Reaktion ablaufen kann.

Die höhere thermische Energie, die für die Reaktion an Zinndioxid nötig ist, kann durch die gehemmte Sauerstoffaktivierung erklärt werden. Diese Hemmung könnte auch eine Erklärung für die Verschiebung zu höheren Temperaturen sein. Es ist möglich, dass der Kurvenverlauf für höhere Temperaturen dem der Reaktion an Titandioxid entspricht. Um dies bestätigen oder widerlegen zu können, sind weitere Untersuchungen an Zinndioxid bei höheren Temperaturen nötig.

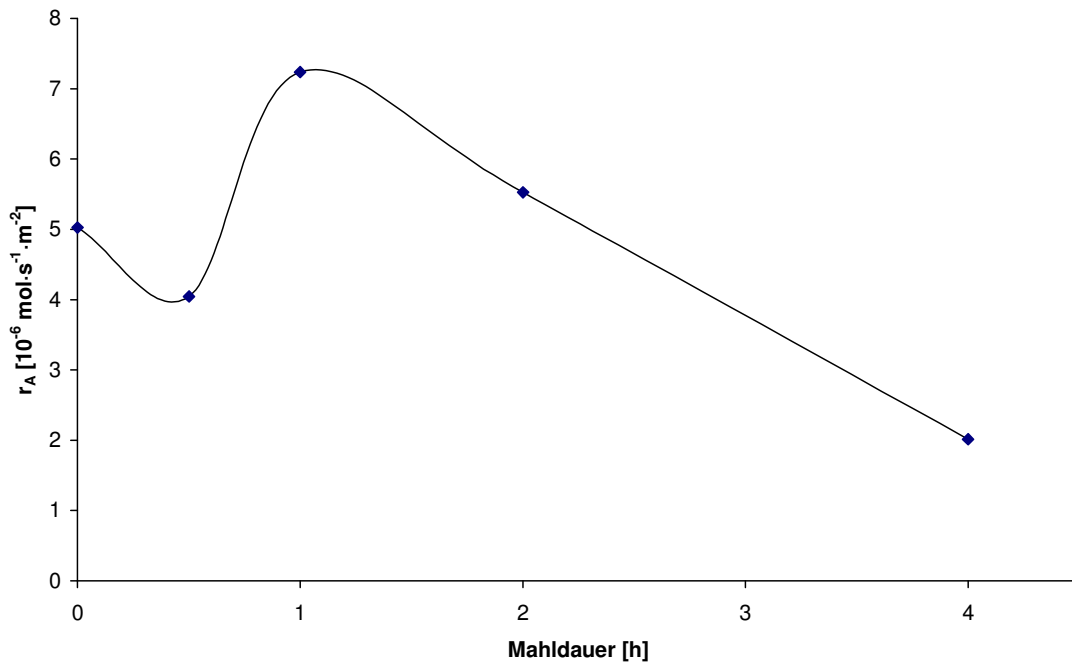
Die Abhängigkeit der Reaktion an Titandioxid von der **Bestrahlungsstärke** ist in Abbildung 43 dargestellt.



**Abbildung 43:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Bestrahlungsstärke  
 ( $1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $9,25 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 433 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [43]

Abbildung 43 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Bestrahlungsstärke. Ein Achsenabschnitt wie in Abbildung 30 für die Reaktion an Zinndioxid ist nicht erkennbar. Dies heißt, dass die thermische Reaktion an Titandioxid gegenüber der photokatalytischen Reaktion vernachlässigbar klein sein muss. Dies ist laut HAEGER für die betrachtete Temperatur in der Tat der Fall [98].

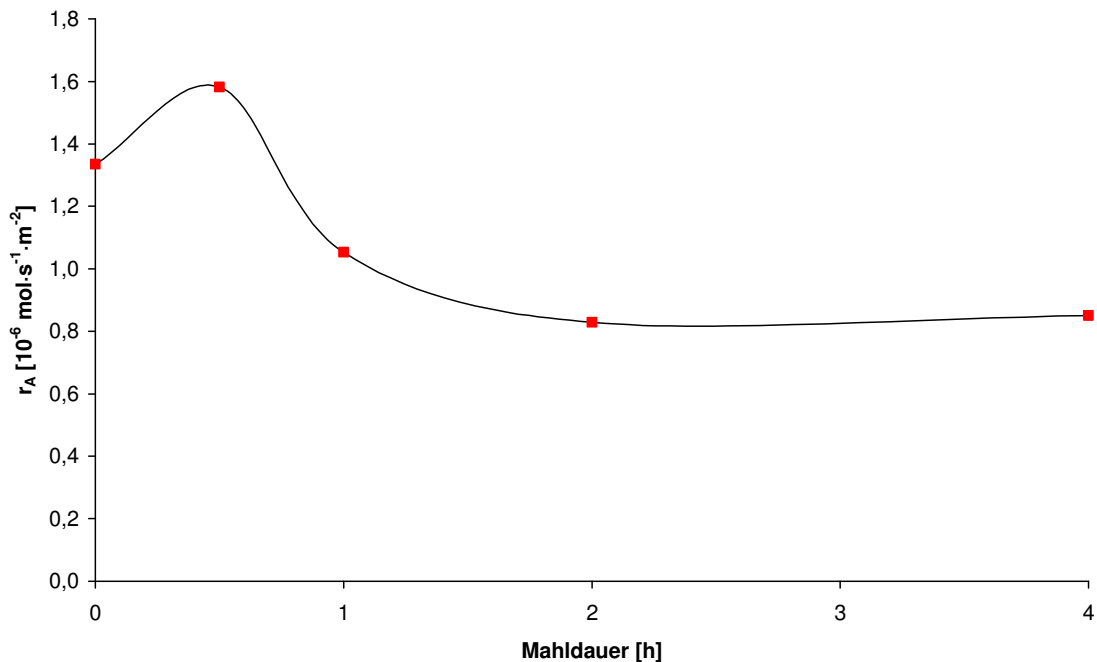
Auch an Titandioxid wurden bereits Untersuchungen an gemahlenem Material vorgenommen. Die Ergebnisse für die Abhängigkeit der thermischen Katalyse von der **Mahldauer** sind in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 44:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Oxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Mahldauer  
 ( $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $22,0 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 573 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ ,  $200 \text{ mg}$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [91]

Abbildung 44 zeigt den gleichen Kurvenverlauf für die thermisch aktivierte katalytische Reaktion an Titandioxid wie Abbildung 32 für die gleiche Reaktion an Zinndioxid, nur der starke Anstieg zu Beginn fehlt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das verwendete Titandioxid-Material bereits vor dem Mahlvorgang eine so große Oberfläche hatte, dass diese durch das Mahlen kaum noch gesteigert werden konnte.

Für die Gesamtreaktion an Titandioxid bei Bestrahlung ergibt sich jedoch ein anderes Bild, welches in Abbildung 45 dargestellt ist.



**Abbildung 45:** Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion an Titandioxid als Funktion der Mahldauer  
 ( $I = 24 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $22,0 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 423 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [91]

In Abbildung 45 ist kein zweites Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen. Der Kurvenverlauf entspricht dem für den photokatalytischen Anteil der Reaktion an Zinndioxid in Abbildung 33. Dieses Ergebnis unterstreicht die Tatsache, dass an Titandioxid bei Lichteinstrahlung der Anteil der thermisch aktivierten Katalyse verschwindend gering ist. Somit tritt nur ein Maximum auf. Der deutlich schwächere Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum durch die bereits vor dem Mahlen sehr große BET-Oberfläche des Titandioxids zu erklären.

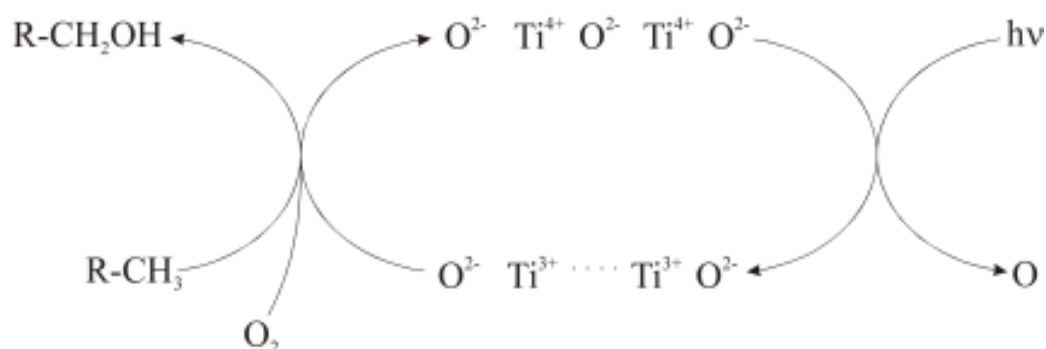
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es sowohl Übereinstimmungen als auch Unterschiede zwischen den katalytischen Reaktionen an Zinndioxid und Titandioxid gibt.

Der größte Unterschied liegt in der Sauerstoffverfügbarkeit. Während diese für die Reaktion an Titandioxid keine Probleme bereitet, ist sie für die Reaktion an Zinndioxid der limitierende Faktor. Dies führt dazu, dass die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten an Titandioxid generell um ein bis zwei Größenordnungen größer sind als die Reaktionsgeschwindigkeiten an Zinndioxid.

Zudem kann die Zinndioxidoberfläche von Propen und Zwischenprodukten blockiert werden, da nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Da an der Titandioxidoberfläche genügend Sauerstoff vorhanden ist, reagieren die Zwischenprodukte schneller ab. Dies führt dazu, dass die Blockierung der Oberfläche in der Kinetik der Reaktion keine Rolle spielt.

Der Mechanismus der ablaufenden Reaktionen ist jedoch für die Reaktionen an den beiden Katalysatormaterialien gleich. In beiden Fällen spielt der Gittersauerstoff die entscheidende Rolle.

Dies deckt sich mit dem für die Oxidation von Alkanen an Titandioxid beschriebenen katalytischen Kreis, welcher in Abbildung 46 dargestellt ist [19].



**Abbildung 46:** Katalytischer Kreis für die photokatalytische Oxidation von Alkanen an Titandioxid [19]

Es lässt sich für beide Reaktionen sagen, dass es sich um modifizierte MARS-VAN KREVELEN-Mechanismen handelt. Gittersauerstoff wird dem Katalysator entzogen und in einer späteren Teilreaktion wieder eingebaut. Die Sauerstoffaktivierung ist dabei an Titandioxid deutlich einfacher als an Zinndioxid.



### 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Einflussgrößen der thermischen und der Photokatalyse an Zinndioxid am Beispiel der Propenverbrennung untersucht. Dafür wurde Zinndioxid in einen Durchflussrührkessel-Reaktor gebracht, welcher mit einem Sauerstoff-Propen-Gasgemisch durchströmt wurde. In den einzelnen Experimenten wurden folgende Einflussgrößen variiert: Sauerstoff- und Propenkonzentration, Temperatur, Bestrahlungsstärke und Mahldauer des Katalysators.

Zunächst wurde die thermische aktivierte Katalyse an Zinndioxid untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weitgehend unabhängig von der Propenkonzentration. Die Sauerstoffabhängigkeit ist nur für hohe Sauerstoffkonzentrationen linear, für sehr kleine Sauerstoffgehalte verläuft die Kurve jedoch gekrümmt.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Modell entwickelt, welches sowohl Gittersauerstoff als auch molekular adsorbierten Sauerstoff sowie atomar adsorbierten Sauerstoff als reaktive Sauerstoffspezies formuliert.

Die Aktivierungsenergie der thermischen Reaktion ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu  $E_A = 61,9 \text{ kJ/mol}$ .

Das gleiche Modell ist auch auf die photokatalytisch aktivierte Reaktion übertragbar, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Eduktkonzentrationen und der Temperatur identisch ist. Die Aktivierungsenergie beträgt in diesem Fall  $E_A = 46,0 \text{ kJ/mol}$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytisch aktivierten Totaloxidation von Propen steigt linear mit der Bestrahlungsstärke. Die photokatalytisch aktivierte Reaktion addiert sich bei gegebener Mahldauer linear zur thermisch aktivierten katalytischen Reaktion.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Mahldauer bestätigt dieses Ergebnis. Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Mahldauer durchläuft zwei Maxima.

Das erste Maximum, was sowohl für die thermisch aktivierte Katalyse als auch für den photokatalytischen Teil der Reaktion auftritt, erklärt sich durch einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der BET-Oberfläche des Materials und einem anschließenden Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine vereinfachte Reduktion der Oberfläche.

Da das zweite Maximum nur in der thermisch aktivierten Katalyse auftritt, muss dieses Maximum auf eine Oberflächenveränderung des Katalysators zurückzuführen sein. Der Anstieg ergibt sich durch die Bildung von Ecken und Kanten, der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bildung von unterstöchiometrischen Bereichen der Oberfläche.

Im Vergleich mit Titandioxid zeigen sich Übereinstimmungen und Unterschiede. Der bedeutendste Unterschied ist die geringere Sauerstoffaktivierung an Zinndioxid.

Dadurch, dass für die Reaktion an Titandioxid mehr aktivierter Sauerstoff zur Verfügung steht, ergibt sich bei gleichem Mechanismus eine andere Kinetik der Reaktion.

Eine weitere Untersuchung von Zinndioxid scheint vielversprechend, da das in dieser Arbeit verwendete Material trotz großer Partikel und geringer Oberfläche bereits eine photokatalytische Aktivität zeigte. Die Verwendung anderer Zinndioxid-Materialien z. B. mit größerer Oberfläche könnte zu einer Steigerung der Umsätze führen.

Für die Beantwortung der ursprünglichen Frage nach der Ursache der hohen katalytischen Aktivität von Titandioxid ist die Untersuchung weiterer Verbindungen nötig, damit eine Aussage über die notwendigen stofflichen Eigenschaften eines Photokatalysators getroffen werden kann. Naheliegender wäre es Strontiumtitanat zu verwenden. Dieses hat eine vergleichbare elektronische Struktur wie Titandioxid und hat in einigen Vorversuchen bereits photokatalytische Aktivität gezeigt. Aber auch weitere oxidische Halbleiter wie Zinkoxid, Zirkoniumdioxid oder Vanadiumpentoxid kommen in Frage.

## 6. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Symbole

$\alpha$	Geschwindigkeitskonstante
$\beta$	Anteil, zu dem reduzierte Plätze entstehen
$\gamma$	Geschwindigkeitskonstante
$\theta_O$	Bedeckungsgrad mit atomarem Sauerstoff
$\theta_{O_2}$	Bedeckungsgrad mit molekularem Sauerstoff
$\theta_P$	Bedeckungsgrad mit Propen
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\nu$	Frequenz [Hz]
A	geometrische Katalysatoroberfläche [m <sup>2</sup> ]
a	Parameter der thermischen Reaktion, $a = \frac{1}{\alpha n_{ges} \sqrt{k' b'_2}}$ [s·m <sup>-3/2</sup> ·mol <sup>-1/2</sup> ]
a*	Parameter der Gesamtreaktion [s·m <sup>-3/2</sup> ·mol <sup>-1/2</sup> ]
b	Sorptionskonstante
b	Parameter der thermischen Reaktion, $b = \frac{\beta}{\gamma n_{ges} b'_2}$ [s·m <sup>-3</sup> ]
b*	Parameter der Gesamtreaktion [s·m <sup>-3</sup> ]
c	Lichtgeschwindigkeit, 2,9979·10 <sup>8</sup> m/s
c	Konzentration [mol/l]
c <sub>gesamt</sub>	Gesamtkonzentration [mol/l]
E	Energie [eV]
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie [eV]
e <sup>-</sup>	Elektron
h	PLANCKSches Wirkungsquantum, 6,626·10 <sup>-34</sup> J·s

$h^+$	hole, Elektronenloch
$I$	Bestrahlungsstärke [ $W/m^2$ ]
$K$	Gleichgewichtskonstante
$k, k_1, k_2$	Geschwindigkeitskonstanten
$n$	Reaktionsordnung
$n$	Stoffmenge [mol]
$n_O$	Zahl der Plätze, die mit Sauerstoff besetzt sind und für die Reaktion zur Verfügung stehen [ $mol/m^2$ ]
$n_B$	Zahl der blockierten Plätze [mol]
$n_{ges}$	Gesamtzahl der Plätze [mol]
$n_R$	Zahl der reduzierten Plätze [mol]
$p$	Druck, Partialdruck [Pa]
$R$	allgemeine Gaskonstante, $8,3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$r_A$	auf die geometrische Katalysatoroberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit [ $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/s]
$r_{gesamt}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Messung mit eingeschalteter Lampe [mol/s]
$r_{photo}$	photokatalytischer Anteil der Reaktionsgeschwindigkeit [mol/s]
$r_{thermisch}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Messung ohne Licht [mol/s]
$t$	Zeit [s]
$T$	Temperatur [K]
$T^*$	Temperatur, bei der gilt: $r_A^{ges} = r_A^{therm}$ [K]
$T_{hoch}$	Temperatur am Katalysator ohne Belichtung
$T_{niedrig}$	Temperatur am Katalysator bei Belichtung
$V$	Volumen [ $m^3$ ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [ $m^3/s$ ]
$x$	Stoffmengenanteile

### Indizes

1	Propen / Kohlenwasserstoff
2	Sauerstoff
A	Komponente A
B	Komponente B
therm	thermische Reaktion
ges	Gesamtreaktion
photo	photokatalytische Reaktion
0	vor der Reaktion
Ende	nach der Reaktion

### Abkürzungen

CSP	crystallographic shear planes
ER	ELEY-RIDEAL-Mechanismus
LH	LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus
MvK	MARS-VAN KREVELEN-Mechanismus
TPD	temperature programmed desorption

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] M. R. HOFFMANN, S. T. MARTIN, W. CHOI, D. BAHNEMANN, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96
- [2] A. L. LINSEBIGLER, G. LU, J. T. YATES, JR, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758
- [3] M. A. FOX, M. T. DULAY, Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357
- [4] A. HAGFELDT, M. GRÄTZEL, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49-68
- [5] K. HASHIMOTO, H. IRIE, A. FUJISHIMA, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44(12) (2005) 8269-8285
- [6] H. DE LASA, B. SERRANO, M. SALAICES, Photocatalytic Reaction Engineering, Springer Verlag, New York 2005
- [7] M. KANEKO, I. OKURA, Photocatalysis: Science and Technology, Springer Verlag, Berlin 2002
- [8] M. SCHIAVELLO, Heterogeneous Photocatalysis, John Wiley & Sons, Chichester 1997
- [9] M. SCHELLER, Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide, Dissertation, Universität Hannover 2001
- [10] J.-M. HERRMANN, J. DISDIER, P. PICHAT, Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chem. Phys. Lett.* 108(6) (1984) 618-622
- [11] J. PERAL, X. DOMÈNECH, D. F. OLLIS, Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70 (1997) 117-140
- [12] V. RYABCHUK, Photophysical processes related to photoadsorption and photocatalysis on wide band gap solids: A review, *Int. J. Photoenergy* 6(3) (2004) 95-113
- [13] W. H. WEINBERG, Kinetics of Surface Reactions, in Dynamics of Gas-Surface Interactions, edited by C. T. RETTNER and M. N. R. ASHFOLD, Royal Society of Chemistry, London 1991

- [14] M. JAKUBITH, *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH, Weinheim 1991
- [15] P. MARS, D. W. VAN KREVELEN, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* 3(2) (1954) 41- 59
- [16] C. DOORNKAMP, V. PONEC, The universal character of the Mars and van Krevelen mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 19-32
- [17] J. CUNNINGHAM, B. K. HODNETT, Kinetic studies of secondary alcohol photo-oxidation on ZnO and TiO<sub>2</sub> at 348 K studied by gas-chromatographic analysis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77(11) (1981) 2777 - 2801
- [18] J. PERAL, D. F. OLLIS, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *J. Catal.* 136 (2) (1992) 554-565
- [19] M. FINGER, A. HAEGER, D. HESSE, Kinetics and Mechanisms of Photocatalyzed Total Oxidation Reaction of Hydrocarbon Species with Titanium Dioxide in the Gas Phase, *Chem. Eng. Technol.* 28(7) (2005) 783-789
- [20] A. FUJISHIMA, T. N. RAO, D. A. TRYK, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21
- [21] S. C. AMETA, R. AMETA, J. VARDIA, R. AMETA, Z. ALI, Photocatalysis: A frontier of photochemistry, *J. Indian Chem. Soc.* 76 (1999) 281-287
- [22] E. PELIZETTI, C. MINERO, Mechanism of the Photo-Oxidative Degradation of Organic Pollutants over TiO<sub>2</sub> Particles, *Electrochimica Acta* 38(1) (1993) 47-55
- [23] K.-I. TANAKA, Intermediate of Oxygen Exchange Reaction over Illuminated Titanium Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry* 78(5) (1974) 555-556
- [24] V. E. HENRICH, G. DRESSELHAUS, H. J. ZEIGER, Chemisorbed phases of O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub>, *J. Vac. Sci. Technol.* 15(2) (1978) 534-537
- [25] V. E. HENRICH, G. DRESSELHAUS, H. J. ZEIGER, Photoemission Studies of Molecular Adsorption on Oxide Surfaces; in T. WOLFRAM, *Inelastic electron tunneling spectroscopy*, Springer Verlag, New York 1978
- [26] J.-M. HERRMANN, J. DISDIER, P. PICHAT, Oxygen species ionosorbed on powder photocatalyst oxides from room temperature photoconductivity as a function of oxygen pressure, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77(11) (1981) 2815



- [27] H. COURBON, M. FORMENTI, P. PICHAT, Study of Oxygen Isotopic Exchange over Ultraviolet Irradiated Anatase Samples and Comparison with the Photooxidation of Isobutane Into Acetone, *The Journal of Physical Chemistry* 81(6) (1977) 550-554
- [28] J. CUNNINGHAM, E. L. GOOLD, J. L. G. FIERRO, Reactions Involving Electron Transfer at Semiconductor Surfaces: Part 11.-Oxygen Isotope Exchange via Photoinitiated  $R_1$ ,  $R_0$  and Place Exchange Processes on ZnO and TiO<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 785-801
- [29] M. CHE, Characterization and Reactivity of Oxide Surfaces: The scientific work of the late DR. A. J. TENCH, in: *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1985
- [30] T. L. THOMPSON, J. T. YATES, JR., TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis: surface defects, oxygen and charge transfer, *Topics in Catalysis* 35(3-4) (2005) 197-210
- [31] A. F. HOLLEMANN, N. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York 1985
- [32] University of Colorado (Boulder, CO 80309 (USA)), Department of Geological Sciences, Minerals Structures Laboratory, HTML-Präsentation, <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, Stand: 27.10.2006
- [33] P. A. COX, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford 1987
- [34] V. E. HENRICH, R. L. KURTZ, Intrinsic and defect surface states on single-crystal metal oxides, *J. Vac. Sci. Technol.* 18(2) (1981) 416-419
- [35] V. E. HENRICH, G. DRESSELHAUS, H. J. ZEIGER, Observation of Two-Dimensional Phases Associated with Defect States on the Surface of TiO<sub>2</sub>, *Physical Review Letters* 36(22) (1976) 1335-1339
- [36] RIEDEL, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York 1994
- [37] M. ZWEYNERT, H. DÖRING, J. GARCHE, K. ENGELHARDT, K. WIESENER, Anwendung von MAGNÉLI-Phasen des Titandioxids in der elektrochemischen Technologie, *Chemie Ingenieur Technik* 70(7) (1998) 827-841
- [38] K. OSTERRIED, *Katalytische Reaktionen an Titandioxid und mit Edelmetall belegtem Titandioxid*, Dissertation, Universität München 1987
- [39] T. M. ZIMA, L. G. KARAKCHIEV, N. Z. LYAKHOV, Sol-Gel Transition in the Dispersions of Hydrated Titanium Dioxide, *Colloid Journal* 60 (1998) 435-438

- [40] M. MIYAUCHI, A. NAKAJIMA, T. WATANABE, K. HASHIMOTO, Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2812-1216
- [41] S. YONG CHAE, M. KYU PARK, S. KYUNG LEE, T. YOUNG KIM, S. KYU KIM, W. IN LEE, Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3326-3331
- [42] K. TANAKA, M. F. V. CAPULE, T. HSANGA, Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters* 187(2) (1991) 73-76
- [43] A. HAEGER, Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover
- [44] H. O. FINKLEA, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry 55 – Semiconductor Electrodes*, elsevier, Amsterdam 1988
- [45] S.-D. MO, W. Y. CHING, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B* 51(19) (1995) 13023-13032
- [46] G. VÖLKER, Photokatalytisches Verfahren zur Reinigung NH<sub>3</sub>- und NO-haltiger Abgase, Dissertation, Universität Hannover 2000
- [47] J. G. MAVROIDES, D. I. TCHERNEV, J. A. KAFALAS, D. F. KOLESAR, Photoelectrolysis of Water in Cells with TiO<sub>2</sub> Anodes, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 1023-1030
- [48] A. HAEGER, D. HESSE, Abhängigkeit der Quantenausbeuten photokatalysierter Gasreaktionen von der Lichtwellenlänge, *Chemie Ingenieur Technik* 74(6) (2002) 791-795
- [49] R. AMADE, Dissertation, Influence of Structure and UV-Light Absorption on the Electrical Conductivity of TiO<sub>2</sub> and Comparison with its Catalytic Activity, Universität Hannover 2006
- [50] R. AMADE, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, persönliche Mitteilung
- [51] R. AMADE, P. HEITJANS, S. INDRIS, M. FINGER, A. HAEGER, D. HESSE, Influence of gas atmosphere and temperature on the conductivity and the photoconductivity of TiO<sub>2</sub> single crystal in the surface region, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 777-781

- [52] W. J. LO, Y. W. CHUNG, G. A. SOMORJAI, Electron Spectroscopy Studies of the Chemisorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the TiO<sub>2</sub>(100) Surfaces with Varied Stoichiometry: Evidence for the Photogeneration of Ti<sup>+3</sup> and for its Importance in Chemisorption, *Surface Science* 71 (1978) 199-219
- [53] A. KAY, M. A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238(5358) (1972) 38
- [54] M. A. HENDERSON, S. OTERO-TAPIA, M. E. CASTRO, The chemistry of methanol on TiO<sub>2</sub>(110) surface: the influence of vacancies and coadsorbed species, *Faraday Discuss.* 114 (1999) 313-329
- [55] S. PILKENTON, W. XU, D. RAFTERY, Characterization of Surface and Photooxidative Properties of Supported Metal Oxide Photocatalysts Using Solid-State NMR, *Analytical Sciences* 17 (2001) 125-130
- [56] M. CHE, C. NACCACHE, B. IMELIK, No. 760.- Formation de radicaux négatifs à la surface du bioxyde d'étain, *Bulletin de la Société Chimique de France* 12 (1968) 4791-4794
- [57] M. BATZILL, K. KATSIEV, J. M. BURST, U. DIEBOLD, A. M. CHAKA, B. DELLEY, Gas-phase-dependent properties of SnO<sub>2</sub> (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties, *Physical Review B* 72 (2005) 164514
- [58] K. D. SCHIERBAUM, H. D. WIEMHÖFER, W. GÖPEL, Defect structure and sensing mechanism of SnO<sub>2</sub> gas sensors: Comparative electrical and spectroscopic studies, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1631-1636
- [59] J. G. ZHENG, X. PAN, M. SCHWEIZER, U. WEIMAR, W. GÖPEL, M. RÜHLE, Crystallographic shear planes in nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films by high-resolution transmission electron microscopy, *Journal of Materials Science* 31 (1996) 2317-2324
- [60] D. G. RICKERBY, M. C. HORRILLO, Crystallite Size Distributions and Lattice Defects in R.F. Sputtered Nanograin TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> Films, *NanoStructured Materials* 10(3) (1998) 357-363
- [61] K. C. MISHRA, K. H. JOHNSON, P. C. SCHMIDT, Electronic-structure of antimony doped tin oxide, *Phys. Rev. B* 51(20) (1995) 13972

- [62] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1988
- [63] N. YAMAZOE, G. SAKAI, K. SHIMANOE, *Oxide Semiconductor gas sensors, Catalysis Surveys from Asia* 7(1) (2003) 63-75
- [64] M. BATZILL, U. DIEBOLD, *The surface and materials science of tin dioxide, Progress in Surface Science* 79 (2005) 47-154
- [65] Y. MIZOKAWA, S. NAKAMURA, *ESR study of adsorbed oxygen on tin dioxide, Oyo Buturi* 46 (1977) 580
- [66] S. C. CHANG, *Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements, J. Vac. Sci. Technol.* 17(1) (1980) 366
- [67] M. C. KIM, K. H. SONG, S. J. PARK, *Isothermal capacitance transient spectroscopy study on trap levels in polycrystalline SnO<sub>2</sub> ceramics, J. Mater. Res.* 8(6) (1993) 1368-1372
- [68] H. COURBON, P. PICHAT, *Notes des membres et correspondants et notes présentée ou transmises par leur soins: Photocatalyse, C. R. Acad. Sc. Paris, t.* 285 (1977), Série C, 171-174
- [69] V. A. GERCHER, D. F. COX, J.-M. THEMLIN, *Oxygen-vacancy-controlled chemistry on a metal-oxide surfacemethanol dissociation and oxidation on SnO<sub>2</sub>(110), Surf. Sci.* 306(3) (1994) 279
- [70] V. A. GERCHER, D. F. COX, *Formic acid decomposition on SnO<sub>2</sub>(110), Surf. Sci.* 312(1-2) (1994) 106-114
- [71] S. PILKENTON, D. RAFTERY, *Solid-state NMR studies of the adsorption and photooxidation of ethanol on mixed TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> photocatalysts, Solid State Nucl. Magn. Reson.* 24 (2003) 236-253
- [72] F. R. SENSATO, R. CUSTODIO, E. LONGO, A. BELTRÁN, J. ANDRÉS, *Electronic and structural properties of Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions: a periodic DFT study, Catalysis Today* 85 (2003) 145-152
- [73] K. VINODGOPAL, I. BEDJA, P. V. KAMAT, *Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. Photoelectrochemical Behavior SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye, Chem. Mater.* 8 (1996) 2180-2187

- [74] H. TADA, A. HATTORI, Y. TOKIHISA, K. IMAI, N. TOHGE, S. ITO, A Patterned-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer Type Photocatalyst, *J. Phys. Chem. B* 104(19) (2000) 4585-4587
- [75] A. HATTORI, Y. TOKIHISA, H. TADA, S. ITO, Acceleration of Oxidations and Retardation of Reductions in Photocatalysis of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer-Type Catalyst, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(6) (2000) 2279-2283
- [76] L. CAO, F.-J. SPIESS, A. HUANG, S. L. SUIB, T. N. OBEE, S. O. HAY, J.D. FREIHAUT, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of 1-Butene on SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Films, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2912-2917
- [77] J. P. WILCOXON, Catalytic Photooxidation of Pentachlorophenol Using Semiconductor Nanoclusters, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7334-7343
- [78] M. BATZILL, K. KATSIEV, U. DIEBOLD, Surface Morphologies of SnO<sub>2</sub>(110), *Surface Science* 529 (2003) 295-311
- [79] R. D. CUNNINGHAM, J. P. MARTON, M. SCHLESINGER, Photoconductivity in SnO<sub>2</sub> Crystals, *J. Appl. Phys.* 40 (11) (1969) 4664-4665
- [80] F. R. MESSIAS, L. V. A. SCALVI, M. S. LI, C. V. SANTILLI, S. H. PULCINELLI, Oxygen related defects excitation and photoconductivity dependence of SnO<sub>2</sub> sol-gel films with several light sources, *Radiation Effects and Defects in Solids* 150 (1999) 391-395
- [81] H. O. FINKLEA, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* 55 – Semiconductor Electrodes, Elsevier, Amsterdam 1988
- [82] R. I. HINES, N. L. ALLAN, W. R. FLAVELL, Oxidation catalysts: A comparative simulation study of the lattice, defect and surface structure of the stannates A<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr and Ba) and SnO<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92(12) (1996) 2057-2063
- [83] GMELIN, *Handbuch der Chemie*, Titan, Nr. 41, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1951
- [84] Z. M. JARZEBSKI, J. P. MARTON, Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials  
I. Preparation and Defect Structure, *J. Electrochem. Soc.* 123(7) (1976) 199C-205C  
II. Electrical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 123(9) (1976) 299C-310  
III. Optical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 123(10) (1976) 333C-346C

- [85] GMELIN, Handbuch der Chemie, Zinn C1 Verbindungen, Nr. 46, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1972
- [86] A. HAEGER, O. KLEINSCHMIDT, D. HESSE, Kinetics of Photocatalyzed Gas Reactions Using Titanium Dioxide as the Catalyst Part II: Photocatalyzed Total Oxidation of Alkanes with Oxygen, Chem. Eng. Technol. 27(9) (2004) 1019-1026
- [87] I. GRIßTEDE, Die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure: Bestimmung der Reaktionskinetik und in-situ Charakterisierung des Katalysators unter Betriebsbedingungen, Dissertation, Universität Karlsruhe 2004
- [88] U. MORWINSKY, Bestimmung von Zwischenprodukten bei der photokatalytischen Oxidation von Alkanen und Alkenen an Titandioxid, Diplomarbeit, Universität Hannover 2003
- [89] N. KOGA, A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: the kinetic compensation effect, Thermochemica Acta 244 (1994) 1-20
- [90] H. LYNNGAARD, A. ANDREASEN, C. STEGELMANN, P. STOLTZE, Analysis of simple kinetic models in heterogeneous catalysis, Progress in Surface Science 77 (2004) 71-137
- [91] M. FINGER, Einfluß des Kugelmahlens auf die katalytische und photokatalytische Aktivität von nanokristallinem Titandioxid am Beispiel der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen, Diplomarbeit, Universität Hannover 2003
- [92] J. SCHNELL, E. SCHARRER, Die Peltier-Kühlung, Naturwissenschaften 53(15) (1966) 373-379
- [93] E. SCHARRER, K. BÖKE, J. SCHNELL, H. POLNITZKY, K. HANNIG, H. SCHILDKNECHT, Peltier-Kühlbatterien in der chemischen Apparatechnik, Chemie Ingenieur Technik 37(10) (1965) 1039-1046
- [94] G. S. NOLAS, J. SHARP, H. J. GOLDSMID, Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2001
- [95] G. LOMBARDO, R. O. POHL, Electrocaloric effect and a new type of impurity mode, Phys. Rev. Letters 15(7) (1965) 291-293

- [96] A. S. MISCHENKO, Q. ZHANG, J. F. SCOTT, R. W. WHATMORE, N. D. MATHUR, Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film  $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$ , *Science* 311 (2006) 1270-1271
- [97] O. KLEINSCHMIDT, Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid, Dissertation, Universität Hannover 2001
- [98] A. HAEGER, O. KLEINSCHMIDT, D. HESSE, Kinetics of Photocatalyzed Gas Reaktionen Using Titanium Dioxide as the Catalyst – Part I: Photocatalyzed Total Oxidation of Olefins with Oxygen, *Chem. Eng. Technol.* 27(2) (2004) 181-188

## 8. Anhang

### 8.1. *Abbildungsverzeichnis*

<b>Abbildung 1:</b>	Häufig angewendetes Reaktionsschema für photokatalytische Reaktionen [11]	3
<b>Abbildung 2:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Eduktkonzentration a) nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus b) nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [14]	5
<b>Abbildung 3:</b>	Raumstrukturen der drei wichtigsten TiO <sub>2</sub> -Modifikationen a) Rutil, b) Brookit, c) Anatas [32]	8
<b>Abbildung 4:</b>	Bandstruktur von a) Rutil, b) Anatas und c) Brookit [45]	10
<b>Abbildung 5:</b>	Lichtabsorptionsspektren von Anatas und Rutil [46]	11
<b>Abbildung 6:</b>	Bandstruktur von Zinndioxid [61]	14
<b>Abbildung 7:</b>	Lichtabsorption des verwendeten Katalysatormaterials in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge	17
<b>Abbildung 8:</b>	Skizze des verwendeten Messplatzes	18
<b>Abbildung 9:</b>	Schemazeichnung des verwendeten Reaktors und seiner Einzelteile	19
<b>Abbildung 10:</b>	Spektrum der verwendeten Lampe HPA 1000/20 von Philips	21
<b>Abbildung 11:</b>	Konzentrationsverlauf als Funktion der Zeit (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; 1,3·10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 523 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	23
<b>Abbildung 12:</b>	Schemazeichnung der Messkammer des FT-IR-Gerätes	26
<b>Abbildung 13:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Propenkonzentration (22,0 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 523 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	29
<b>Abbildung 14:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration (1,4·10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	30



---

<b>Abbildung 15:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>logarithmische Darstellung</i>	31
<b>Abbildung 16:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>Darstellung nach Gleichung 16</i>	33
<b>Abbildung 17:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>angepasst nach Gleichung (15)</i>	34
<b>Abbildung 18:</b> Skizze der verschiedenen Oberflächenspezies nach dem vorgestellten Modell	35
<b>Abbildung 19:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>Darstellung nach Gleichung (38)</i>	40
<b>Abbildung 20:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>angepasst nach Gleichung (39)</i>	41
<b>Abbildung 21:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Reaktion als Funktion der Temperatur ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; $39,6$ mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	43
<b>Abbildung 22:</b> ARRHENIUS-Diagramm der thermisch aktivierten Reaktion ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; $39,6$ mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	44
<b>Abbildung 23:</b> Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Propenkonzentration (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $22,0$ mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 523 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	46
<b>Abbildung 24:</b> Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffkonzentration (I = 22976 W/m <sup>2</sup> ; $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	47
<b>Abbildung 25:</b> Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>linearisierte Darstellung</i>	48

<b>Abbildung 26:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; T = 507 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>angepasst nach Gleichung (46)</i>	49
<b>Abbildung 27:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	51
<b>Abbildung 28:</b>	Arrhenius-Diagramm der thermisch aktivierten Reaktion und der Gesamtreaktion (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	52
<b>Abbildung 29:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>angepasst nach Gleichungen (49) und (50)</i>	54
<b>Abbildung 30:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Bestrahlungsstärke ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 516 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar)	55
<b>Abbildung 31:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der eingestrahlt Lichtmenge ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 516 K, Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) <i>ausgewählte Messwerte</i>	56
<b>Abbildung 32:</b>	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Mahldauer (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 520 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg; p = 1 bar)	59
<b>Abbildung 33:</b>	Geschwindigkeit des photokatalytischen Anteils der Reaktion als Funktion der Mahldauer (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; T = 520 K; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg; p = 1 bar)	60
<b>Abbildung 34:</b>	Temperaturverlauf während einer Messung (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) a) Einschalten des Lichtes	63
<b>Abbildung 35:</b>	Temperaturverlauf während einer Messung (I = 25156 W/m <sup>2</sup> ; $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> Propen; 39,6 mol/m <sup>3</sup> Sauerstoff; Katalysator: SnO <sub>2</sub> , 400 mg, 4 h gemahlen; p = 1 bar) b) Ausschalten des Lichtes	64

- Abbildung 36:** Logarithmische Darstellung der zeitabhängigen Temperaturänderung während einer Messung für die Temperaturerniedrigung nach Einschalten des Lichtes ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ ) 66
- Abbildung 37:** Logarithmische Darstellung der zeitabhängigen Temperaturänderung während einer Messung für die Temperaturerhöhung nach Ausschalten des Lichtes ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ ) 67
- Abbildung 38:** Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Bezugstemperatur ( $I = 25156 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $39,6 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen;  $p = 1 \text{ bar}$ ) 68
- Abbildung 39:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethen an Titandioxid als Funktion der Kohlenwasserstoffkonzentration ( $I_{\text{absorbiert}} = 14,5 \text{ W/m}^2$ ,  $8,8 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 313 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 506 g;  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $A = 150 \text{ cm}^2$ ) [97] 71
- Abbildung 40:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethen an Titandioxid als Funktion der Sauerstoffkonzentration ( $I_{\text{absorbiert}} = 14,5 \text{ W/m}^2$ ,  $0,7 \text{ mol/m}^3$  Propen;  $T = 313 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 506 g;  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $A = 150 \text{ cm}^2$ ) [97] 72
- Abbildung 41:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Temperatur ( $I_{\text{absorbiert}} = 13 \text{ W/m}^2$ ,  $1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $4,46 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [98] 74
- Abbildung 42:** Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Totaloxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Temperatur ( $I_{\text{absorbiert}} = 13 \text{ W/m}^2$ ,  $1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $4,46 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [98] 75
- Abbildung 43:** Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Bestrahlungsstärke ( $1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $9,25 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 433 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [43] 77
- Abbildung 44:** Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Oxidation von Propen an Titandioxid als Funktion der Mahldauer ( $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $22,0 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 573 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [91] 78

- Abbildung 45:** Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion an Titandioxid als Funktion der Mahldauer ( $I = 24 \text{ W/m}^2$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen;  $22,0 \text{ mol/m}^3$  Sauerstoff;  $T = 423 \text{ K}$ ; Katalysator:  $\text{TiO}_2$ , 200 mg;  $p = 1 \text{ bar}$ ) [91] 79
- Abbildung 46:** Katalytischer Kreis für die photokatalytische Oxidation von Alkanen an Titandioxid [19] 80

## 8.2. Tabellen

mit Ergebnissen zur Abhängigkeit von der

### a) Sauerstoffkonzentration

$I = 22976 \text{ W/m}^2$

$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$  Propen

$T = 507 \text{ K}$

Katalysator:  $\text{SnO}_2$ , 400 mg, 4 h gemahlen

$p = 1 \text{ bar}$

	thermische Reaktion	Gesamtreaktion	photokatalytische Reaktion
Sauerstoffkonzentration [ $\text{mol/m}^3$ ]	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
39,628	5,097	7,647	2,551
22,016	2,809	4,378	1,569
8,806	1,626	2,483	0,858
4,403	1,092	1,671	0,579
1,761	0,557	1,029	0,472
39,628	4,320	6,075	1,755

**b) Propenkonzentration**

$I = 25156 \text{ W/m}^2$

22,0 mol/m<sup>3</sup> Sauerstoff

$T = 523 \text{ K}$

Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen

$p = 1 \text{ bar}$

	thermische Reaktion	Gesamtreaktion	photokatalytische Reaktion
Propenkonzentration [mol/m <sup>3</sup> ]	$r_A [10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}]$
0,0000477	2,866	4,131	1,265
0,0001284	2,464	4,115	1,651
0,0002485	2,119	3,766	1,648
0,0004206	2,196	3,488	1,293
0,0000480	2,075	3,106	1,031

**c) Temperatur**

$$I = 25156 \text{ W/m}^2$$

$$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \text{ Propen}$$

$$39,6 \text{ mol/m}^3 \text{ Sauerstoff}$$

Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen

$$p = 1 \text{ bar}$$

	thermische Reaktion	Gesamtreaktion	photokatalytische Reaktion
$T_{\text{gemittelt}} [\text{K}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
290,15	-0,002	0,230	0,232
341,816667	-0,061	0,451	0,512
392,15	0,013	0,576	0,562
423,15		1,081	
476,65	0,794	2,344	1,551
515,261111	3,032	6,384	3,352
561,9	8,511	13,644	5,133

**d) Bestrahlungsstärke**

$1,3 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup> Propen

39,6 mol/m<sup>3</sup> Sauerstoff

T = 516 K

Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg, 4 h gemahlen

p = 1 bar

	thermische Reaktion	Gesamtreaktion	photokatalytische Reaktion
Bestrahlungsstärke [W/m <sup>2</sup> ]	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
1855	2,178	3,178	1,000
2516	1,767	3,103	1,337
4213	1,614	3,113	1,499
8393	1,597	3,516	1,920
25156	1,381	5,199	3,818
57222	1,573	9,394	7,821
1855	1,440	1,836	0,395



**e) Mahldauer**

$$I = 25156 \text{ W/m}^2$$

$$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \text{ Propen}$$

$$39,6 \text{ mol/m}^3 \text{ Sauerstoff}$$

$$T = 520 \text{ K}$$

Katalysator: SnO<sub>2</sub>, 400 mg

$$p = 1 \text{ bar}$$

	thermische Reaktion	Gesamtreaktion	photokatalytische Reaktion
Mahldauer [h]	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$	$r_A [10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
0	1,269	2,757	1,488
0,25	4,954	9,586	4,633
0,5	4,566	1,010	5,530
1	2,587	6,747	4,160
2	3,518	7,305	3,788
4	3,746	7,718	3,972
16	1,209	4,715	3,506

## **Kurzlebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Geburtstag/-ort: 21.04.1978 in Rinteln

### **Schulausbildung**

07/84 - 06/88      Grundschule, Rodenberg  
07/88 - 06/90      Orientierungsstufe, Rodenberg  
07/90 - 06/97      Gymnasium, Bad Nenndorf (Abiturnote: 1,6)

### **Studium**

10/97 - 06/03      Studium Diplom-Chemie an der Universität Hannover  
07/00              Diplomvorprüfung (gut)  
06/03              Diplomprüfung (sehr gut)  
Titel der Diplomarbeit: „Einfluss des Kugelmahlens auf die  
katalytische und photokatalytische Aktivität von nanokristallinem  
Titandioxid am Beispiel der Totaloxidation von Kohlen-  
wasserstoffen“  
ab 07/03            Promotionsstudium am Institut für Technische Chemie der Gott-  
fried Wilhelm Leibniz Universität Hannover