

Entwicklung optimierter photokatalytisch aktiver Schichten und verbesserter Photokatalysatoren

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

**Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation
von
Dipl-Chem. Jessica Tschirch
geboren am 30. September 1976 in Hameln

Hannover, 2009

Referent: Prof. Thomas Scheper
Korreferent: Prof. Michael Wark

Tag der Promotion: 24.04.2009

DANKE

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit begleitet haben.

Prof. Dr. Detlef Bahnemann danke ich für die Bereitstellung des Themas und die Möglichkeit, meine Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Für seine ständige Diskussionsbereitschaft, seinem Interesse und dem Beantworten aller meiner Fragen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Übernahme des Gutachtens. Bei Prof. Dr. Michael Wark möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Dr. Alexandra Seeber, Dr. Florina Patcas, Dr. Katrin Freitag und Dr. Götz-Peter Schindler von der BASF AG möchte ich für die vielen anregenden Diskussionen und Tipps danken. Außerdem möchte ich mich für die Durchführung verschiedener Messungen durch die BASF AG bedanken.

Dr. Ralf Dillert danke ich für die vielen Diskussionen, Hinweise, Tipps, netten Gespräche und den Kaffee.

Des Weiteren danke ich Inga Bannat für die Hilfe bei verschiedenen Messungen, dem Korrekturlesen und all den mal mehr mal weniger wissenschaftlichen Diskussionen.

Clarissa Baumanis, Astrid Engel und Dominika Sikora möchte ich für die tatkräftige Hilfe bei verschiedenen Versuchsreihen danken.

Bei Julia Stötzner und Michaela Voormor möchte ich mich für die nette Zeit während meiner Doktorarbeit bedanken. Ohne euch wäre es nur halb so lustig gewesen.

Marta Bello danke ich für den netten Zeitvertreib und dem Beistand während der vielen Zugfahrten. Den Kiosk am Mannheimer Bahnhof werde ich wirklich vermissen.

Für das nette Arbeitsklima und den spontanen Groupmeetings nach der Arbeitszeit danke ich dem AK Bahnemann.

Außerdem möchte ich mich bei all denen bedanken, die mit mir die Mittags-, Tee- und Kaffeepausen verbracht haben.

Meiner Familie möchte ich ganz herzlich für die finanzielle und moralische Unterstützung während meines Studiums und meiner Doktorarbeit danken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Kay Schaper bedanken. Die Person, die mir immer den Rücken gestärkt und immer an mich geglaubt hat. Danke!

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es photokatalytisch hochaktive Beschichtungen herzustellen. Ausgehend von einer Beschichtungslösung aus Titansulfat, einem Blockcopolymer (Pluronic F127) und Ammoniak wurden photokatalytisch aktive Dünnschichten aus TiO_2 auf verschiedenen Glassubstraten und Glasformkörper hergestellt. Eine ausreichende Stabilität der Schichten wurde durch den Zusatz eines Silizium-Binders (Silres MP42E) erreicht. Die Beschichtung der verschiedenen Substrate erfolgte mittels dip-coating und anschließender Calcination. Die Herstellung wurde dabei hinsichtlich ihres Kosten- und Energieaufwandes optimiert. Die Charakterisierung der Filme erfolgte über mikroskopische Aufnahmen, Röntgendiffraktometrie und Schichtdickenmessung. Die photokatalytische Aktivität wurde an verschiedenen Modellschadstoffen getestet. Als Testsubstanzen dienten dabei organische Substanzen (Dichloressigsäure) und ein Farbstoff (Methylenblau). Die Photoneneffizienz der Schichten ist dabei mit der Aktivität von fixierten Pulverkatalysatoren vergleichbar. Für eine spätere Anwendung in der Abwasserreinigung sollte zudem die Lichtausbeute der Schicht optimiert werden. Dazu wurde die photokatalytische Aktivität von verschiedenen beschichteten Glasformkörpern bzw. die Kombination von mehreren beschichteten Glassubstraten bestimmt. Dabei konnten Photoneneffizienzen von 1,6 % erzielt werden.

Insbesondere der Abbau des Farbstoffes Methylenblau an diesen sehr aktiven Schichten wurde eingehender untersucht, da bei der Schichtentwicklung Unregelmäßigkeiten bei der Bestimmung der photokatalytischen Aktivität aufgetreten sind. Hierbei wurde die Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der Anfangskonzentration des Farbstoffes und der eingesetzten Lichtintensität näher bestimmt. Bei diesen Versuchsreihen konnte man eine Limitierung des Abbaus durch verschiedene Faktoren feststellen. Ebenfalls wurden Abbaueversuche in unterschiedlichen Testsystemen durchgeführt, um eine Diffusionslimitierung zu vermeiden. Der Abbau des Zwischenproduktes Thionin wurde ebenfalls untersucht. Dabei zeigte sich, dass schon geringe Konzentrationen dieses Farbstoffes den Abbau von Methylenblau hemmen können.

Keywords: Photokatalyse, TiO_2 -Beschichtungen, photokatalytischer Abbau, Methylenblau, Dichloressigsäure

Abstract

Photocatalytic active thin films on glass and glass molds (e.g. rings, balls) were prepared from a coating solution which consists of TiOSO_4 as the precursor, a block-copolymer (Pluronic F127) and NH_3 . A sufficient stability of the coatings could be achieved by an additive of a silicon binder (Silres MP24E). The coatings of the different substrates were carried out by dip-coating process at constant temperature and relative humidity and subsequent calcination. The preparation was optimized considering a low cost- and energy level. For film characterisation microscopic pictures, x-ray diffraction and film thickness measurements were carried out. The photocatalytic activities of the films were tested with different model pollutants. As test substances organic molecules e.g. dichloro acetic acid and dyes e.g. methylene blue were used. The photocatalytic activity of the coatings is comparable with the activity of fixed powder catalysts. For an application in wastewater treatment the light absorption of the TiO_2 -layers were determined. The photocatalytic activities of different glass molds and a combination of several glass substrates were investigated. Photonic efficiencies up to 1.6 % could be achieved.

In particular the degradation of methylene blue on highly active coatings was analysed in detail since this method is a standard test on DIN and ISO level. The dependence of light and initial concentration of the dye on the photocatalytic activity was determined. With this test series a limitation of the dye degradation by different factors could be detected. Likewise, degradation experiments were accomplished in different test systems in order to avoid diffusion limitation. Also the degradation of the intermediate product thionine was examined. It turned out to be that already small concentrations of this dye can restrain the degradation of methylene blue.

Keywords: photocatalysis, TiO_2 -coatings, photodegradation, methylene blue, dichloro acetic acid

Abkürzungen und Symbole

μM	-	mikromol pro Liter
μm	-	Mikrometer
A	-	Fläche
Å	-	Angström
a	-	Adsorbierte Farbstoffkonzentration
a_{max}	-	maximal adsorbierbare Farbstoffbeladung
β	-	empirische Variable
BET	-	Brunauer Emmet Teller
BF	-	Hellfeld-Aufnahme (engl. <i>bright field</i>)
c	-	Konzentration
c^*	-	Lichtgeschwindigkeit
c_0	-	Anfangskonzentration
CA	-	Kontaktwinkel (engl. <i>contact angle</i>)
cb	-	Leitungsband (engl. <i>conduction band</i>)
ccp	-	Kubisch dichteste Kugelpackung
c_{eq}	-	Gleichgewichtskonzentration
δ	-	Schichtdicke
D	-	Diffusionskoeffizient
d	-	Netzebenenabstand
d	-	Tage
DCA	-	Dichloressigsäure
dest.	-	destilliert
DF	-	Dunkelfeld-Aufnahme (engl. Dark Field)
DLS	-	Dynamische Lichtstreuung
DIN	-	Deutsche Industrienorm
e^-	-	Elektron
eV	-	Elektronenvolt
γ	-	Oberflächenspannung
g	-	Schwerkraft
g	-	Gramm
h	-	Schichtdicke
h	-	PLANKsches Wirkunsquantum
h	-	Stunde
η	-	Viskosität
h^+	-	Loch
I	-	Lichtintensität
I_0	-	Photonenfluss
ISO	-	International Organization for Standardization
JIS	-	Japanese Industrial Standard
k	-	Geschwindigkeitskontante

k_0	-	Abbaurate
K	-	Adsorptionskonstante
K_{LH}	-	LANGMUIRkonstante
Kap.	-	Kapitel
k_B	-	BOLTZMANN- Konstante
kV	-	Kilovolt
λ	-	Wellenlänge
L	-	Liter
Lit.	-	Literatur
LMB	-	Leukomethylenblau
M	-	Mol pro Liter
MB	-	Methylenblau
mg	-	Milligramm
min	-	Minuten
mL	-	Milliliter
mM	-	Millimol pro Liter
mm	-	Millimeter
mW/cm ²	-	Milliwatt pro Quadratcentimeter
v	-	Ziehgeschwindigkeit
n	-	Netzebenanzahl
nm	-	Nanometer
p	-	Druck
PMMA	-	Polymethylmethacrylat
pzc	-	point of zero charge
ρ	-	Dichte
r	-	Radius
r	-	Abbaurate
R_0	-	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit
RE	-	Reynoldzahl
REM	-	Rasterlektronenmikroskopie
RH	-	relative Luftfeuchtigkeit
rpm	-	Umdrehungen pro minute
RT	-	Raumtemperatur
s	-	Sekunde
SAXS	-	Kleinwinkel-Röntgenstreuung, Small Angle X-Ray Scattering
SED	-	sakrifizieller Elektronendonor
σ_L	-	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_{LS}	-	Grenzflächenspannung
σ_s	-	freie Oberflächenenergie
τ	-	Übergangszeit
t	-	Zeit
T	-	Temperatur
TEM	-	Transmissionselektronenmikroskopie
TH	-	Thionin
UV	-	Ultraviolette Strahlung
V	-	Volumen
vb	-	Valenzband (engl. <i>valence bond</i>)
ω	-	Winkelgeschwindigkeit
XRD	-	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>x-ray diffraction</i>)
ζ	-	Photoneneffizienz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4	-
2	Grundlagen und Stand der Forschung	6	-
2.1	Eigenschaften von Titandioxid (TiO ₂)	6	-
2.2	Herstellung von TiO ₂ -Dünnschichtfilmen	8	-
2.2.1	<i>Beschichtungsverfahren</i>	9	-
2.2.2	<i>Schichtdickenbestimmung</i>	11	-
2.2.3	<i>Calcination</i>	12	-
2.3	Photokatalyse.....	13	-
2.3.1	<i>Allgemeine Grundlagen</i>	13	-
2.3.2	<i>Licht- und Konzentrationsabhängigkeiten</i>	15	-
2.3.3	<i>Einflüsse auf die photokatalytische Aktivität</i>	16	-
2.3.4	<i>Photoneneffizienz</i>	18	-
2.4	Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen	19	-
2.4.1	<i>Dichloressigsäure (DCA)</i>	19	-
2.4.2	<i>Methylenblau (MB)</i>	20	-
2.5	Reaktoren zur photokatalytischen Abwasserreinigung	24	-
2.5.1	<i>Solarreaktoren</i>	24	-
2.5.2	<i>Reaktoren mit künstlichen Lichtquellen</i>	25	-
3	Experimenteller Teil	27	-
3.1	Verwendete Chemikalien und Geräte	27	-
3.2	Präparation von Schichten aus Pulverkatalysatoren	28	-
3.3	Präparation von transparenten Dünnschichtfilmen.....	29	-
3.4	Metallimprägnierung der transparenten TiO ₂ -Filme aus TiOSO ₄	30	-
3.5	Untersuchungsmethoden.....	30	-
3.5.1	<i>Bestimmung der photokatalytischen Aktivität über die Entfärbung von Methylenblau</i>	31	-
3.5.2	<i>Bestimmung der photokatalytischen Aktivität über die Oxidation von Dichloressigsäure</i>	33	-
3.5.3	<i>UV/Vis-Spektroskopie</i>	34	-
3.5.4	<i>Kontaktwinkelmessung</i>	35	-
3.5.5	<i>Schichtdickenbestimmung (Profilometrie)</i>	36	-
3.5.6	<i>Dynamische Lichtstreuung</i>	36	-

3.5.7	<i>Röntgenbeugung</i>	- 37 -
3.5.8	<i>Adsorptionsmessungen</i>	- 38 -
3.5.9	<i>Elektronenmikroskopie</i>	- 39 -
4	Ergebnisse und Diskussion	- 42 -
4.1	Bestimmung der photokatalytischen Aktivitäten von Standardpulverkatalysatoren.....	- 42 -
4.1.1	<i>Physikalische Eigenschaften der Standardpulverkatalysatoren</i>	- 42 -
4.1.2	<i>Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Suspensionen</i>	- 43 -
4.1.3	<i>Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Filmen</i>	- 48 -
4.1.4	<i>Vergleich der unterschiedlichen Abbaumethoden</i>	- 51 -
4.2	Herstellung von transparenten TiO ₂ -Schichten.....	- 54 -
4.2.1	<i>Charakterisierung der Schichten</i>	- 54 -
4.2.2	<i>Reproduzierbarkeit der Aktivität und der Homogenität</i>	- 56 -
4.2.3	<i>Einfluss des Alters der Beschichtungslösung</i>	- 59 -
4.2.4	<i>Calcinierungsoptimierung von transparenten TiO₂-Schichten</i>	- 62 -
4.2.5	<i>Langzeitstabilität der Beschichtungen</i>	- 66 -
4.2.6	<i>Beschichtungen von Formkörpern</i>	- 72 -
4.2.7	<i>Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität der TiO₂-Filme von der Lichtausbeute</i>	- 74 -
4.2.8	<i>Faktoren zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität</i>	- 79 -
4.2.9	<i>Präparation und Ökonomie der hergestellten Schichten aus TiOSO₄</i> ..	- 90 -
4.3	Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau des Farbstoffs Methylenblau..	- 93 -
4.3.1	<i>Entfärbung von MB als Farbstofftinte</i>	- 93 -
4.3.2	<i>Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau von MB</i>	- 95 -
4.3.3	<i>Adsorption von MB an Standardkatalysatoren</i>	- 97 -
4.3.4	<i>Diffusion von MB</i>	- 103 -
4.3.5	<i>Abbau von MB in ruhender Lösung</i>	- 104 -
4.3.6	<i>Adsorption und Desorption von MB an TiO₂-Filmen</i>	- 113 -
4.3.7	<i>Abbau von MB in bewegten Lösungen</i>	- 116 -
4.3.8	<i>Einfluss des Zwischenproduktes Thionin auf den Abbau von MB</i>	- 127 -
4.3.9	<i>MB-Abbau - ein geeignetes Testsystem?</i>	- 136 -
5	Zusammenfassung und Ausblick	- 138 -
6	Anhang	144
6.1	Beispielberechnung der Photoneneffizienz	144
6.2	Kostenberechnung der Beschichtungslösungen	145
	Literaturverzeichnis	146
	Tabellenverzeichnis	152

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis.....	154
Lebenslauf	160
Publikationsliste.....	161

1 Einleitung

Eine fortschreitende Technisierung der Gesellschaft und die damit verbundene Ausbeutung und Schädigung der Umwelt bringt immer mehr ökologische Probleme mit sich. Neben einer zunehmenden Belastung der Luft durch Stickoxide, die z.B. durch Autoabgase produziert werden, führt die Belastung von Abwässern ebenfalls langfristig zu einem Umweltproblem. Zur Beseitigung dieser Problematiken gewinnt die Photokatalyse immer mehr an Bedeutung. Unter Photokatalyse versteht man dabei die Zersetzung eines Schadstoffes durch einen durch Licht angeregten Halbleiters. Dafür wird Titandioxid (TiO_2) als Katalysator eingesetzt, da dieser als ungiftig gilt, sowie thermisch und chemisch stabil ist. Da TiO_2 ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von 3,2 eV [1] ist, kann nur Licht im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 390 nm photochemische Reaktionen initiieren, d. h., dass neben künstlichen Lichtquellen auch die UV-A-Strahlung der Sonne (300 – 400 nm) wirkungsvoll genutzt werden kann. Eine Weiterentwicklung des Photokatalysators durch geeignete Dotierungen kann nun zur Nutzung des gesamten sichtbaren Lichtspektrums führen, da die UV-A-Strahlung nur ungefähr 3 % der Gesamtintensität des Sonnenlichts ausmacht. Damit könnte man als Strahlungsquelle das Sonnenlicht verwenden, was weniger kostenintensiv wäre. Bei einer Bestrahlung mit Licht werden in Anwesenheit von TiO_2 sowohl Wasser als auch Luftsauerstoff zu reaktiven Hydroxylradikalen umgesetzt.

Bei der Behandlung von Abwässern spielt die Photokatalyse allerdings nur in speziellen Fällen eine Rolle, da die konventionelle Abwasserreinigung kostengünstiger und effektiver arbeitet. Sollen jedoch Abwässer aufgearbeitet werden, die sehr stark belastet und damit toxisch für die Mikrobiologie der konventionellen Kläranlagen sind, kann eine Vorreinigung des Wassers durch Photokatalyse durchaus sinnvoll sein. Dabei werden die toxischen Ausgangsprodukte in ungiftige Produkte abgebaut. Eine weitere Anwendung der Photokatalyse in der Abwassereinigung ist das Aufreinigen von Abwässern in sehr sonnigen Erdregionen, wo die Kosten einer zusätzlichen Bestrahlung entfallen.

Die momentan dabei verwendeten Katalysatoren sind zumeist Pulverkatalysatoren, die entweder als Suspensionen oder als Pellets zum Einsatz kommen. Die pulverförmigen Katalysatoren besitzen in der Regel einen hohen Wirkungsgrad [2-4]. Da sich aber bei diesem System fest/ flüssig das Problem der Abtrennung stellt, sind immobilisierte Katalysatoren, z. B. Schichten auf Trägermaterial, von Interesse. Allerdings sinkt bei dem Einsatz von Beschichtungen die Photoneneffizienz drastisch auf deutlich unter 1 %.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Katalysatorentwicklung, deren Fixierung auf geeigneten Trägermaterialien und der Untersuchung ihrer photokatalytischen Aktivität. Dabei werden nanokristalline Halbleiterpartikel durch den sog. Sol-Gel Prozess aus Titanoxysulfat (TiOSO_4) als Precursor synthetisiert und durch geeignete Beschichtungsverfahren, wie z.B. Tauchbeschichtung, auf Glassubstrate oder Glasformkörper, wie z.B. Glasfritten, -kugeln oder -ringe, aufgebracht. Bei Tauchbeschichtungen, auch Dip-Coating genannt, werden die Glassubstrate in die Beschichtungslösung eingetaucht und mit einer konstanten Geschwindigkeit unter definierten klimatischen Bedingungen, gesteuert durch eine Klimakammer, herausgezogen. Anschließend wird der Film über einen Calcinationsprozess auf dem Substrat fixiert. Eine Katalysatorfixierung bzw. Immobilisierung des Photokatalysators ist wichtig, um das Trennproblem des Katalysators aus der Suspension, das beim Einsatz von Pulverkatalysatoren entsteht, zu umgehen. Aus diesem Grund spielt auch die Stabilität und Abriebfestigkeit der Schichten eine wichtige Rolle. Die Stabilität soll dabei durch den Zusatz von Siliziumbinder erhöht werden. Zudem soll die Lichtausbeute für eine spätere Anwendung in der Abwasseraufreinigung optimiert werden. Dazu wird die photokatalytische Aktivität von verschiedenen beschichteten Glasformkörpern bzw. die Kombination von mehreren beschichteten Glassubstraten bestimmt.

Eine Charakterisierung der Filme erfolgt über Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Transmissionsspektren. Die Schichtdicke wird über Profilometrie und die theoretische Berechnung der Schichtdicke über die abgeschiedene Masse bestimmt. Die photokatalytische Aktivität wird anschließend an verschiedenen Modellschadstoffen getestet. Als Testschadstoffe dienen dabei organische Substanzen wie z.B. Dichloressigsäure (DCA) und Farbstoffe wie Methylenblau (MB).

Insbesondere der Abbau des Farbstoffes Methylenblau wird näher untersucht, da diese Methode als ein Standardtest (DIN, ISO) vorgesehen ist. Hierbei wird die Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der Anfangskonzentration des Farbstoffes und der eingesetzten Lichtintensität näher untersucht. Ebenfalls werden Abbauversuche in unterschiedlichen Testsystemen durchgeführt. Die Oxidation des Farbstoffes wird dabei in ungerührten, gerührten und begasteten Systemen verfolgt. Ziel der Testreihen ist es, Diffusionslimitierungen des Farbstoffes bei hochaktiven Schichten näher zu untersuchen.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Eigenschaften von Titandioxid (TiO_2)

In der Häufigkeitsverteilung der Elemente in der Erdkruste steht Titan an 9. Stelle und ist mit 0,63 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Zu den wichtigsten Titanmineralien zählen Illmenit (FeTiO_3), Rutil (TiO_2), Titanit ($\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$) und Perowskit (CaTiO_3). Das technisch bedeutendste Oxid des Titans ist aufgrund seiner speziellen Eigenschaften das Titandioxid. Es ist thermisch stabil und besitzt einen Schmelzpunkt von 1855 °C. Es kommt in drei kristallinen Modifikationen vor. Die thermodynamisch stabile Modifikation ist Rutil. Anatas und Brookit sind dagegen metastabil. Bei erhöhten Temperaturen wandeln sich Anatas und Brookit daher irreversibel in Rutil um [5].

Der Rutil-Typ ist ein wichtiger Strukturtyp der MO_2 -Oxide von Übergangsmetallen. Dabei bilden die Sauerstoffionen eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp). Die Metall-Kationen besetzen die Hälfte der Oktaederlücken [6]. Die TiO_6 -Oktaeder sind über zwei Kanten zu linearen Ketten verknüpft. Während im Rutil zwischen den TiO_6 -Oktaedern jeweils zwei gemeinsame Kanten auftreten, haben die Oktaeder im Brookit drei gemeinsame Kanten. Die Anatas-Modifikation basiert auf einer kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp), in der die Hälfte der Oktaederlücken gefüllt ist. Die TiO_6 -Oktaeder sind hier über vier Kanten verknüpft [7]. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen von Brookit, Anatas und Rutil sind in Abbildung 2-1 dargestellt.

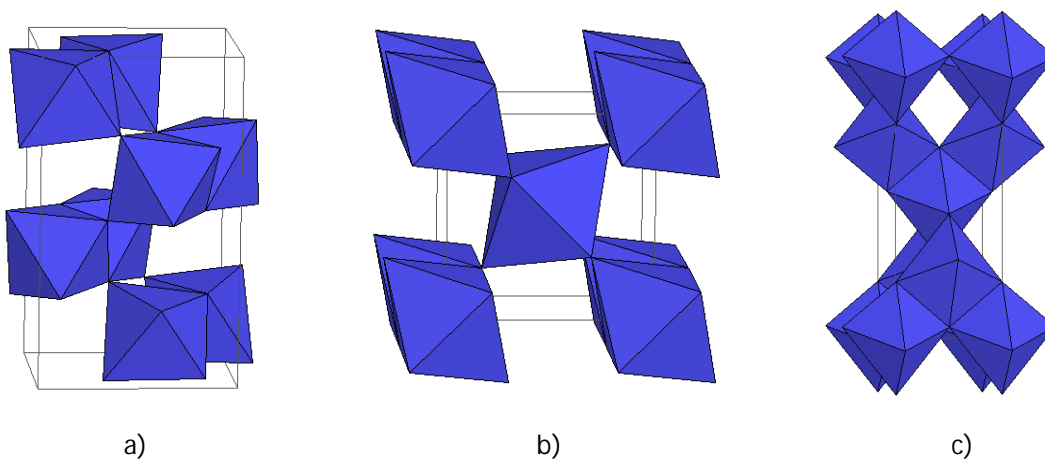
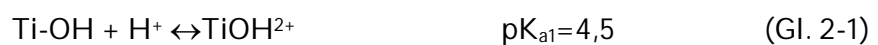


Abbildung 2-1: Kristallstrukturen von a) Brookit, b) Rutil und c) Anatas [8]

Aufgrund der Tatsachen, dass TiO₂ chemisch inert und ungiftig ist, kommt es in vielen verschiedenen Bereichen zur Anwendung. Es wird als Weißpigment in Wandfarben und zur Färbung von Kunststoffen sowie Papieren genutzt. Zudem wird es in der Kosmetik- (z.B. Cremeherstellung) und in der Lebensmittelindustrie verwendet [9].

Die TiO₂-Oberfläche besitzt amphotere Titanol (TiOH)-Gruppen, dessen Säure-Base Gleichgewicht wie folgt beschrieben werden kann. Für den bedeutensten TiO₂-Photokatalysator P25 ist pK_{a1} = 4.5 and pK_{a2} = 8 [10], der Point of Zero Charge (pzc) ist somit für P25 pH=6,25. Bei pH-Werten, die größer pH>6,25 sind, ist die Oberfläche negativ geladen (Gl. 2-1), bei pH-Werten unter diesen Wert ist die Oberfläche positiv geladen (Gl.2-2).



TiO₂ wird über verschiedene Prozesse, wie das Chlorid- und das Sulfatverfahren hergestellt. Während man beim Chloridverfahren jedoch nur die Rutilmodifikation erhält, kann man durch das Sulfatverfahren sowohl Rutil als auch Anatas herstellen. Das 1915 von FARUP und JEBSEN entwickelte Verfahren verwendet als Titaneisenerz Illmenit als Ausgangsmaterial. Dieses wird bei 100 – 180 °C mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Dabei reagiert das Eisenoxid zu Eisensulfat, das Titanerz zu Titanoxysulfat (TiOSO₄). In Lösung wird dies zu Titanoxidhydrat hydrolysiert (Gl.2-3) und ausgefällt. Bei 800 – 950 °C wird es anschließend zum TiO₂ gebrannt [1].



Diese Art der Titandioxidherstellung, die Hydrolyse von Titanoxysulfat mit anschließender Calcination, wird auch in dieser Arbeit zur Herstellung der TiO₂-Dünnschichtfilme verwendet.

Nanoskalige TiO₂-Katalysatoren, die zur Photokatalyse verwendet werden, werden meist über einen Sol-Gel Prozess mit anschließender Fällung und Trocknung hergestellt. Mittels des Aerosil-Verfahrens, entwickelt von der Degussa AG, können ebenfalls Nanopartikel aus TiO₂ hergestellt werden. Dabei wird Titan-tetrachlorid durch Flammenpyrolyse zu Titandioxid umgesetzt. Der häufig verwendete Photokatalysator Degussa P25 wird auf diese Art hergestellt.

Degussa P25 ist eine Mischung aus 78 % Anatas, 14 % Rutil und 8 % amorphem TiO₂ [11] mit einer Primärpartikelgröße von <50 nm [12, 13]. Da die Absorptionskante von Rutil (Bandlücke 3,0 eV) bei ca. 413 nm liegt (im Vergleich Anatas ca. 388 nm), wurde zunächst angenommen, dass eine mischkristalline Phase im P25 in der Lage ist, die höhere

Intensität des langwelligeren Lichtspektrum zu nutzen und so eine höhere photokatalytische Aktivität zu erzielen. Neuere Studien, die die kristallinen Phasen des P25 getrennt voneinander untersucht haben, konnten allerdings keine synergetischen Effekte bestätigen [14].

2.2 Herstellung von TiO₂-Dünnschichtfilmen

Zur Präparation von TiO₂-Dünnschichtfilmen muss zunächst eine geeignete Beschichtungslösung hergestellt werden. Dies kann über den sog. Sol-Gel Prozess erfolgen, bei dem sich durch Vernetzung von Titanalkoxiden (z.B. Tetraethoxyorthotitanat (TEOT), Alkohol und/oder Wasser) eine kolloidale Suspension (Sol) bildet. Unter bestimmten Bedingungen, bei denen die Temperatur, der pH-Wert und die Alterungszeit eine Rolle spielen, kann eine weitere Kondensation bis hin zum Gel erfolgen.

Neben Beschichtungsansätzen aus Titanalkoxiden werden in der Literatur auch Beschichtungen ausgehend von TiOSO₄ beschrieben. HIDALGO et al. [15] stellten durch eine temperaturgesteuerte Hydrolyse mit anschließender Filtration und Resuspension eine Beschichtungslösung her, mit der photokatalytisch aktive und stabile Beschichtungen erzielt wurden. Andere Arbeitgruppen hydrolysierten TiOSO₄ in basischem Medium [16] oder durch Hydrothermalsynthese [17].

Im Gegensatz zu bisherigen Beschichtungen aus TiOSO₄, die auf einer TiO₂-Fällung beruhen, soll hier eine Coating-Strategie entwickelt werden, bei der von einem Sol-Gel Ansatz in einem rein wässrigen Medium ausgegangen wird. Dabei soll eine Vernetzung des TiO₂, welches durch die Hydrolyse von TiOSO₄ entstanden ist, durch die Einstellung eines geeigneten pH-Wertes erreicht werden. Verschiedene Additive in der Coating-Lösung sollen die Stabilität der Beschichtung und das Benetzungsverhalten beeinflussen. Die Stabilität soll dabei durch Siliziumdioxid als Haftvermittler erhöht werden. Als Silizium-Binder dient dabei Silres MP42E der Firma Wacker. Dabei handelt es sich um eine Emulsion aus hochvernetzten anorganischen Polysiloxanen mit organischen Seitenketten. Die Seitenketten bestehen meist aus Methyl- und Phenylgruppen. Die Feststoffkonzentration von SiO₂ beträgt 42 % und wird durch die Zahl in der Produktbezeichnung angegeben.

Das Benetzungsverhalten der Beschichtungslösung soll über die Zugaben von Tensiden beeinflusst werden. Tenside werden in vier Kategorien unterteilt: anionische (z.B. SDS: *sodium dodecyl sulfate*), kationische (z.B. CTAB: Cetyltrimethylammoniumbromid), amphother (z.B. Betaine) und nichtionische Tenside. Zu dieser Gruppe der Tenside gehört auch das verwendete Blockcopolymer Pluronic F127. Dieses Polymer besteht aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen (HO(C₂H₄O)₁₀₆(C₃H₆O)₇₀(C₂H₄O)₁₀₆H). Die

Oberflächenspannung wird durch den Zusatz des Polymers herabgesetzt. In Abbildung 2-2 ist die Änderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration des Tensids dargestellt. Man erkennt eine Abnahme der Oberflächenspannung bei zunehmender Tensid-Konzentration. Aufgrund des Aufbaus von Tensidmolekülen neigen diese in wässriger Lösung zur Aggregation. Wird ein bestimmter Konzentrationswert überschritten, lagern sich die einzelnen Moleküle zu Aggregaten, sog. Micellen, zusammen. Diese Konzentration wird kritische Micellbildungskonzentration (engl. *critical micelle concentration*) genannt. Dies ist auch der Grund, warum Tenside zur Herstellung von mesoporösen Materialien verwendet werden.

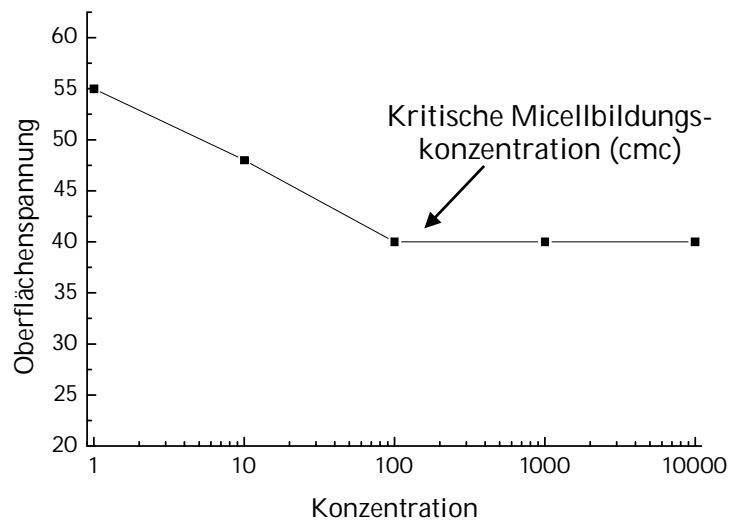


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration [18]

2.2.1 Beschichtungsverfahren

Mit der Coating-Lösung können unterschiedliche Substrate beschichtet werden. Dabei spielen die Materialbeschaffenheit und die Form der Träger eine entscheidende Rolle. Aufgrund der photokatalytischen Eigenschaften von TiO_2 -Beschichtungen sind anorganische Trägermaterialien von Vorteil, da diese von dem TiO_2 -Film unter UV-Bestrahlung nicht angegriffen und zersetzt werden können. Dies kann bei Beschichtungen auf z.B. Polycarbonaten zu Problemen in der Anhaftung und Haltbarkeit führen. Um dies zu vermeiden, sind bei der Beschichtung organischer Substrate zwischenliegende Schutzschichten nötig, die den Photokatalysator von dem Substrat trennen.

Der zweite wichtige Aspekt bei der Wahl der Trägersubstrate ist deren Form. Diese sollten eine möglichst große Oberfläche besitzen, um so eine gute katalytische Aktivität zu

erzielen. Poröse Glasfritten oder eine Reaktorfüllung aus Ringen bzw. Kugeln sind dafür geeignete Substrate [19,20].

Zum Aufbringen der Beschichtungslösung auf einen geeigneten Träger können verschiedene Methoden angewendet werden. Es gibt viele unterschiedliche coating-Verfahren, z. B. das spray-coating-, das spin-coating- oder das dip-coating-Verfahren [21], das in dieser Arbeit bei der Präparation der TiO₂-Filme zur Anwendung kommt.

Beim spray-coating-Verfahren wird das Sol auf das Substrat aufgesprüht. Es entsteht eine schuppenartige, unregelmäßige Oberflächenstruktur mit unregelmäßiger Schichtdicke. Beim spin-coating-Verfahren wird eine bestimmte Menge der Coating-Lösung auf das Trägermaterial gegeben und rotiert. Dies ist in Abbildung 2-3 im Detail dargestellt.

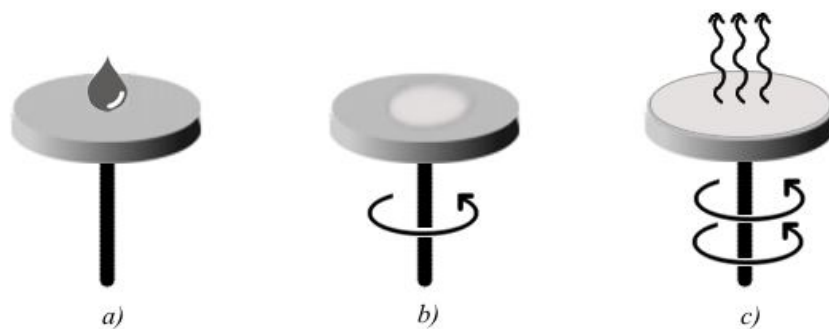


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des spin-coating-Verfahrens, a) Auftragen der Beschichtungslösung, b) Rotation des Substrats, c) Schichtdickeneinstellung durch Variation der Drehzahl und Drehdauer

Die Schichtdicke ist über die Drehzahl und die Drehdauer variierbar. Mittels spin-coating ist es auch möglich, Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken herzustellen. Spin-coating wird häufig in der Chiptechnologie angewandt.

Beim dip-coating wird das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht und mit einer bestimmten, konstanten Geschwindigkeit wieder heraus gezogen. Dabei muss auf eine vibrationsfreie Lagerung und gleichmäßige Ziehgeschwindigkeit geachtet werden, denn schon minimale Abweichungen können die Schichtdicke beeinflussen. Die ablaufenden Prozesse des dip-coatings sind in Abbildung 2-4 dargestellt.

Zunächst wird das Substrat in das Sol eingetaucht. Eine feuchte Schicht lagert sich beim Herausziehen auf dem Substrat ab. Das Lösungsmittel verdunstet und der gewünschte Film bleibt zurück. Nachteile des dip-coating-Verfahrens sind die große Menge an Tauchlösung, die einen erheblichen Kostenfaktor darstellt. Ebenso ist die Schichtdicke über den gesamten Träger nicht konstant, sondern nimmt zur Tropfkante hin zu. Sehr dünne Schichten unter 100 nm sind nur schwer zu realisieren, da man dafür die Beschichtungslösung stark verdünnen muss. Ein Vorteil dagegen ist die glatte und einheitliche Oberfläche. Zudem ist die Schichtdicke relativ einfach über die Ziehgeschwindigkeit zu steuern.

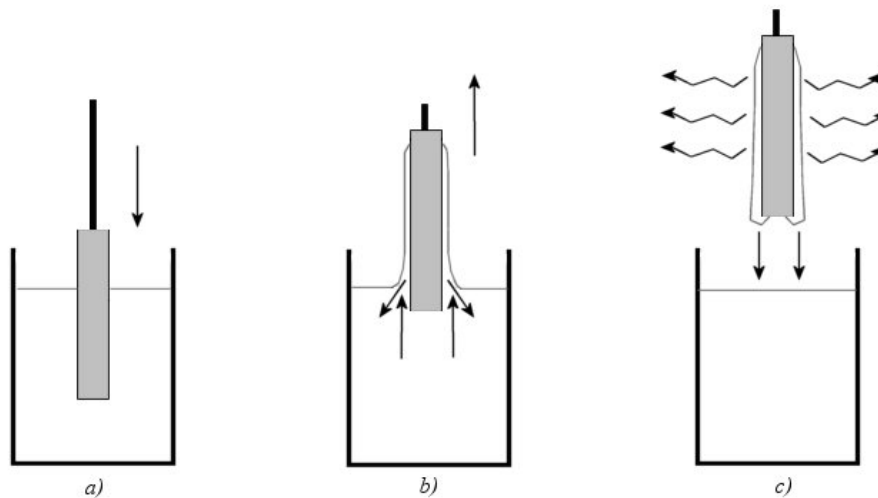


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des dip-coating-Verfahrens, a) Eintauchen in die Beschichtungslösung, b) Herausziehen des Substrates mit definierter Geschwindigkeit, c) Verdampfen des Lösungsmittels

2.2.2 Schichtdickenbestimmung

Die einfachste Methode zur Bestimmung der Schichtdicke ist, diese rechnerisch über die abgeschiedene Masse und die Dichte zu ermitteln.

Die beim dip-coating entstehende Schichtdicke hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. der Ziehgeschwindigkeit und der Viskosität des Sols. Für Newtonsche Fluide kann die Schichtdicke durch die LANDAU-LEVICH [22] (Gl. 2-4) beschrieben werden:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

h = Schichtdicke, v = Ziehgeschwindigkeit, η = dynamische Viskosität, γ_{LV} = Oberflächenspannung, ρ = Dichte, g = Schwerkraft

Bei schnellen Ziehgeschwindigkeiten werden demnach große Schichtdicken, bei langsamer Geschwindigkeit geringere Schichtdicken erzielt. Der Grund dafür ist der Rückfluss des Sols. Bei hohen Geschwindigkeiten überwiegt dagegen die Verdampfung des Lösungsmittels. Zudem kann bei hohen Ziehgeschwindigkeiten die Viskosität der Beschichtungslösung den Rückfluss einschränken.

Die Schichtdicke lässt sich über mehrere Verfahren ermitteln. Querschnittsaufnahmen im Raster- oder Transmissionselektronenmikroskop (Kap. 3.5.9) bilden die Schicht direkt ab.

In der Profilometrie (Kap. 3.5.5) wird die Oberfläche mittels einer Nadel abgetastet und ein Höhenprofil erstellt. Spektrophotometrische Bestimmungen der Schichtdicke erfolgen in der Ellipsometrie oder im UV/Vis Spektrophotometer nach [23] über Gl. 2-5.

$$\delta = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 \cdot n \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (\text{Gl. 2-5})$$

λ_1, λ_2 = Wellenlänge, δ = Schichtdicke, n = Brechungsindex

2.2.3 Calcination

Durch eine gezielte Calcination der TiO₂-Filme können verschiedene Parameter beeinflusst werden. Dazu gehören die kristalline Phase, die Partikelgröße, die Oberfläche und die optischen Eigenschaften der Filme, wie z.B. der Brechungsindex.

Wie schon in Kap. 2.1 erwähnt, wandelt sich die Anatasmodifikation bei höheren Temperaturen irreversibel in Rutil um. Aus diesem Grund muss eine geeignete Calcinationstemperatur gewählt werden, um die gewünschte Modifikation zu erhalten. Filme, die aus Anatas bestehen sollen, werden bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C calciniert. Rutilfilme erhält man bei Temperaturen zwischen 1000 und 1400 °C [1].

Die Calcinierungstemperatur hat ebenfalls Einfluss auf die Partikelgröße der TiO₂-Filme. Mit zunehmender Temperatur steigt die Größe der Partikel an, wie in Abbildung 2-5 dargestellt. Dies bedingt eine Abnahme der BET-Oberfläche mit steigender Temperatur [24]. Neben der Verkleinerung der Oberfläche führt ein Partikelwachstum ebenfalls zu einer Erniedrigung der Porosität. Dies beeinflusst wiederum optische Eigenschaften, wie z.B. den Brechungsindex [25], der dadurch ansteigt. Die Transparenz der Filme nimmt dabei ab.

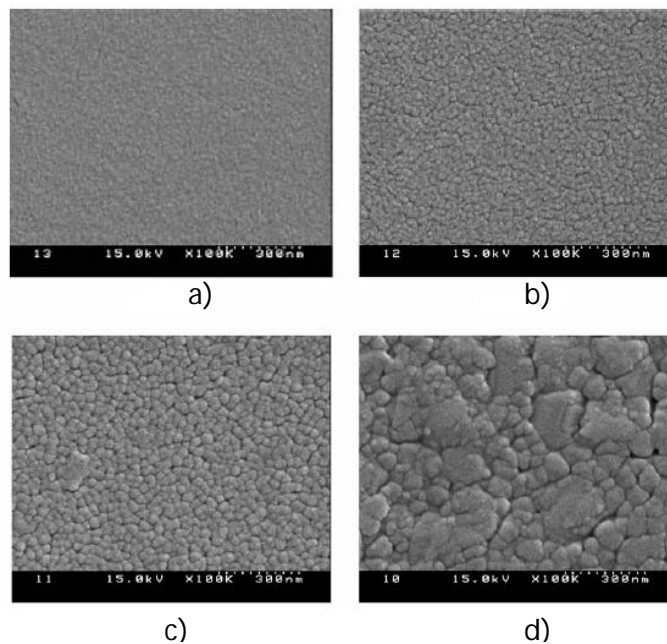


Abbildung 2-5: REM-Aufnahmen von reinen TiO₂-Filmen hergestellt bei verschiedenen Calciniertemperaturen; a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C [26]

2.3 Photokatalyse

2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Neben den in Kap 2.1 beschriebenen Eigenschaften des Titandioxids besitzt TiO₂ auch elektronische Merkmale. Mit einer Bandlücke von 3,2 eV (Anatas) gehört TiO₂ zu den Halbleitern. Im Gegensatz zu Isolatoren kann bei diesen die Bandlücke durch energetisch geeignete Wärme- bzw. Strahlungsenergie überwunden werden. Für Anatas reicht z.B. die Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge von 380 nm zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares aus [27].



e_{CB}^- ist hierbei ein Elektron im Leitungsband, h_{VB}^+ steht für ein positiv geladenes Loch im Valenzband.

RENZ publizierte in den 1920iger Jahren die ersten Artikel zur Photochemie [27]. Die Wasserspaltung an einer Rutilelektrode unter UV-Bestrahlung, die 1971 von FUJISHIMA und HONDA [28] entdeckt wurde, legte den Grundstein zur Photoelektrochemie.

Der photokatalytische Abbauprozess kann, wie die herkömmliche heterogene Katalyse, in fünf Schritte unterteilt werden [29]:

1. Transfer der Reaktanden zur aktiven Oberfläche

2. Adsorption von mindestens einem Reaktanden
3. Reaktion in der adsorbierten Phase
4. Desorption der Produkte
5. Abtransport der Produkte von der aktiven Oberfläche

Die photokatalytische Reaktion läuft dabei in der adsorbierten Phase (Schritt 3) ab. Abbildung 2-6 stellt den schematischen Mechanismus der Photokatalyse dar.

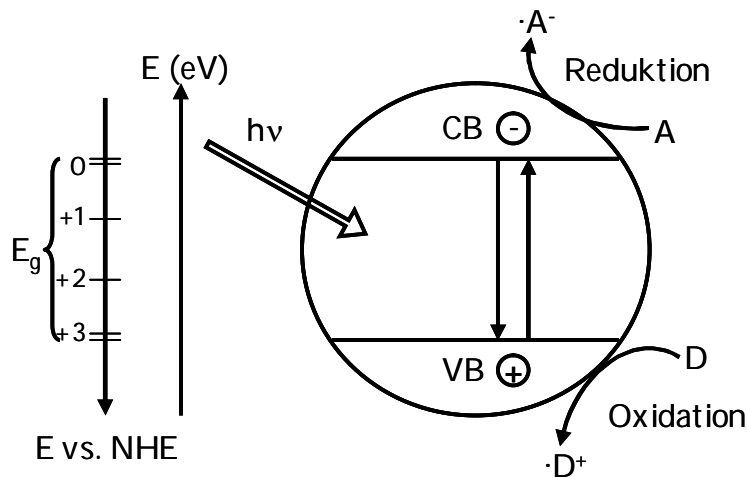
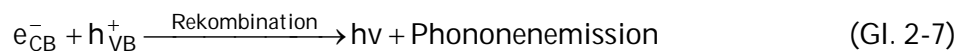


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung von Redox-Potentialen und dem Mechanismus der Photokatalyse [29,30]

Die Elektron-Loch-Paare können untereinander erneut reagieren und rekombinieren. Dabei werden Licht und/oder Phononen emittiert.

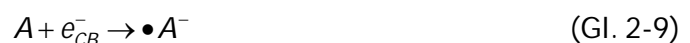


Der Rekombinationsprozess ist für die Photokatalyse allerdings unerwünscht, da so die Ladungsträger für die photokatalytische Zersetzung verloren gehen. Die Ladungspaare können nach ihrer Bildung durch Diffusion an die Oberfläche gelangen. Die Übergangszeit τ , die sie dabei benötigen, wird beschrieben durch [31]:

$$\tau = \frac{R^2}{\pi D} \quad (\text{Gl. 2-8})$$

R = Partikelradius, D = Diffusionskoeffizient

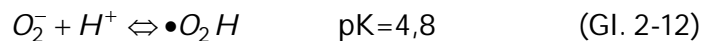
Für Partikel in einer kolloidalen Lösung mit einer Größe 2,5 nm liegt die Zeit bei 1,3 ps, bei größeren Partikel (21 nm) liegt die Zeit bei ca. 10 ps [27]. An der Oberfläche können die Ladungsträger mit den adsorbierten Molekülen reagieren. Die angeregten Elektronen wirken reduzierend



und die entstandenen Löcher oxidierend



Die Redox-Potentiale des Akzeptors (A) und des Donors (D) müssen innerhalb der Energie der Bandlücke des Halbleiters liegen. In sauerstoffreichen, wässrigen Suspensionen oder Lösungen ablaufenden Redox-Reaktionen dient in der Regel molekularer Sauerstoff als Akzeptor. Er wird durch die Elektronen im Leitungsband zum $\bullet O_2^-$ -Radikal reduziert [32].



Die adsorbierten Moleküle an der Oberfläche werden nicht nur durch Oberflächendefektelektronen, sondern auch durch entstehende Radikale oxidiert. In Gegenwart von Wasser können z. B. Hydroxylradikale gebildet werden.



2.3.2 Licht- und Konzentrationsabhängigkeiten

Die meisten Abbaureaktionen hängen von der Ausgangskonzentration des Schadstoffes und der Lichtintensität ab. Der Abbau verläuft dabei meist über eine LANGMUIR-HINSHAW-Kinetik [33], wie in Gl. 2-14 dargestellt.

$$-r = \frac{k \cdot K_{LH} \cdot c}{1 + K_{LH} c} \cdot \eta \cdot (A \cdot I)^\beta \quad (\text{Gl. 2-14})$$

Dabei ist r die Abbaurrate, c die Schadstoffkonzentration, k die Geschwindigkeitskonstante und K_{LH} der Adsorptionskoeffizient des Schadstoffes. Es wird angenommen, dass die kinetischen Parameter k und K_{LH} dabei unabhängig von der eingestrahlten Lichtintensität sind. A ist die bestrahlte Fläche und η ist eine Konstante, die die optischen Eigenschaften von TiO_2 beschreibt. Die empirische Größe β ist eine dimensionslose Konstante, die das Verhältnis von Ladungstrennung durch Lichteinstrahlung und Rekombination darstellt.

Die Abbaurrate hängt bei niedrigen Lichtintensitäten linear von der eingestrahlten Lichtintensität ab. Für β ergibt sich ein Wert von eins. Bei mittelstarken Lichtintensitäten zeigt die Rate eine Quadratwurzelabhängigkeit, β ist dabei 0,5. Bei sehr hohen Lichtintensitäten wird die Abbaurrate unabhängig von der Lichtintensität [34]. Je nach Schadstoff liegt der Bereich niedriger Lichtintensitäten zwischen 0-20 mW/cm², und der

Bereich mittlerer Lichtintensitäten zwischen 20-25 mW/cm² [35]. In Abbildung 2-7 ist diese Abhängigkeit schematische dargestellt.

Ein Modell zur Erklärung dieses Verhaltens liegt in der Bildung eines Elektron-Loch-Paares. Bei niedrigen Lichtintensitäten ist die Bildung der Ladungsträger dominant gegenüber der Ladungsrekombination. Bei starken Lichtintensitäten überwiegt hingegen die Rekombination [34].

Gl. 2-12 beschreibt ebenfalls den Zusammenhang zwischen der Abbaurate und der Schadstoffkonzentration. Die Abbaurate steigt mit zunehmender Konzentration zunächst bis auf ein bestimmtes Level an und stagniert dann auf diesem Wert [35].

Ist dabei $K_{LHC} \ll 1$ folgt die Reaktion einer Kinetik erster Ordnung. Für hohe Konzentrationen ist $K_{LHC} \gg 1$, die Reaktionsrate ist dabei maximal. Die Reaktion zeigt eine Kinetik nullter Ordnung [29].

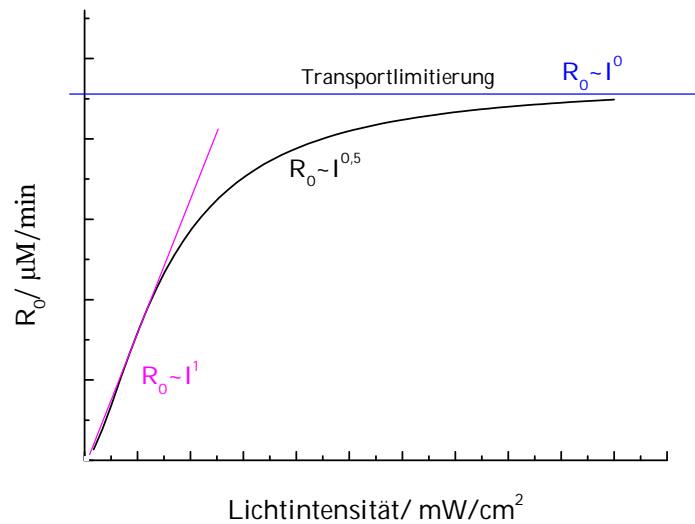


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsrate von der eingestrahlenen Lichtintensität

2.3.3 Einflüsse auf die photokatalytische Aktivität

Neben der Abhängigkeit von der Lichtintensität und der Konzentration beeinflussen noch weitere Faktoren die photokatalytische Aktivität. Dazu gehören verschiedene Eigenschaften des Katalysators, wie z.B. Katalysatormasse [29] oder -oberfläche. Eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche führt in der Regel zu einer Zunahme der möglichen Adsorptionsplätze, so dass sich die photokatalytische Aktivität ebenfalls erhöhen sollte [36]. Bei einer Steigerung der Katalysatormasse ergibt sich zunächst ebenfalls eine proportionale Erhöhung von der Aktivität. Ab einer bestimmten Masse an Katalysator ändert sich jedoch das Verhalten und es gibt keine Abhängigkeit mehr [29].

Dieses Limit wird bedingt durch Reaktorgeometrien und Arbeitsbedingungen (Verwendung als Suspensionen oder fixierter Katalysator). Es kann zu einem sog. screening bzw. Abschirmungseffekt kommen [37].

Neben den physikalischen Eigenschaften eines Katalysators können auch anorganische Kationen oder Anionen in der Reaktionslösung die photokatalytische Aktivität beeinflussen. Während es bezüglich des Einflusses von Kationen widersprüchliche Studien gibt [38-41], sind die Auswirkungen bei Anwesenheit von verschiedenen Anionen deutlicher. Einige Studien [33, 38] zeigten eine starke Inhibierung der photokatalytischen Aktivität bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen. Dieser Effekt beruht auf den sehr guten Adsorptionseigenschaften des Chlorid-Ions [38]. Sulfat-, Phosphat- und Nitrat-Ionen haben dagegen einen geringen Einfluss auf den photokatalytischen Abbau von verschiedenen Schadstoffen [39], da sie eine geringere Adsorption an der Katalysatoroberfläche zeigen. Andere Studien [40] zeigen, dass mehrwertige Anionen wie SO_4^{2-} und PO_4^{3-} den photokatalytischen Abbau von DCA stärker hemmen als Cl^- - und NO_3^- -Ionen.

Neben den genannten Parametern können auch verschiedene Imprägnierungen die photokatalytische Aktivität beeinflussen. Dabei unterscheidet man zwischen Dotierungen aus Kohlenstoff, Schwefel oder Stickstoff [41-43] und der Abscheidung von Metallpartikeln auf dem Katalysator [10], insbesondere der Edelmetalle. Dabei ist allerdings der Begriff Dotierung irreführend, da der Gehalt der eingesetzten Metalle sehr viel höher ist, als bei einer Dotierung eines Stoffes, bei dem einzelnen Atome gegeneinander ausgetauscht werden. Die Metalle werden regelrecht als kleine Partikel auf den Katalysator z.B. Photodeposition [44, 45] abgeschieden.

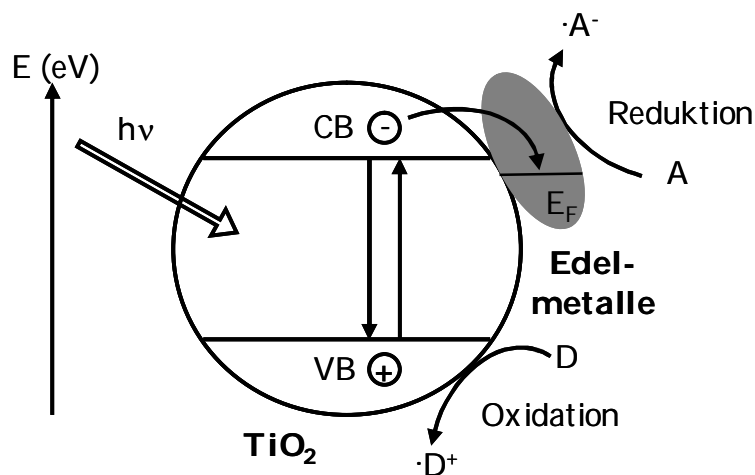


Abbildung 2-8: Elektronenübertragung von TiO_2 -Photokatalysatoren auf Edelmetallen

Unter Bestrahlung werden die entstehenden Elektronen hierbei auf das Metall, welches als Elektronenakzeptor dient, übertragen, da sich ein niedrigeres Fermi-Niveau ausbildet.

2.3.4 Photoneneffizienz

Um eine Quantifizierung und Klassifizierung der photokatalytischen Prozesse zu ermöglichen, sind verschiedene Kenngrößen, wie die Quantenausbeute und die Photoneneffizienz, eingeführt worden [46]. Die Photoneneffizienz (Gl. 2-15) [2-4] ist der Quotient aus Abbaurrate und Photonenfluss bezogen auf die Fläche und das bestrahlte Volumen.

$$\zeta = \frac{\text{Abbaurrate [mol/s]}}{\text{Photonenfluss [mol}h\nu\text{/s]}} = \frac{V \cdot \Delta c}{I_0 \cdot A \cdot \Delta t} \quad (\text{Gl. 2-15})$$

V = Volumen, Δc = Konzentrationsänderung, Δt = Zeitänderung, I_0 = Photonenfluss, A = bestrahlte Fläche

Zur Berechnung der Photoneneffizienz müssen die Abbaurrate und der Photonenfluss I_0 bestimmt werden.

$$I_0 = \frac{I \cdot \lambda}{N_A \cdot h \cdot c^*} \quad (\text{Gl. 2-16})$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, $c^* = 2,998 \cdot 10^8$ m/s, $\lambda_{\text{Lampe}} = 350$ nm, I = Lichtintensität in mW/cm²

Das Maximum in der Wellenlänge der in dieser Arbeit verwendeten Lampe wird mit 350 nm angenommen. Die Lichtintensität wird ebenfalls bei dieser Wellenlänge berechnet. Dabei wird vernachlässigt, dass das Spektrum der verwendeten Lampe (Osram Eversun) einen sehr breiten Peak aufweist und zudem noch zwei weitere im inaktiven Bereich bei 410 und 475 nm besitzt. Das Lampenspektrum der in dieser Arbeit verwendeten Lampe ist in Abbildung 2-9 dargestellt.

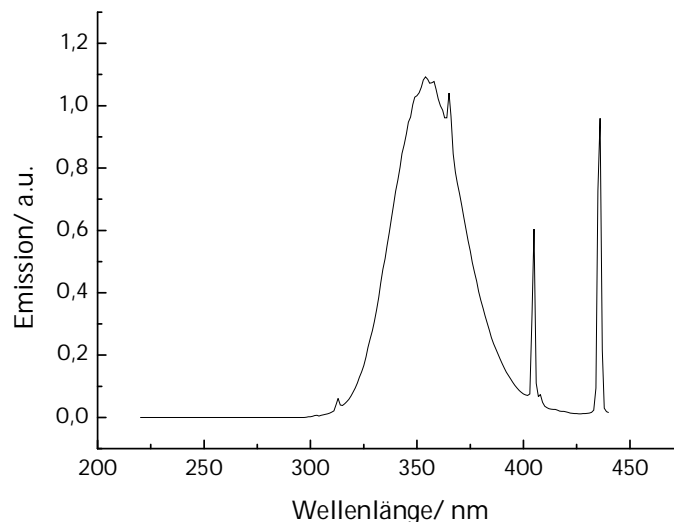


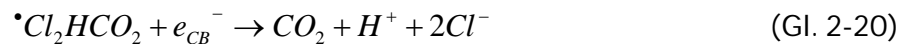
Abbildung 2-9: Emissionsspektrum der in dieser Arbeit verwendeten Osram Eversun Lampen [47]

2.4 Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen

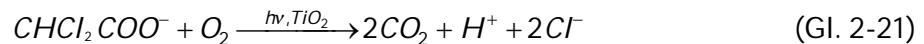
2.4.1 Dichloressigsäure (DCA)

Der Einsatz Pestiziden in der Landwirtschaft belastet die Abwässer zunehmend. Chlorierte Kohlenwasserstoffe bilden dabei eine große Substanzklasse der Pestizide. Zur Abbausimulation wird deshalb in dieser Arbeit Dichloressigsäure (DCA) verwendet, da diese Substanz in den biologischen Abbauwegen vieler chlorierter Kohlenwasserstoffe vorkommt [48].

DCA ist eine relativ starke organische Säure mit einem $pK_a=1.29$, weshalb sie überwiegend in dissoziierter Form vorliegt. Der photokatalytische Abbau von DCA folgt einem Photo-Kolbe Prozess und verläuft über folgende Reaktionen [48, 40]:



Der gesamte Abbauprozess resultiert also zu:



Die photokatalytische Oxidation von DCA führt zur Bildung eines Protons und zweier Cl^- -Ionen. Aus diesem Grund kann die Oxidation mittels pH-Stat Technik (Kap. 3.5.2) verfolgt werden.

Die Oxidation von DCA hängt stark vom pH-Wert der Reaktion ab, wie in Abbildung 2-10 beispielhaft für zwei kommerziell erhältliche Photokatalysatoren dargestellt ist [40]. Die höchste photokatalytische Aktivität zeigt sich bei einem pH-Wert von 3, bei steigendem pH-Wert sinkt die Aktivität drastisch. Der Grund für diese Abhängigkeit liegt in der Oberflächenladung der TiO_2 -Oberfläche. Diese ist bei einem pH-Wert unter pH 5 positiv geladen. Dadurch kommt es zu einer guten elektrostatischen Wechselwirkung mit dem DCA-Anion. Bei einem pH-Wert von ca. 12 steigt die Photoneneffizienz wieder an. Der Grund dafür liegt in der Bildung von Oberflächenkomplexen, von denen Elektronen direkt auf die im Valenzband gebildeten Löcher übertragen werden. Dies ist ein entscheidender Schritt im DCA-Abbau.

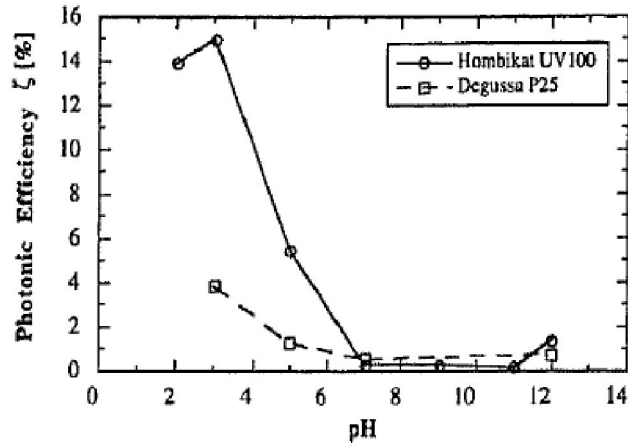


Abbildung 2-10: pH-Wertabhängigkeit der Oxidation von DCA [40]

2.4.2 Methylenblau (MB)

Farbstoffe werden in unterschiedlichen Bereichen der Industrie verwendet, wie z. B. in der Kosmetik-, Lebensmittel- oder Textilindustrie. Die dabei verunreinigten, meist toxischen Abwässer stellen ein großes Umweltproblem dar. Ihre Aufreinigung ist langwierig und kostenintensiv. Aus diesem Grund ist die photokatalytische Abwasserreinigung eine viel versprechende Alternative.

Viele Studien [49-51] beschäftigen sich daher mit dem photokatalytischen Abbau von Farbstoffen. Neben den schon erwähnten historischen Gründen zur Verwendung von Farbstoffen als Testschadstoffe ist auch die einfache Analytik ein weiterer Vorteil.

In dieser Arbeit wurde neben dem farblosen Schadstoff Dichloressigsäure Methylenblau als Testsubstanz verwendet, um die photokatalytische Aktivität der synthetisierten Schichten zu bestimmen.

Methylenblau (N,N,N',N'-Tetramethylthioninchlorid) (Abbildung 2-11) ist ein blauer, heteropolyaromatischer, kationischer Farbstoff ($\epsilon=105 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) [52] mit Absorptionsmaxima bei 664, 614 und 292 nm. MB ist in Wasser leicht löslich (50 g/L), die Löslichkeit in Ethanol beträgt 10 g/L [53].

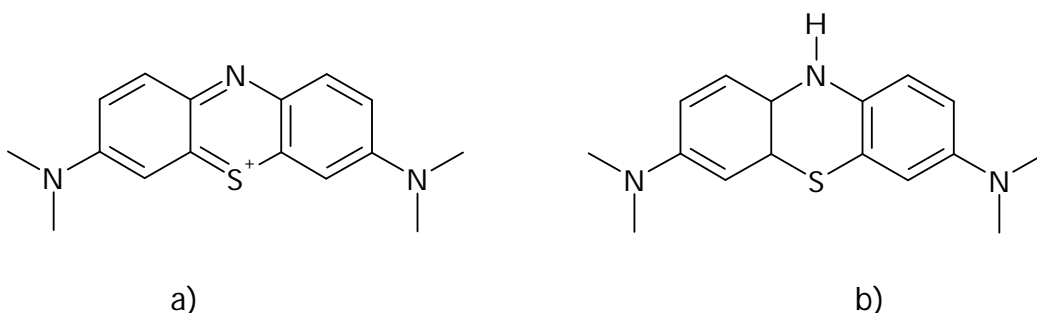


Abbildung 2-11: a) Methylenblau (MB); b) Leuko-Methylenblau (LMB)

Der photokatalytische Abbau von MB wurde in verschiedenen früheren Studien [54-57] sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Sauerstoff untersucht. Unter UV(A)-Bestrahlung wird in beiden Fällen eine Entfärbung des Farbstoffes beobachtet (Abbildung 2-12).

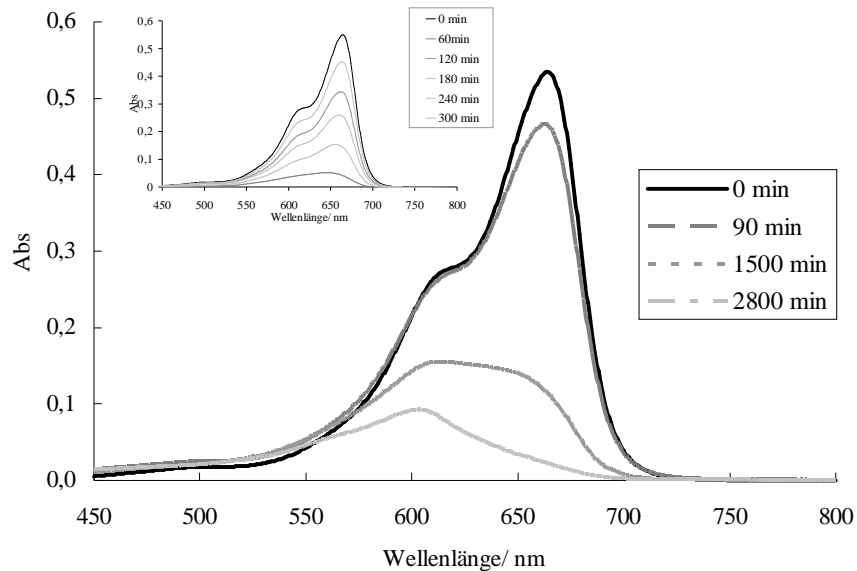


Abbildung 2-12: Absorptionsspektrum des photokatalytischen MB-Abbaus (Absorptionsmaximum bei 664 nm) zu Thionin (Absorptionsmaximum bei etwa 600 nm) an mesoporösen TiO₂-Filmen; das eingefügte Bild zeigt den Abbau von MB an Pilkington Active® [51]

Bei der Abwesenheit von Sauerstoff und gleichzeitiger Anwesenheit eines sakrifiziellen Elektronendonors (SED, engl. *sacrificial electron donor*) wird MB zu seiner farblosen Leuko-Form (LMB) reduziert [56, 58]. SED können z.B. Methanol oder Natriumcitrat sein.



LMB kann unter aeroben Bedingungen leicht wieder durch molekularen Sauerstoff zu MB zurückoxidiert werden.



Diese Reaktion ist sehr pH-Wert abhängig. In alkalischem Medium reagiert LMB mit Sauerstoff schnell zum farbigen MB zurück, während in saurer Umgebung ($\text{pH} \geq 2$) das LMB über einen relativ langen Zeitraum von ca. 20 min stabil ist [57].

Diese reduktive Art der Entfärbung von MB kann in z.B. in Indikatoretiketten zur Kennzeichnung von Lebensmittelhaltbarkeiten genutzt werden [59].

In Sauerstoffatmosphäre und gleichzeitiger Abwesenheit von SEDs unter UV-Bestrahlung läuft dagegen die Oxidation von MB in Gegenwart von photokatalytisch aktivem TiO_2 ab. Der Farbstoff wird dabei zersetzt und entfärbt sich somit.

In der Literatur werden verschiedene Abbauewege diskutiert [54, 55, 60, 61], um die Bildung der folgenden Endprodukte bzw. stabile Intermediate zu erklären: Cl^- , SO_4^{+} , NO_3^- , NH_4^+ , Essigsäure und Ameisensäure.

Hous et al. [60] gehen beispielsweise von einem Angriff am zentralen Ring des Moleküls aus, wodurch sich dieser öffnet (Abbildung 2-13). Dabei wird das π -System zerstört und die Färbung verschwindet. Der Angriff erfolgt durch OH-Radikale an der funktionellen $\text{C}=\text{S}^+$ -Gruppe des Methyleneblau.

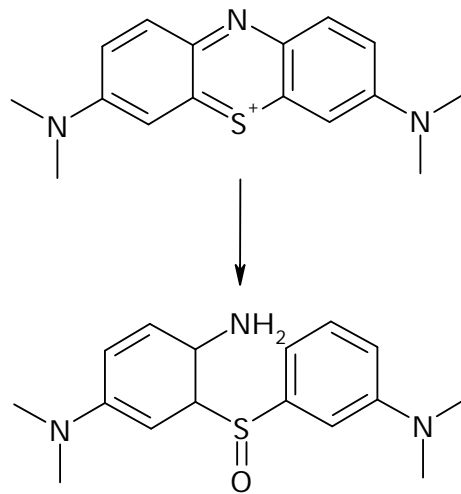


Abbildung 2-13: Möglicher photokatalytischer Abbau von Methyleneblau [60]

Andere Untersuchungen [54, 55] gehen zunächst von einer Demethylierung an den Stickstoff-Gruppen des Methyleneblaus aus. Das Ringsystem wird demnach erst angegriffen, wenn alle Methylgruppen abgespalten wurden. Als Zwischenprodukt bei diesem Abbaueweg entsteht Thionin, dessen maximale Absorption bei 599 nm liegt. Dadurch ist eine hypsochrome Verschiebung in den Abbauspektren zu erkennen [51].

Der Abbau kann über zwei verschiedene Wege initiiert werden. Zum einen können OH^\cdot -Radikale, die durch die Reaktion von Löcher mit Wasser, entstehen die Methylgruppe angreifen. Zum anderen kann die Übertragung eines Elektrons durch einen angeregten MB-Farbstoff auf das Leitungsband des TiO_2 auftreten.

Der vermutete Abbauweg über die Demethylierung von Methyleneblau ist in Abbildung 2-14 dargestellt.

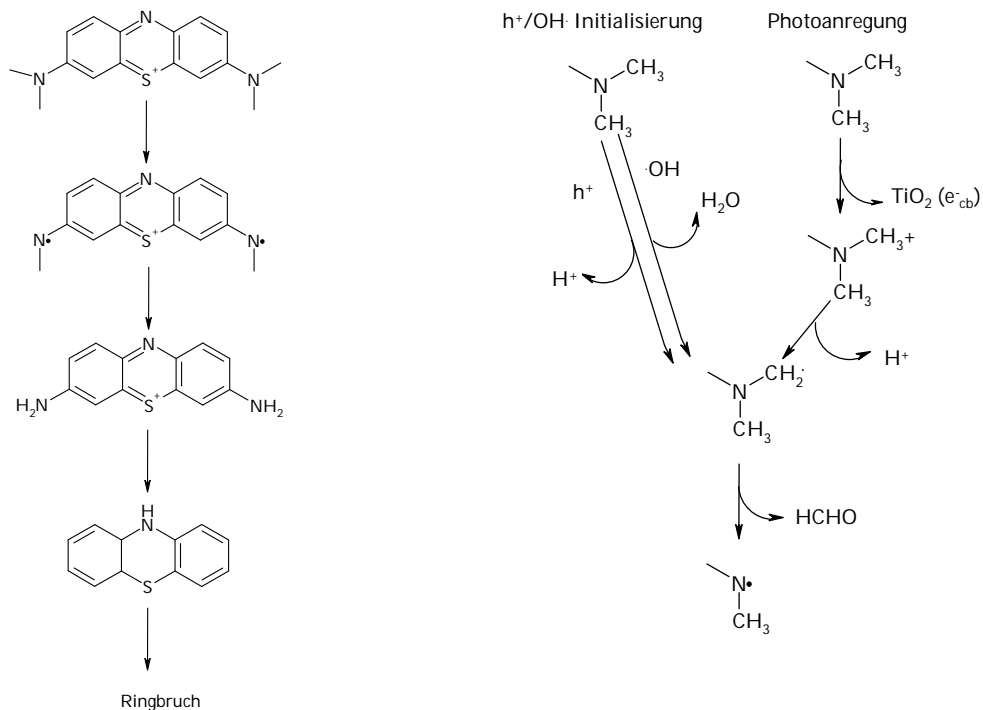
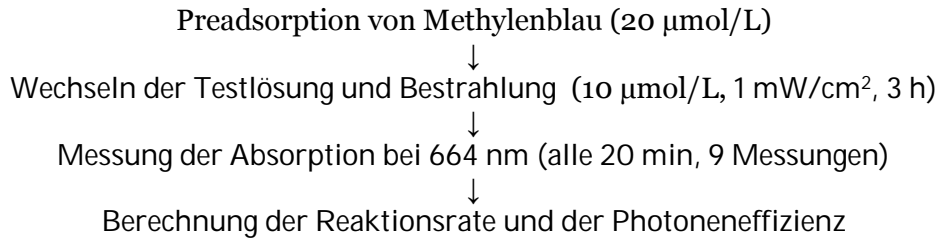


Abbildung 2-14: Photokatalytischer Abbau von Methyleneblau zu Thionin über eine N-Demethylierung [55]

In der Photokatalyse werden zunehmend Katalysatoren entwickelt, die Aktivitäten im Bereich des sichtbaren Licht aufweisen. In einer Reihe von Veröffentlichungen [62, 63] wird dabei der MB-Abbau als Aktivitätstest verwendet. Wie allerdings YANG et al. [64] zeigen konnten, ist die Verwendung von Farbstoffen als Aktivitätstest für im sichtbaren Bereich des Lichtes aktive Katalysatoren mit vielen Problemen behaftet. Das Hauptproblem dabei ist die Photolyse der Farbstoffe, sprich die Zersetzung der Farbstoffe durch Licht mit geeigneten Anregungswellenlängen, sowie die mögliche Elektronen Übertragung auf das Leitungsband des TiO_2 (Abbildung 2-14). Dies würde so eine Aktivität der Katalysatoren vortäuschen.

Seit einigen Jahren kommen immer mehr Produkte mit selbstreinigenden Eigenschaften auf den Markt. Dazu gehören Dachziegel (z.B. Erlus Lotus), Farben (z.B. Sto Photosan), Glasscheiben (z.B. Pilkington Active®) oder andere beschichtete Oberflächen (Zeltplanen, Gardinen etc.). Aufgrund der zunehmenden Kommerzialisierung gewinnen Standardtests an Bedeutung. Dabei ist der Abbau von Methyleneblau eine Standardmethode auf nationaler (DIN [65], JIS [66]) und internationaler Ebene (ISO) zur Charakterisierung von selbstreinigenden TiO_2 Oberflächen .

Die Testprozedur soll dabei wie folgt ablaufen:



Wie schon erwähnt, ist dieser Test für selbstreinigende Oberflächen gedacht, die nur eine geringe photokatalytische Aktivität aufweisen.

2.5 Reaktoren zur photokatalytischen Abwasserreinigung

Für die photokatalytische Abwasserreinigung sind bisher viele verschiedene Reaktoren entwickelt worden. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Anwendung des Katalysators (Suspension [67] oder fixierter Katalysator [68, 69]) bzw. in der verwendeten Lichtquelle (Sonnenlicht [70] oder UV Lampen [71]). Einige dieser Reaktortypen sollen hier näher vorgestellt werden.

2.5.1 Solarreaktoren

Die Erzeugung von künstlich hergestelltem Licht ist sehr kostenintensiv. Deshalb wird versucht, das Sonnenlicht als Bestrahlungsquelle für so genannte photokatalytische Solarreaktoren zu nutzen. Ein Beispiel für einen sonnenlichtbetriebenen Suspensionsreaktor ist der Double Skin Sheet Reaktor (DSSR) (Abbildung 2-15a) [30]. Dieser Reaktor besteht aus einer im UV(A)-Bereich transparenten PMMA Box, die (Poly-)–Stegdoppelplatten, durch die die Abwasser/Katalysatorsuspension gepumpt wird. Der Vorteil dieses Reaktorsystems ist, dass sowohl das direkte als auch das diffuse Licht genutzt werden können. Allerdings muss der Katalysator aufwendig durch Filtration bzw. Sedimentation vom gereinigten Wasser abgetrennt werden.

Aus diesem Grund wurden Reaktoren entwickelt, die mit einem fixierten Katalysator arbeiten. Einer dieser Reaktoren ist der Thin Film Fixed Bed Reaktor (TFFBR) (Abbildung 2-15b) [30]. Er besteht aus einer geneigten Platte, die mit dem Katalysator beschichtet ist. Das Abwasser wird mit einer einstellbaren Geschwindigkeit (1 - 6,5 L/h) in einem sehr dünnen Film ($\sim 100 \mu\text{m}$) über den Katalysator geleitet. Wie der DSSR kann auch der TFFBR den diffusen Lichtanteil nutzen. Der Vorteil des TFFBR ist jedoch, dass die Abtrennung des Katalysators entfällt. Allerdings ist diese Art der Abwasserreinigung sehr platzaufwendig, da große Flächen zur Bestrahlung des Katalysators benötigt werden.



a) DSSR



b) TFFBR

Abbildung 2-15: a) DSSR Pilotanlage bei der Volkswagen AG in Wolfsburg, b) TFFBR Pilotanlage auf dem Gelände einer Textilfabrik in Tunesien [30]

2.5.2 *Reaktoren mit künstlichen Lichtquellen*

Reaktoren mit künstlichen Lichtquellen sind gegenüber den solarbetriebenen Reaktoren zwar sehr kostenintensiv, besitzen allerdings einige Vorteile. Durch den künstlichen Lichteinsatz können sie kontinuierlich und variabel, also unabhängig von Tageszeiten und Orten, eingesetzt werden. Die Lichtintensität ist dabei nahezu stabil und variiert nicht mit der Sonnenintensität. Zum anderen ermöglicht der Einsatz solcher Lichtquellen andere Reaktoraufbauten.

Dabei gibt es einfache röhren- bzw. ringförmige Reaktoren (Abbildung 2-16a), die die Lichtquelle in der Röhrenmitte besitzen, sowie Spiralreaktoren (Abbildung 2-16b), bei denen die Lampe mittels eines Glasrohres durch das das Abwasser fließt, umwunden wird. Der Katalysator kann dabei entweder als Suspension oder als Beschichtung der Rohroberfläche vorliegen. Auch eine Katalysatorpackung aus z.B. Pellets oder anderen Formkörpern ist möglich.

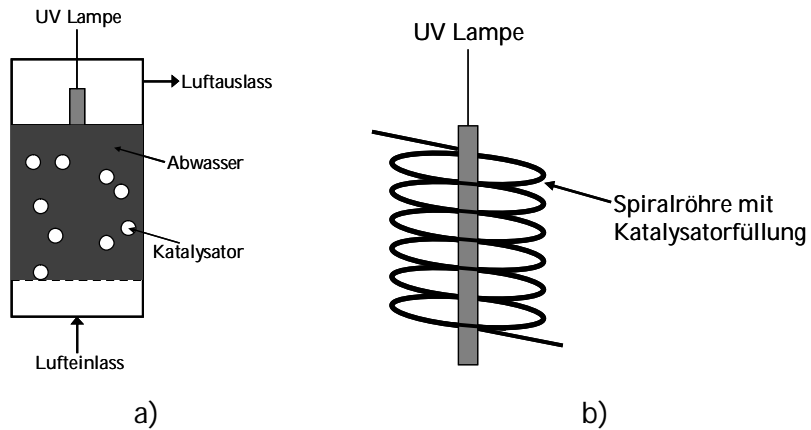


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung eines a) Rohrreaktors [72] und eines b) Spiralreaktor

Neben den Rohrreaktoren gibt es noch Reaktoren, die aus einer beschichteten rotierenden Scheibe bestehen [73]. Diese haben den Vorteil, dass Limitierungen durch Stofftransport minimiert werden.

Bei Reaktoren aus beschichteten Glasfritten [19] oder honigwabenartigen [74] Trägermaterialien liegt der Vorteil in der vergrößerten Katalysatoroberfläche (Abbildung 2-17).

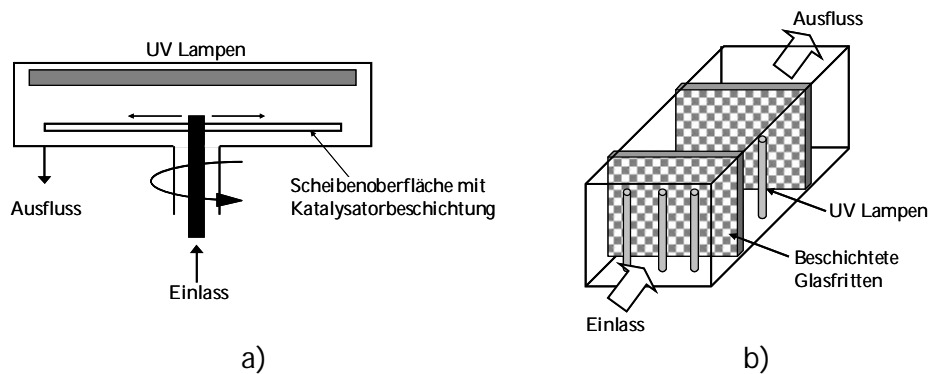


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung eines a) rotierenden Scheibenreaktors [73] und eines b) Photoreaktors mit honigwabenartigen Trägermaterialien [74]

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Verwendete Chemikalien:

Chemikalie	Reinheit	Firma
Ammoniak	28 – 30 %	Riedel de Häen
Dichloressigsäure	≥ 99 %	Sigma
Epoxidharz		Conrad
Exsikkatorenfett		Merck
Glycerol	≥ 99 %	Sigma
Gold(III) Chlorid Hydrat		Sigma
Hydroxyethylcellulose		Sigma
Isopropanol	70 %	Sigma
Kaliumnitrat	≥98%	Riedel de Häen
Methylenblau	≥97%	Sigma
Natriumhydroxid	≥98%	Riedel de Häen
Pluronic F127		Sigma Aldrich
Salpetersäure	≥65 %	Sigma
Silberleitlack		Busch
Silbernitrat	≥ 99 %	Riedel de Häen
Silres MP42E		Wacker Silicone
Tetraamminepalladium(II) Chlorid Monohydrat		Sigma
Tetraammineplatinum(II) Chlorid Hydrat		Sigma
Thionin		Sigma
Titanoxysulfat		Alfa Aesar

Titandioxide	Reinheit	Firma
Aerosil P25		Evonik (Degussa)
FinnTi S150		Kemira
Hombikat UV100		Sachtleben
PC50		Millennium
PC500		Millennium
Rutil34 nm		Millennium

Verwendete Geräte:

Gerät	Typ	Firma
Bestrahlungslampe	Eversun	Osram
	XBO 400W	Osram
	TL 8W black light	Philips

BET	Flow Sorb II 2300	Micromeritics
DLS	Zetaziser	Malvern
Elektronenmikroskopie	JEM-6700 JEM-2100F-UHR	Jeol Jeol
Glassubstrate	Kalknatronglas	Menzel-Glas
Klimakammer	PL 4kPH	Espec
Ofen		Nabertherm
pH-Stat-Messung	Titrimo 794/ Tiamo	Metrohm
Profilometer	Dektak 6M stylus Sloan Dektak 3030 ST	Veeco Veeco
UV/Vis-Spektrometer	Cary 100 bio Cary 50 UV-Messgerät	Varian Varian Dr. Hönle
Oximeter	Oxi2000	WTW

3.2 Präparation von Schichten aus Pulverkatalysatoren

Zur Präparation der Dünnschichtfilme wurden folgende Katalysatoren verwendet: P25 (Degussa), Hombikat UV100 (Sachtleben), FinnTi S150 (Kemira), PC50 (Millennium), PC500 (Millennium) und Rutil34nm (Millennium). Es wurden Filme mit unterschiedlichem Gehalt an TiO_2 hergestellt (3,3; 1,6; 0,2 und 0,1 mg/cm²). Der Katalysator wurde dazu in 3 mL Isopropanol suspendiert und für ca. drei Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Die entstandene Paste wurde auf das vorher mit dest. Wasser und Isopropanol gereinigte Glassubstrat aufgetragen. Die Filme wurden anschließend für eine Stunde bei 500 °C im Ofen calciniert.

In einer zweiten Testreihe wurden Filme mit Si-Binder (Silres MP42E/ Wacker) hergestellt. Dazu wurden der TiO_2 -Paste 0,1 mL des Binders zugesetzt.

Die hergestellten Filme (Abbildung 3-1) sind nicht transparent und zeigen abhängig vom verwendeten Katalysator unterschiedliche Stabilitäten.

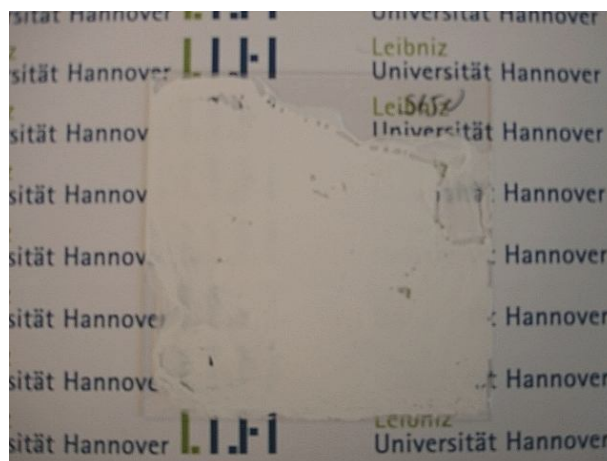


Abbildung 3-1: Hergestellter Film aus TiO_2 -Pulverkatalysator

3.3 Präparation von transparenten Dünnschichtfilmen

Die Dünnschichtfilme wurden aus Titanoxysulfat (TiOSO_4) (Alfa Aesar) als TiO_2 -Precursor hergestellt. Dabei wurde zunächst je nach Ansatz z.B. 20 g TiOSO_4 in 150 mL dest. Wasser hydrolysiert, bis eine klare Lösung entsteht (ca. 2 h). Anschließend wurde z.B. 6 g Pluronic F127 (Sigma Aldrich) in 100 mL dest. Wasser hinzugegeben. Zu dieser klaren Lösung wurden nun rasch 5 mL 10 %ige NH_3 bzw. NaOH-Lösung zugetropft und die Beschichtungslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Beschichtungs-Lösung ist klar und leicht gelblich. Zusätzlich wurden Ansätze mit Silres MP24E (Wacker Silicone) als SiO_2 -Binder hergestellt. Die genaue Ansatzberechnung ist in Tabelle 3-1 aufgeführt. Der pH-Wert der Beschichtungs-Lösungen liegt bei pH 1.

Die Filme wurden mittels Dip-Coating auf $9 \times 9 \text{ cm}^2$ große Glassubstrate (Kalknatronglas, Menzel-Glas) präpariert. Diese wurden vorher gründlich mit handelsüblichem Spülmittel, dest. Wasser und Isopropanol gereinigt und mit Druckluft staubfrei getrocknet. Die Filme wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus der Beschichtungslösung gezogen. Die Eintauchgeschwindigkeit betrug dabei 12 mm/s und die Verweilzeit in der Lösung 5 s. Dabei wurden die klimatischen Bedingungen durch den Einsatz einer Klimakammer (Espec PL 4kPH) konstant gehalten ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 % RH). Die Filme werden anschließend bei RT getrocknet und im Ofen (Nabertherm) bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 2 h calciniert. Die Aufheizrate betrug $7,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die hergestellten Filme sind, wie in Abbildung 3-2 zu erkennen ist, transparent, jedoch weisen sie leichte Inhomogenitäten auf.

Tabelle 3-1: Ansatzberechnung der hergestellten Filme

Chemikalie	Summenformel	Molmasse/ g/mol	Dichte/ g/mL	Einwaage/ mol/L	Einwaage
Titanoxysulfat	TiOSO_4	159,95	-	0,125	20,0 g
Pluronic F127	$\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$	12600	-	0,0005	6,0 g
Ammoniak- Lösung (5 %)	NH_3	17,03	0,95	0,301	5 mL
Natriumhydroxid- Lösung (5 %)	NaOH	39,99	1,00	0,025	5 mL
Silres MP42E (42 %)	SiO_2	60,00	1,07	0,075	10 mL
Wasser	H_2O	18,00	1,00	14,0	250 mL



Abbildung 3-2: Hergestellt TiO_2 -Film aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3

3.4 Metallimprägnierung der transparenten TiO_2 -Filme aus TiOSO_4

Verschiedene Methoden insbesondere zur Abscheidung von Silber auf TiO_2 -Oberflächen wurden in der Literatur [44, 45, 75-77] beschrieben. Meist erfolgt dabei die Reduktion des Metalls unter Erhitzen im H_2 -Strom. Eine weitere Möglichkeit zur Präparation ist die Abscheidung des Metalls durch Photodeposition. Dabei erfolgte die Reduktion durch UV-Bestrahlung wie in Literatur [44, 45] beschrieben.

Es wurden Filme mit Silber-, Palladium-, Platin- und Goldpartikeln hergestellt. Folgende Metallsalze wurden dafür verwendet: AgNO_3 (Riedel-de Häen), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (Sigma), HAuCl_4 (Sigma). Zur Imprägnierung der Filme aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 wurden diese für fünf Sekunden in eine 1 mM wässrige Metallsalzlösung getaucht und anschließend mit Wasser abgespült. Die Filme wurden bei RT getrocknet und mit UV-Licht ($1,25 \text{ mW/cm}^2$) 10 min bestrahlt. Filme mit einer Silberimprägnierung wurden dabei dunkel, die anderen zeigten keine Farbänderungen.

3.5 Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung der Dünnschichtfilme wurden verschiedene Messmethoden eingesetzt. Die photokatalytische Aktivität wurde spektrophotometrisch über die Oxidation von Methylenblau und Thionin und in einem pH-Stat-System über den Abbau von Dichloressigsäure bestimmt. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mittels Profilometrie, die Aufklärung der kristallinen Struktur über Röntgendiffraktometrie.

Aufnahmen der Filmoberfläche und des Querschnitts wurden durch Elektronenmikroskopie angefertigt.

3.5.1 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität über die Entfärbung von Methylenblau

Für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität über die Entfärbung von Methylenblau (Sigma) wurde ein Glasring mit dem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe 30 mm von mittels Exsikkatorenfett (Merck) auf der beschichteten Fläche fixiert, wie in Abbildung 3-3 gezeigt. Das Testvolumen betrug 10 mL, die Farbstoffkonzentration 15 μM . Bei Suspensionen betrug die Konzentration 1, 0,5 und 0,1 g/L. MB ist ein kationischer Thiazinfarbstoff mit λ_{max} -Werten bei 664, 614 und 292 nm. Zunächst wurde eine Voradsorption im Dunkeln von 3 h durchgeführt. Anschließend die Ausgangsabsorption zum Zeitpunkt $t = 0$ min gemessen. Die entnommene Probenmenge wird in den Zylinder zurückgefüllt und die Farbstofflösung mit 1 mW/cm^2 bestrahlt, wobei anschließend alle 10 min die Extinktion bestimmt wurde. Die Messung dauerte insgesamt 60 min. Über die Abnahme der Farbigkeit wurde anschließend die Abbaurrate bestimmt.

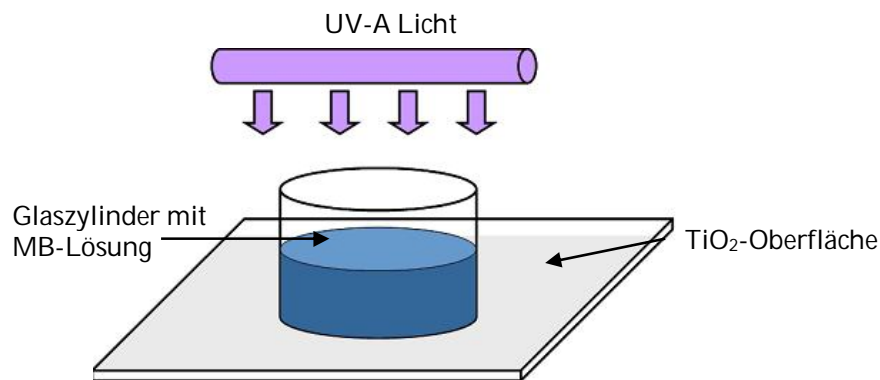


Abbildung 3-3: Schematischer Versuchsaufbau zur photokatalytischen Oxidation von Methylenblau

Ein zweiter Aufbau (Abbildung 3-4) wurde zur Untersuchung der Diffusionslimitierung entwickelt. Dazu wurde ein Glaszylinder mit einer Höhe von 65 mm und einem Innendurchmesser von 65 mm verwendet. Der Reaktor hat einen Gaseinlass am unteren Teil, um die Reaktionslösung mit Stickstoff oder Luft zu begasen. Die Lösung kann zusätzlich durch einen Rührkern und einen Magnetrührer bewegt werden. Die Probe liegt dabei auf Glasecken in der Methylenblaulösung. Die Probengröße beträgt $4,5 \times 4,5 \text{ cm}^2$.

Zur Abbaureaktion werden 100 mL Testlösung verwendet. Der Abbau wird bei verschiedenen Lichtintensitäten (1 bis 0,2 mW/cm²), durch Variation des Abstandes des Reaktors von der Lichtquelle, und unterschiedlichen MB- Konzentrationen (10; 15; 20; 50 µM) durchgeführt.

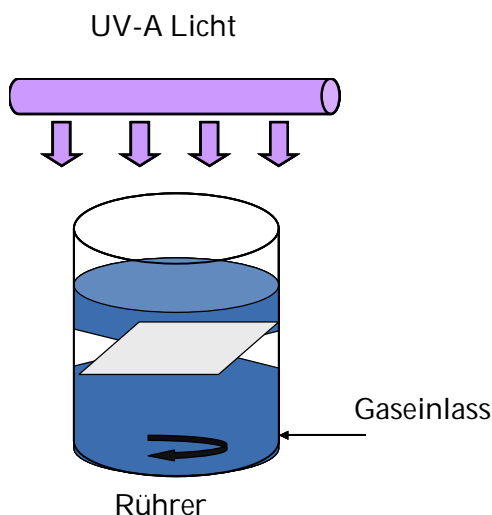


Abbildung 3-4: Schematischer Versuchsaufbau zur dynamischen photokatalytischen Oxidation von Methylblau

Neben den Abbauversuchen in wässrigen Lösungen, wurde zudem die Farbstoffentfärbung einer sog. Tinte, die direkt auf die beschichtete Oberfläche aufgetragen wurde, durchgeführt.

Dazu wurde eine Farbstofftinte [59] aus 5,0 mg Methylblau, 0,3 g Glycerol und 3,0 g Hydroxyethylcellulose (1,5 % in Wasser) hergestellt. Mit dieser Zusammensetzung ist es möglich, die reduktive Entfärbung von Methylblau, durch die Entstehung der Leuko-Form, zu beobachten. Zur Beobachtung der Oxidation des Farbstoffes wurde eine Tinte ohne den Zusatz von Glycerol hergestellt.

Die Tinte wurde zur vollständigen Durchmischung für 15 min in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wurde diese durch Spin-Coating (500 rpm, 15 s) auf die 2,5 x 2,5 cm² große Filmoberfläche aufgetragen und für 10 min bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde der Film in eine Halterung (Abbildung 3-5) eingespannt und die Absorption mittels UV/Vis Spektroskopie (Varian Cary 50) vermessen. Insgesamt wurde der Farbstofffilm für ca. 1,5 min bestrahlt, wobei alle 10 Sekunden die Absorption ermittelt wurde.

Die Entfärbung wurde bei unterschiedlichen Lichtintensitäten, die wiederum durch den Abstand von der Lichtquelle eingestellt wurden, durchgeführt (4,5 bis 1 mW/cm², 2 Röhren Philips TL 8W black light).

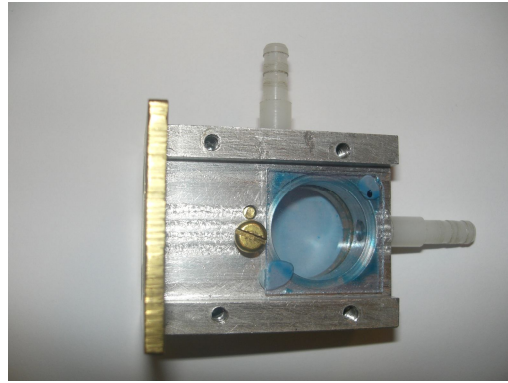
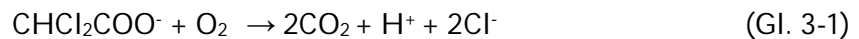


Abbildung 3-5: Filmhalterung zur Bestrahlung und Messung der Absorption von Farbstofftinten auf beschichteten Oberflächen

3.5.2 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität über die Oxidation von Dichloressigsäure

Als weiterer Aktivitätstest wurde der Abbau von Dichloressigsäure (Sigma) durchgeführt [78, 79]. Der Glasreaktor (DURAN-Glas) ist dabei für Messungen von Suspensionen und Filmen auf unterschiedlichen Glassubstraten ausgelegt. Der photokatalytische Abbau wurde bei einem pH-Wert von 3 bestimmt. Dabei wird die Dichloressigsäure wie in Gl.- 3-1 beschrieben zu CO_2 , H^+ und Cl^- abgebaut.



Die bei dieser Reaktion freiwerdenden H^+ -Ionen werden gegen NaOH (0,1 M) per pH-Stat-Messung (Metrohm Titrino 794/ Software Tiamo) titriert. Der Gesamtaufbau ist in Abbildung 3-6 gezeigt.

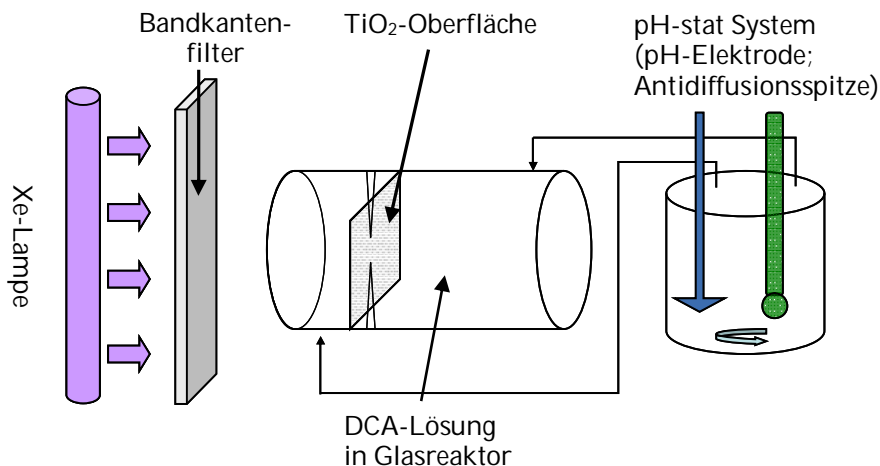


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau zur photokatalytischen Oxidation von Dichloressigsäure

Das Gesamtvolumen des Aufbaus betrug 400 mL, das Reaktorvolumen betrug 300 mL, die Lösung enthielt 10 mM KNO₃-Lösung und eine Konzentration an DCA von 1 mM. Für die Untersuchung von Suspensionen wird eine Konzentration von 1 g/L Katalysator verwendet. Bei Filmen beträgt die Fläche 4,5 cm². Der Durchmesser des Lichteintritts beträgt 60 mm. Der Anfangs-pH-Wert wurde mittels Salpetersäure und Natronlauge auf pH 3,0 eingestellt. Bei dem verwendeten Filter betrug die Transmission bei 320 nm 50 % (Abbildung 3-7).

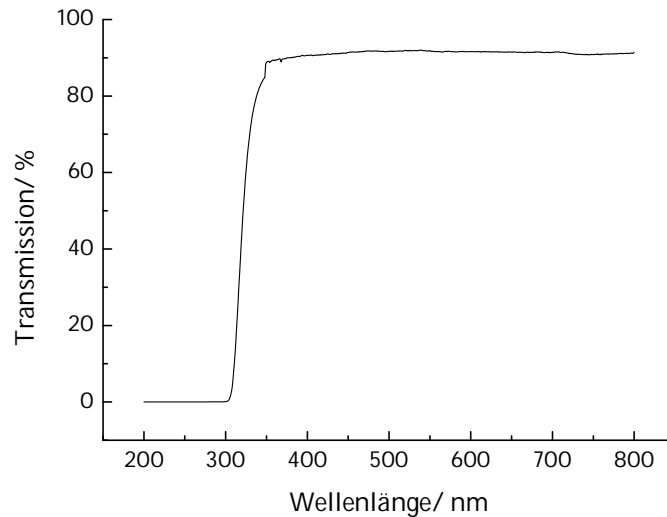


Abbildung 3-7: Transmissionsspektrum des verwendeten Filters (50 %T bei 320 nm)

Der Volumenfluss beträgt 35 mL/min. Die Verweilzeit wurde mittels eines Einspritzversuches mit DCA auch experimentell bestimmt und betrug $\tau=15$ min. Die Bestrahlungsintensität im UV(A)-Bereich beträgt 30 mW/cm².

Zur Überprüfung des pH-Stat-Systems wurde ein Vergleich von Titrationsen mit 1 mL ca. 0,1 M HCl im Tritiergefäß und im Reaktorsystem vorgenommen. Dabei lag der Verbrauch an NaOH bei Titrationsen im Titiergefäß um $0,66 \pm 0,025$ mL und bei Titrationsen im gesamten Reaktor bei 0,63 mL. Die Abweichung betrug dabei 0,03 mL.

3.5.3 UV/Vis-Spektroskopie

Das Prinzip der UV/Vis-Spektroskopie beruht auf Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (UV, 200 - 380 nm) und sichtbaren (Vis, 380 - 800 nm) Wellenlängenbereich. Transparente Filme anorganischer Halbleiter weisen im sichtbaren Wellenlängenbereich keine Absorptionen auf, absorbieren im UV-

Bereich jedoch stark. Der Grund dafür liegt in der Anregung von Elektronen aus dem Valenz (VB)- in das Leitungsband (CB). Dabei entspricht die UV-Bandkante der Energiedifferenz von VB und CB.

Neben der Bestimmung von E_g ist es möglich über die Interferenzen von Schichten, die man mittels UV/Vis –Spektrometrie aufnehmen kann, auch die Schichtdicken von Filmen zu bestimmen. Dies wurde bereits näher unter Kap. 2.2.2, Gl. 2-5 beschrieben.

Die Filme wurden in Transmission vermessen, indem sie in den Strahlengang gestellt wurden.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Cary 100 bio der Firma Varian durchgeführt.

3.5.4 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel stellt ein Maß für das Benetzungsverhalten eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit dar. Es ist der Winkel, den eine Tangente an die Tropfenkontur im Dreiphasen-Punkt zur Oberfläche des Festkörpers bildet. Je größer der Kontaktwinkel ist, umso schlechter ist die Benetzung.



Abbildung 3-8: Dreiphasenpunkt des Kontaktwinkels

Durch Anlegen einer Tangente am sog. Dreiphasenpunkt, an dem sich Flüssigkeitstropfen, Oberfläche und umgebendes Medium berühren, wird der Kontaktwinkel bestimmt. Dies ist durch die YOUNG - Gleichung beschrieben [80]:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Θ = Kontaktwinkel, σ_L = Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_s = freie Oberflächenenergie, σ_{LS} = Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

Oberflächen mit einem Winkel $>90^\circ$ gelten als hydrophob, bei einem kleineren Kontaktwinkel spricht man von hydrophil.

Der Kontaktwinkel wurde mit einem Kontaktwinkelmessgerät CAM 100 der Firma KSV Instruments gemessen.

3.5.5 Schichtdickenbestimmung (Profilometrie)

In der Profilometrie wird die Oberfläche mechanisch durch eine feine Nadel bei konstantem Anpressdruck und Geschwindigkeit abgetastet und so ein Höhenprofil erstellt. Dabei ist bei der Schichtdickenbestimmung eine Schicht-Substrat-Kante notwendig, um eine eindeutig definierte Bezugesebene für die gemessene Höhe zu erhalten. Bei den hergestellten Filmen wurde über die Eintauchkante gemessen. Die Ränder sind allerdings nicht homogen und teilweise etwas dicker als die Mitte der Filme, was eine große Fehlerquelle bedingt.

In dieser Arbeit wurde ein Sloan Dektak 3030 ST Oberflächenprofilometer zur Schichtdickenmessung verwendet. Später wurde ein Dektak 6M stylus profiler der Firma Veeco genutzt.

3.5.6 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS, engl. *dynamic light scattering*) ist eine Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Feststoffsuspensionen mit einer maximalen Auflösung von bis zu 1 nm. Dabei wird die Probe mittels eines Laserstrahls durchleuchtet, wobei das Licht an den Partikeln in alle Richtungen gestreut wird. Die dabei verwendete Suspension muss sehr verdünnt sein. Dabei interferiert das Streulicht der verschiedenen Partikel. Durch die Brownsche Molekularbewegung zeigen sich Fluktuationen in der Streuintensität. Durch eine zeitliche Analyse dieser Fluktuationen erhält man Informationen über die Geschwindigkeit der Partikel. Daraus lässt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen, über den man aus der STOKES-EINSTEIN-Beziehung die gewünschte Größe, den hydrodynamischen Radius, erhält.

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

D_T = Diffusionskoeffizient, k_B = BOLTZMANN-Konstante, T = Temperatur, η = Viskosität

Die Proben zur DLS-Messung wurden mit einem Zetasizer der Firma Malvern vermessen.

3.5.7 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung oder Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-ray diffraction*) ist eine der wichtigsten Methoden zur qualitativen Identifizierung kristalliner Verbindungen. Das Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass jedes Atom in einem Kristall Röntgenstrahlung streut. Grundsätzlich zeigt Röntgenstrahlung die gleichen Beugungseigenschaften wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen. Röntgenstrahlen besitzen eine Wellenlänge in der Größenordnung von 100 pm, was dem Abstand der Atomkerne in Kristallen entspricht.

Primärstrahlen der Röntgenstrahlung treffen auf die Atome im Kristall der Probe und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Dabei wird eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der eingestrahnten Strahlung ausgesendet. Sind die Atome in einem Kristall periodisch angeordnet, d.h. besitzen sie eine bestimmte Geometrie, kommt es bei bestimmter Messgeometrie zu einer konstruktiven Interferenz der Sekundärstrahlung mit der einfallenden Strahlung. Die an den einzelnen Atomen reflektierten Strahlen müssen in gleicher Phase schwingen und verstärken sich so gegenseitig. Bei ungeordneten bzw. amorphen Substanzen kommt es dagegen zu einer destruktiven Überlagerung.

Die Bedingungen unter denen ein Strahl gebeugt wird, können mit der BRAGG-Gleichung ermittelt werden:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (\text{Gl. 3-4})$$

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung, Θ = Einfallswinkel der Strahlung, d = Netzebenenabstand, n = Netzebenenzahl

Jede kristalline Substanz erzeugt dabei ein einzigartiges Beugungsbild, anhand dessen man unbekannte Verbindungen identifizieren kann.

Die Partikelgröße der kristallinen Bereiche kann ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Die BRAGG-Beziehung besagt, dass sich mit abnehmender Partikelgröße die Reflexe verbreitern. Mittels der SCHERRER-Gleichung

$$t = \frac{0,89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta_B} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

t = Partikelgröße (nm), λ = Wellenlänge der verwandten Strahlung, B = Halbwertsbreite des Reflexes (mit 2Θ als Radiant), Θ = BRAGG Winkel (als Radiant)

kann so die Partikelgröße berechnet werden.

Die Röntgendiffraktometrische-Analyse wurde vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) in Braunschweig durchgeführt. Die Analyse erfolgte bei kleinen Winkeln (SAXS) an einem X'Pert MRD Pro Diffraktometer (Fa. PANalytical) unter streifendem Einfall (Einfallswinkel: 0.5 °, 0.7 ° bzw. 1.3 °).

3.5.8 Adsorptionsmessungen

Durch Adsorptionsmessungen können verschiedene Eigenschaften von Festkörpern wie z.B. Oberflächenbeschaffenheit, spezifische Oberfläche oder Porenvolumen bestimmt werden. Für die untersuchten Pulverkatalysatoren wurde Stickstoff als Testgas verwendet. Dabei wird die Menge des adsorbierten Gases als Funktion des Gasdruckes p bei konstanter Temperatur gemessen. Dabei werden sog. BET-Isothermen (BRUNAUER-EMMET-TELLER) aufgenommen, bei denen von einer Mehrfachbedeckung ausgegangen wird, die durch Physisorption bzw. VAN-DER-WAALS Wechselwirkung entstehen. Deshalb gibt es keine Sättigung. Die Adsorptionsisotherme ergibt sich zu

$$v_{\text{ads}} = \frac{v_m \cdot K \cdot p}{(p_0 - p) \left[1 + \frac{p}{p_0} \cdot (K - 1) \right]} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

v_{ads} = adsorbiertes Volumen, v_m = Volumen der monomolekularen Schicht, K = Adsorptionskonstante, p = Druck

Die BET-Oberflächenmessungen in dieser Arbeit wurden mit einem Flow Sorb II 2300 der Firma Micromeritics durchgeführt.

Die Adsorption des Farbstoffes MB an Standardkatalysatoren (P25, UV100, PC50, PC500, S150, Rutil 34 nm) wurde, wie im folgendem beschrieben, gemessen. Es wurden 10 g/L Katalysator in Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen von MB (von 1 μM bis 40 μM) gegeben. Dabei wurde die Suspension im Rüttler durchgehend geschüttelt. Die Extinktion der MB-Lösung wurde vor und nach der Adsorptionszeit von 24 h im Dunkeln ermittelt. Dafür wurde der Katalysator durch Zentrifugation (15 min, 1000 rpm) abgetrennt und die Lösung vermessen.

3.5.9 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist ein mit der Lichtmikroskopie vergleichbares Verfahren. Hierbei werden anstelle von Lichtwellen Elektronenwellen verwendet. Aufgrund der kürzeren Wellenlänge der Elektronenstrahlen kann im Vergleich zur Lichtmikroskopie größere Auflösungen erreicht werden. Die DE-BROGLIE Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und der Geschwindigkeit v eines Teilchens .

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

h = planksches Wirkungsquantum, m = Masse des Teilchens

Aus Gl. 3-7 geht hervor, dass die Wellenlänge eines Teilchens umso kleiner wird, je größer die Geschwindigkeit ist mit der es sich bewegt.

Trifft der sog. Primärelektronenstrahl auf eine Probenoberfläche, können verschiedene Wechselwirkungen auftreten, wie z.B. Sekundärelektronen, die durch inelastische Streuung des Primärelektronenstrahls durch Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen oder den Atomkernen des Probenmaterials entstehen. Des Weiteren gibt es Rückstreuelektronen, die durch elastische Streuung an positiven Atomkernen entstehen oder AUGER-Elektronen, bei denen Elektronen aus höheren Schalen mit Löchern rekombinieren. Kathodolumineszenz entsteht, wenn die Probe durch Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls Licht im sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereich emittiert. Die inelastische Streuung des Elektronenstrahls, die Elektronen aus der inneren Hülle herausschlägt, führt durch Rekombination von Elektronen aus höheren Schalen mit den entstandenen Löchern zu einer charakteristischen Röntgenstrahlung.

Der Unterschied zwischen den verwendeten Mikroskopiearten Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie liegt in der Bilderzeugung. Beide Verfahren werden im Weiteren näher erklärt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. *scanning electron microscopy/SEM*) wird die Oberfläche eines Festkörpers von einem scharf fokussierten Elektronenstrahl nach einem bestimmten Raster abgefahren. Es entstehen dabei indirekte Abbildungen.

Die REM-Aufnahmen zur Strukturaufklärung der TiO₂-Filme in dieser Arbeit wurden an einem JEM-6700 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol durchgeführt. Das Instrument verfügt über vier verschiedene Detektoren, einem Sekundärelektronendetektor, einem semi-in-lens-Detektor für kleine Arbeitsabstände, einem Rückstreuelektronendetektor und einem Detektor für energiedispersive

Röntgenspektroskopie. Die Beschleunigungsspannungen können zwischen 0,5 - 30 kV betragen, dabei beträgt das Auflösungsvermögen bis zu 1 nm bei hohen Beschleunigungsspannungen.

Für die Präparation der TiO₂-Filme wurden diese mittels eines Silberleitlacks (Busch) auf den Probenträger aufgeklebt. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 1 - 5 kV.



Abbildung 3-9: REM-Probenträger mit beschichtetem Glassubstrat, fixiert mit Silberleitlack

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM, engl. *transmission electron microscopy*) ist einem Lichtmikroskop nachempfunden. Es erzeugt ein Durchlichtelektronenbild. Die Vergrößerung entsteht durch hintereinander geschaltete Linsen.

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem Jeol JEM-2100F-UHR. Weitere Messungen wurden bei der BASF AG durchgeführt. Dabei wurden hochauflösende (HRTEM, engl. *high resolution transmission electron microscopy*) Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen (BF, engl. *bright field*; DF, engl. *dark field*) angefertigt. BF-Abbildungen geben die Intensitätsverteilung des Primärstrahls wieder. In BF-Aufnahmen sind dabei die Bereiche hell, in denen die Intensität des durchgehenden Strahls groß ist, Bereiche, in denen der Elektronenstrahl stark gebeugt wird, dagegen dunkel. DF-Abbildungen zeigen ein komplementäres Bild.

Zur Probenpräparation bei der BASF AG wurden FIB (engl. *focused ion beam*)-Schnitte angefertigt. Dabei wurde präparationsbedingt eine ca. 1 µm dicke Pt-Schutzschicht auf die Präparatstelle aufgedampft.

Für die zweite Präparationsmethode wird ein Stück des Films mit Epoxidharz (Zweikomponentenkleber) auf einen Siliconwafer verklebt und daraus mit einer Drahtsäge ein kleiner Block geschnitten. Dieser wurde an einer Allied High Tech Multiprep mit Hilfe von Polymerfolien, in die Diamanten eingebettet sind, bis zu einer Dicke von ca. 15 µm herunterpoliert. Elektronendurchlässigkeit wurde durch Beschuss mit Ar⁺-Ionen (Gatan 691 PIPS) bei 3 kV und bei Einfallswinkeln von 4° erreicht.

Energiedispersive Spektroskopie (EDXS)

Bei der energiedispersiven Spektroskopie (EDXS) wird die Probe mit einem Elektronenstrahl bestrahlt. Dabei dringt der Strahl in die Probe ein, trifft auf die Elektronen der Atomhülle und wird elastisch gestreut. Dabei werden Elektronen aus der Hülle geschlagen. Die entstandene Lücke wird mit Elektronen aus einer energiereicheren Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen den Schalen kann dann in Form von Röntgenstrahlung emittiert werden. Diese ist charakteristisch für das jeweilige Element, da alle Elemente eine unterschiedliche Besetzung der Schalen haben. Eine Analyse der Röntgenstrahlung ermöglicht so eine Aussage über die Zusammensetzung der Probe.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung der photokatalytischen Aktivitäten von Standardpulverkatalysatoren

Zur besseren Einordnung der hergestellten Beschichtungen wurden die Aktivitäten und physikalischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Standardpulverkatalysatoren bestimmt und näher untersucht. Dazu wurden Degussa P25, Kemira FinnTi S150, Millennium PC50, Millennium PC500, Millennium Rutil34nm und Sachtleben Hombikat UV100 verwendet. Die photokatalytischen Aktivitäten wurden über den Abbau von MB (Kap. 3.5.1) und DCA (Kap. 3.5.2) ermittelt.

4.1.1 Physikalische Eigenschaften der Standardpulverkatalysatoren

Von den sechs verschiedenen Pulverkatalysatoren wurden die BET- und Langmuir-Oberfläche sowie das Porenvolumen bestimmt. Über XRD-Messungen wurde mittels der DEBEYE-SCHERRER-Gleichung die Kristallgröße ermittelt und die kristalline Phase bestimmt. Die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Charakteristische Eigenschaften der Pulverkatalysatoren: BET-Oberfläche, Langmuir-Oberfläche, Kristallgröße und kristalline Phase

	BET/ m ² /g	Langmuir- Oberfläche/ m ² /g	Kristallgröße/ nm	Porenvolumen Å	Phase
P25	47	67	37/90	104	A/R (78/14)
UV100	350	496	14	50	A (100)
S150	311	438	18		A (100)
PC50	44	64	40	219	A (100)
PC500	323	459	16	44	A (100)
Rutil34nm	33	47	36		R (100)

P25, PC50 und Rutil34 haben im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren eine kleinere BET bzw. Langmuir-Oberfläche. Dies resultiert aus den größeren Primärkristallen der Pulver. UV100, S150 und PC500 haben kleinere Primärpartikel mit einer Größe von ca.

14-18 nm. Die Adsorptionsoberfläche ist dementsprechend größer im Vergleich zu P25, PC50 und Rutil34.

Die kristalline Phase für UV100, S150, PC50 und PC500 entspricht 100 % Anatas. P25 ist eine Mischung aus 78 % Anatas, 14 % Rutil und 8 % amorphem TiO₂ [14]. Das Rutil34nm besteht aus 100 % Rutil.

Die gemessenen Werte der BET Oberfläche (Tabelle 4-1) stimmen bis auf die Oberfläche von PC500 gut mit den Herstellerangaben (Tabelle 4-2) überein. Der gemessene Wert von PC500 ist gegenüber den Herstellerangaben zu hoch. Die Angaben zur Kristallgröße sind nur für P25 vergleichbar, für UV100 liegt der Wert mit 14 nm gegenüber <10 nm etwas höher. Die Herstellerangaben für die Kristallgröße von S150 geben nicht die Primärpartikelgröße an, sondern die Agglomeratgröße und können somit nicht mit der ermittelten Kristallgröße verglichen werden.

Tabelle 4-2: Herstellerangaben [54, 81-83] der BET-Oberfläche, Kristallgröße und kristallinen Phase der Standardkatalysatoren

	BET/ m ² /g	Kristallgröße/ nm	Phase
P25	33-36	21	A/R (80/20)
UV100	>250	<10	A (100)
S150	250-350	1000-2000	A (88)
PC50	44-55		A (82-86)
PC500	250		A (97)
Rutil34nm			

4.1.2 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Suspensionen

Die photokatalytische Aktivität der Katalysatoren suspensionen wurde über den Abbau von MB (Kap. 3.5.1) und den Abbau von DCA (Kap. 3.5.2) ermittelt. Abbildung 4-1 zeigt den Verlauf der zutitrierten Menge an NaOH beim DCA-Abbau. Die Abbaurrate wird aus der linearen Anfangsteilung der Kurve bestimmt (Abbildung 4-1).

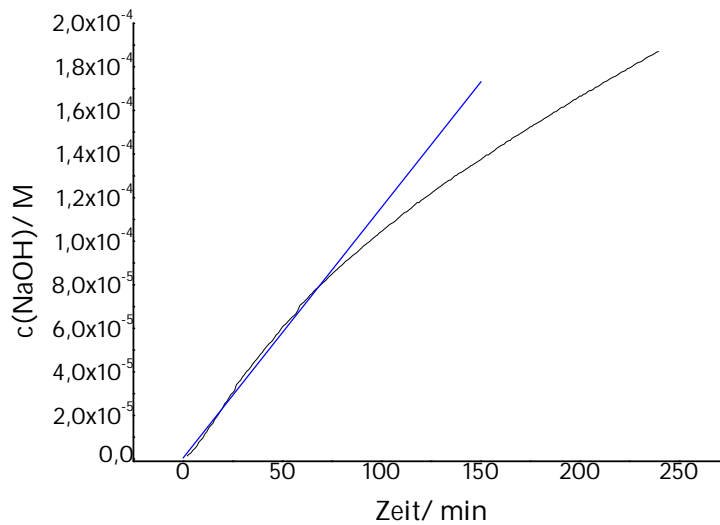


Abbildung 4-1: Bestimmung der Abbaurrate aus der Anfangsgeschwindigkeit der zutitrierten Menge an NaOH beim Abbau von DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO₃, pH=3, sauerstoffgesättigt)

Über die Abbaurrate und den Photonenfluss, der aus Gl.2.13 und der gemessenen Intensität von 30 W/m² bestimmt wird, wird über Gl. 2.14 die Photoneneffizienz berechnet. Die Bestimmung der Photoneneffizienz für den Abbau von MB erfolgt analog zur Bestimmung der Effizienz aus dem DCA-Abbau. Hier wird ebenfalls zunächst die Abbaurrate über die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt wie in Abbildung 4-2 dargestellt. Anschließend wird mittels des Photonenfluss und der Abbaurrate die Photoneneffizienz berechnet (eine beispielhafte Berechnung der Photoneneffizienz befindet sich im Anhang).

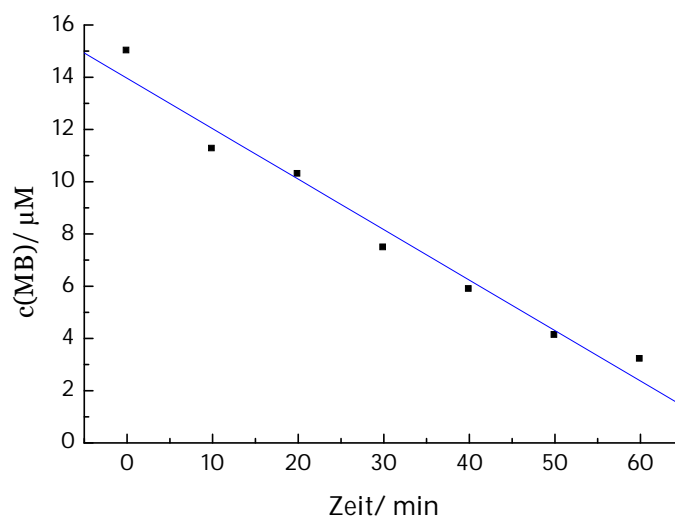


Abbildung 4-2: Bestimmung der Abbaurrate aus der Abnahme der Methylenblau-Konzentration (100 mL, 15 µM, 1 mW/cm²)

Die erhaltenen Photoneneffizienzen sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Vergleich von Photoneneffizienzen für Pulverkatalysatoren in Suspensionen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen bestimmt über den Abbau von DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO₃, pH=3, sauerstoffgesättigt) und den Abbau MB (100 mL, 15 µM, 1 mW/cm²)

	$\zeta_{\text{DCA},1 \text{ g/L}} / \%$	$\zeta_{\text{MB},1 \text{ g/L}} / \%$	$\zeta_{\text{MB},0,5 \text{ g/L}} / \%$	$\zeta_{\text{MB},0,1 \text{ g/L}} / \%$	$\zeta_{\text{MB}} / \%$
P25	1,01	2,43	1,86	2,20	2,16±0,29
UV100	2,32	0,24	0,27	0,27	0,26±0,02
S150	2,54	0,36	0,33	0,42	0,37±0,05
PC50	0,85	0,73	0,68	0,65	0,69±0,04
PC500	2,30	0,41	0,44	0,44	0,43±0,02
Rutil34	0,12	0,04	0,03	0,01	0,03±0,02

Für den Abbau von DCA zeigen UV100, S150 und PC500 mit Photoneneffizienzen um 2,30 bis 2,54 % die stärksten Aktivitäten. P25 besitzt für den DCA-Abbau eine Photoneneffizienz von 1,01 %, für PC50 liegt der Wert bei 0,85 %. Rutil zeigt mit 0,12 % im Vergleich nur eine geringe photokatalytische Aktivität.

Beim Abbau von MB ist P25 mit Photoneneffizienzen zwischen 2,43 und 1,86 % der aktivste Katalysator gefolgt von PC50 mit Aktivitäten zwischen 0,73 und 0,65 %. PC500, S150 und UV100 zeigen Photoneneffizienzen zwischen 0,24 und 0,44 %. Rutil34 besitzt wie auch schon für den Abbau von DCA nur eine sehr geringe photokatalytische Aktivität gegenüber MB.

Die photokatalytische Aktivität des MB-Abbaus, die mit unterschiedlichen Konzentrationen an Katalysator gemessen wurden, unterscheidet sich nur geringfügig. Bei P25, PC500, S150 und UV100 sind die Photoneneffizienzen in einem Bereich, dass diese unabhängig von der Konzentration ist, wobei die Effizienzen von P25 eine große Streuung besitzen. Nur bei PC50 und Rutil34 nimmt die Photoneneffizienz mit steigender Katalysatorkonzentration zu.

Ein Vergleich der ermittelten Photoneneffizienzen (Tabelle 4-3) mit Literaturwerten (Tabelle 4-4) zeigt, dass die von HUFSCHMIDT et al. [27] bestimmten Photoneneffizienzen deutlich höher sind. Allerdings zieht sich auch hier, dass UV100 im DCA-Abbau aktiver ist als P25. Woher dieser Unterschied kommt wird allerdings nicht klar, da sowohl die Katalysatorkonzentration als auch die Schadstoffkonzentration in beiden Experimenten gleich war. Ebenfalls war der pH-Wert bei beiden Messreihen mit pH3 identisch. Der Grund für die unterschiedlichen Photoneneffizienzen liegt wahrscheinlich im unterschiedlichen Reaktoraufbau.

Die von RYU et al. [84] ermittelten Photoneneffizienzen für den Abbau von DCA und MB an P25 und UV100 liegen in der gleichen Größenordnung wie die in dieser Arbeit

bestimmten Aktivitäten. Für P25 wurde eine Photoneneffizienz für den MB-Abbau von 1,18 % errechnet, für UV100 ein Wert von 0,10 %. Diese Werte liegen zwar niedriger als die hier ermittelten Aktivitäten, das Verhältnis zwischen den Photoneneffizienzen von P25 und UV100 ist allerdings gleich. Die Effizienz von P25 und UV100 für den MB-Abbau sind nahezu identisch mit den in dieser Arbeit ermittelten Aktivitäten.

Tabelle 4-4: Photoneneffizienzen aus Lit. [27] # und berechnet nach Lit. [84] *

	$\zeta_{MB}^*/\%$	$\zeta_{DCA}^*/\%$	$\zeta_{DCA}^\#/\%$
P25	1,18	1,03	8,13
UV100	0,10	3,08	12,16
PC50			12,45

Es fällt auf, dass die Katalysatoren unterschiedliche Aktivitäten bei den beiden verwendeten Schadstoffen zeigen. Während UV100 einen guten Abbau von DCA zeigt, wird MB durch diesen Katalysator nur langsam abgebaut. P25 zeigt das gegenläufige Verhalten, einen schnellen Abbau von MB, aber nur eine langsame Oxidation von DCA.

Zur Entwicklung von Photokatalysatoren ist es von Vorteil zu wissen, ob es Abhängigkeiten zwischen den physikalischen Eigenschaften des Katalysators und der photokatalytischen Aktivität gibt.

Aus diesem Grund wurden untersucht, ob eine Korrelationen zwischen der Photoneneffizienz der einzelnen Katalysatoren für den DCA- und den MB-Abbau (Tabelle 4-3) und deren physikalischen Eigenschaften (Tabelle 4-1) wie BET-Oberfläche (Abbildung 4-3), Kristallgröße (Abbildung 4-7) und Porengröße (Abbildung 4-5) besteht. Die sich bei einer linearen Auswertung errechneten Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt.

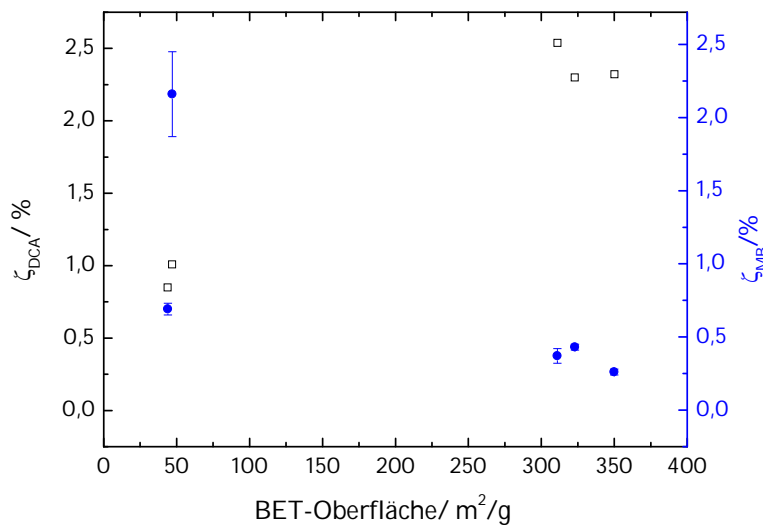


Abbildung 4-3: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA von der BET-Oberfläche der Pulverkatalysatoren

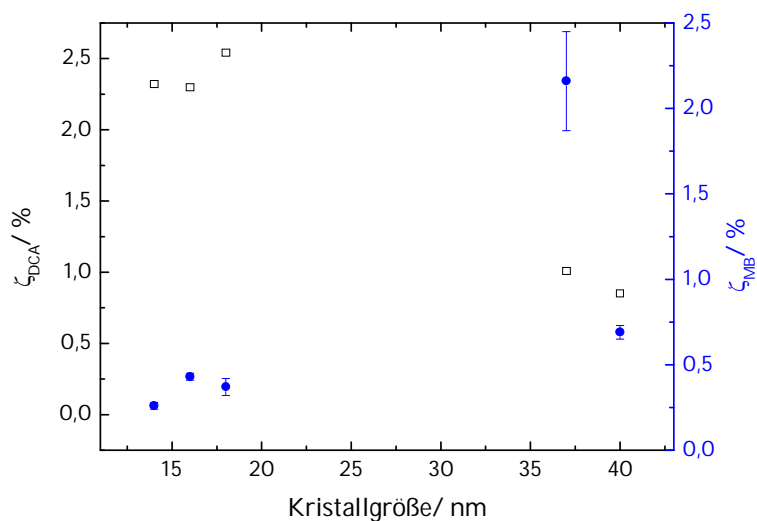


Abbildung 4-4: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA von der Kristallgröße der Pulverkatalysatoren

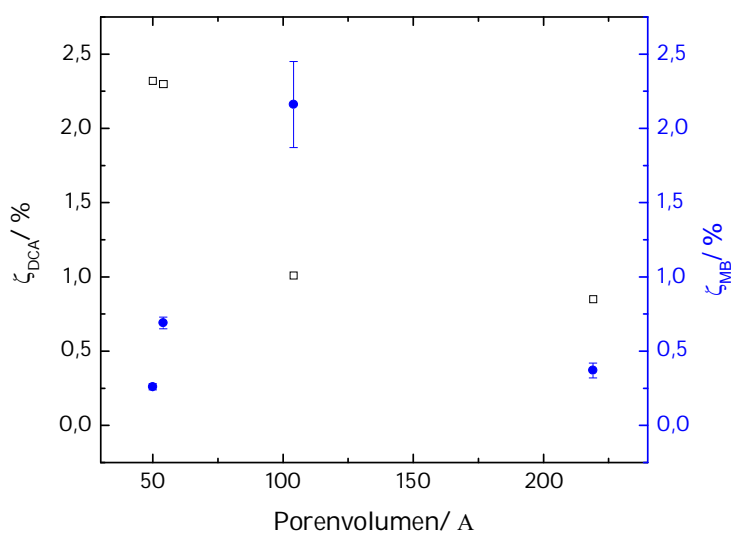


Abbildung 4-5: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA von dem Porenvolumen der Pulverkatalysatoren

Tabelle 4-5: Bestimmtheitsmaße der linearen Korrelationen der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA und der physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren

	R^2_{DCA}	R^2_{MB}
BET	0,979	0,811
Kristallgröße	0,975	0,796
Porenvolumen	0,849	0,083

Aus den ermittelten Abhängigkeiten lässt sich schließen, dass der Abbau von DCA durch eine große BET-Oberfläche und eine kleine Kristallgröße begünstigt wird. Für den photokatalytischen Abbau von MB sind die Korrelationskoeffizienten zu klein, um eine belastbare Aussage zu treffen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch RYU et al. [84] in ihrer Studie. Der Grund für einen schnellen Abbau von DCA bei Katalysatoren mit großen Oberflächen liegt darin, dass so mehr Adsorptionsplätze zu Verfügung stehen. Für den Abbau von DCA spielt dies nach HUFSCHMIDT et al. [27] eine große Rolle.

Zur Entwicklung eines Photokatalysators ist es also notwendig zu wissen, welcher Schadstoff bzw. welche Gruppen von Schadstoffen abgebaut werden soll und welche physikalischen Eigenschaften einen Abbau begünstigen.

4.1.3 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Filmen

Die Proben zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurden, wie in Kap. 3.1 beschrieben, hergestellt. Die Photoneneffizienzen wurden über den Abbau von MB und DCA ermittelt.

In Tabelle 4-6 ist ein Vergleich der Photoneneffizienzen für den MB-Abbau an Katalysatorschichten mit und ohne Zusatz von Si-Bindern dargestellt. Die Katalysatorkonzentration betrug dabei 3,3 mg/cm².

Tabelle 4-6: Vergleich von Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB bei Filmen aus 3,3 mg/cm² Katalysator mit und ohne Si-Binder (10 mL 15 µM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt)

Katalysator	ζ / %	ζ_{Silres} / %
Blindwert #	0,000	0,008
P25	0,044	0,078
PC50	0,054	0,085
PC500	0,038	0,081
S150	n.m.*	0,090
UV100	n.m.*	0,079

Blindwert= Messung der reinen Glasoberfläche bzw. der Glasoberfläche mit Silres MP42E, *n.m. = nicht messbar wegen Instabilität der Schicht

Schichten von S150 und UV100 ohne einen Zusatz von Bindern sind nicht messbar, da sich diese Schichten bei Zugabe der MB-Testlösung auflösen.

Die ermittelten Photoneneffizienzen liegen zwischen 0,038 und 0,054 % bei den hergestellten Schichten ohne Binderzusatz. Bei Verwendung von Silres MP42E liegen die

Effizienzen zwischen 0,078 und 0,09 %. Die Photoneneffizienzen bei Verwendung eines Si-Binders sind also immer höher als bei Schichten, die ohne Binder hergestellt wurden. Um die Abhängigkeit der Aktivität von der aktiven TiO₂-Masse zu bestimmen, wurden Schichten mit unterschiedlichen Konzentrationen an TiO₂ hergestellt. In Tabelle 4-7 sind die Photoneneffizienzen des MB-Abbaus für Schichten, die mit unterschiedlichen Katalysatoren in verschiedenen Konzentrationen hergestellt wurden, zusammengefasst.

Tabelle 4-7: Vergleich der Photoneneffizienz des MB-Abbaus von Schichten aus verschiedenen Katalysatoren mit unterschiedlichen Konzentrationen bei Zugabe von Silres MP42E (10 mL 15 µM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt)

	0,1 mg/cm ²	0,2 mg/cm ²	1,6 mg/cm ²	3,3 mg/cm ²
Blindwert	0,008±0,003	0,008±0,003	0,008±0,003	0,008±0,003
P25	0,013	0,018	0,092	0,075
PC50	0,053	0,026	0,099	0,085
PC500	0,050	0,056	0,077	0,081
S150	0,048	0,042	0,096	0,090
UV100	0,044	0,058	0,089	0,079

Bei kleinen Katalysatorkonzentrationen (0,1 bzw. 0,2 mg/cm²) liegen die Photoneneffizienzen der Pulverkatalysatoren bei ca 0,05 %. Nur P25 zeigt eine deutlich geringere Aktivität mit Werten um 0,013 bzw. 0,018 %. Bei sehr hohen Konzentrationen an TiO₂ scheint sich die Photoneneffizienz des MB-Abbaus bei einem Wert um 0,09-0,08 % einzupendeln. Im Vergleich mit den Aktivitäten der Suspensionen (Tabelle 4-3) zeigt sich, dass die Photoneneffizienzen der Filme um eine Zehnerpotenz geringer sind als die der Suspensionen. Berechnet man die Katalysatorkonzentration pro Liter MB-Lösung ergibt sich für die Filme ein Wert von 4,2 g/L bei 3,3 mg/cm². Die Erklärung für die geringen Photoneneffizienzen der Schichten gegenüber den Suspensionen kann also nicht in der unzureichenden Katalysatorkonzentration der Schicht liegen. Ein möglicher Grund dafür kann die durch die Fixierung verringerte aktive Oberfläche des Katalysators sein. Zudem können Diffusionslimitierungen des Farbstoffes an die Katalysatoroberfläche den photokatalytischen Abbau behindern (Kap.4.3).

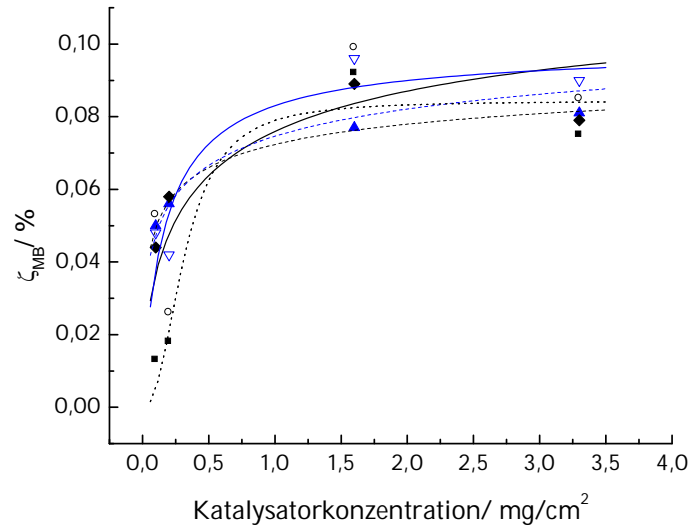


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Photoneneffizienz von Filmen von der Katalysatorkonzentration bestimmt über den Abbau von MB (10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt); (■) P25, (○) PC50, (▲) PC500, (▽) S150, (◆) UV100

Die Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus von der Katalysatorkonzentration der Schicht ist Abbildung 4-6 dargestellt. Man kann erkennen, dass die Photoneneffizienz zunächst proportional zur Katalysatorkonzentration zunimmt. Ab einem bestimmten Wert wird die Photoneneffizienz jedoch unabhängig von der Katalysatorkonzentration. Ein solches Verhalten wurde schon in verschiedenen Studien gefunden [29, 35, 40, 63]. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die Deaktivierung des Katalysators durch Zusammenlagerung von Katalysatorpartikeln und die einer Verringerung der Oberfläche. Außerdem tritt ein Abschirmungseffekt auf, so dass nicht der gesamte zur Verfügung stehende Katalysator genutzt werden kann. Dabei gibt HERRMANN [29] einen Grenzwert bei fixed-bed Reaktoren mit 1,3 mg TiO₂/cm² an. Aus Abbildung 4-6 kann man ebenfalls diesen Grenzwert für fixierte Katalysatoren ablesen.

Für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Pulverfilmprouben im DCA-Abbau wurden Pulverfilme mit 3,3 mg/cm² auf Glassubstraten, wie in Kap. 3.1 beschrieben, hergestellt.

Tabelle 4-8: Photoneneffizienzen von verschiedenen Katalysatorfilmen für den Abbau von DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO₃, pH=3, sauerstoffgesättigt)

Katalysator	$\zeta_{DCA}/\%$
P25	0,527
PC500	0,572
PC50	0,466
S150	n.m.*
UV100	0,602
Rutil34	0,119

*n.m. = nicht messbar wegen Instabilität der Schicht

S 150 lässt sich auf diese Weise nicht messen. Die Pulverschicht ist zu instabil und löst sich auf. Die Photoneneffizienzen der weiteren Katalysatoren liegen bei einem Wert von 0,5 - 0,6 %. Die Aktivitäten von Rutil34 unterschieden sich im Vergleich zu den Suspensionen nicht. Die Werte für PC500 und UV100 sind bei immobilisierten Katalysatorschichten sogar bis zu fünfmal kleiner als die Aktivität in Suspension (Tabelle 4-3). Auch hier kann die Fixierung des Katalysators ein Grund für die geringere Aktivität der Filme gegenüber den Suspensionen sein. Wie aus Abbildung 4-3 und Tabelle 4-5 hervorgeht, ist der Abbau von DCA von der BET-Oberfläche abhängig. Wird diese durch die Fixierung verringert, sinkt demnach auch die Photoneneffizienz. Zudem erkennt man, dass die Werte für die Filme sehr ähnlich sind. Die starken Unterschiede, die es bei den Photoneneffizienzen von Suspensionen gibt (Tabelle 4-3), zeigen sich hier ebenfalls nicht. Bei einer Fixierung von Katalysatoren kann es so zu Einschränkungen in der zur Verfügung stehenden Oberfläche kommen, zum anderen können Diffusionsprozesse den Abbau von fixierten Schichten limitieren

4.1.4 Vergleich der unterschiedlichen Abbaumethoden

In Kap. 4.1.2 und Kap. 4.1.3 wurden Aktivitäten für Suspensionen und Filme verschiedener Katalysatoren gezeigt, die durch zwei verschiedene Abbautests bestimmt wurden. Es stellt sich also die Frage, ob man von einem Abbautest auf die Aktivität, die man bei einem anderen Schadstoff erzielen kann, geschlossen werden kann.

Vergleicht man die aus dem DCA-Abbau ermittelten Photoneneffizienzen von Suspensionen der Standardkatalysatoren (Tabelle 4-3) mit den zugehörigen Werten des MB-Abbaus, so wird deutlich, dass die Messungen der photokatalytischen Aktivität an

einem Schadstoff nicht die Vorhersage gegenüber einer anderen Verbindung erfaßt (Abbildung 4-7).

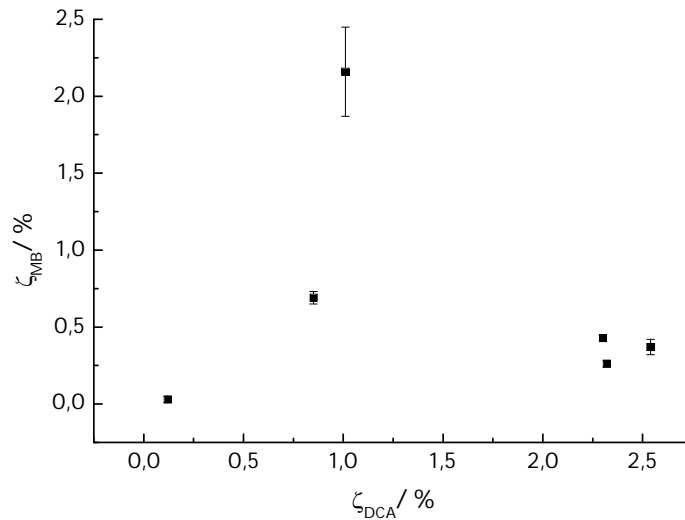


Abbildung 4-7: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen zwischen photokatalytischem MB- und DCA-Abbau in unterschiedlichen Katalysatorsuspensionen

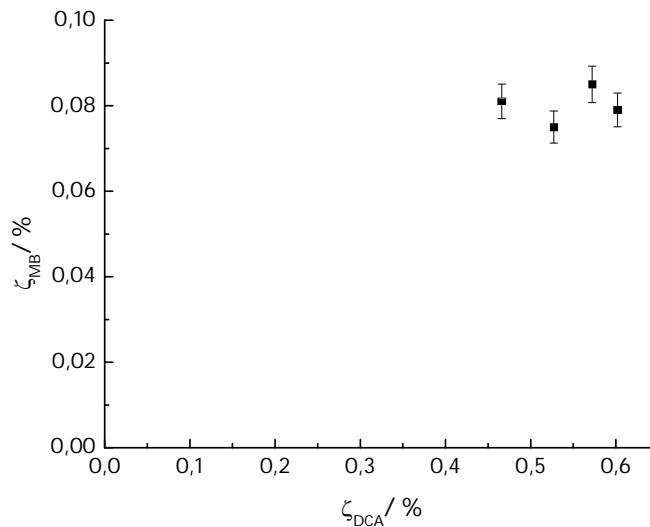


Abbildung 4-8: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen zwischen photokatalytischem MB- und DCA-Abbau in unterschiedlichen Katalysatorfilmen

Bei dem Vergleich der Photoneneffizienzen von Katalysatorfilmen zeigt sich ebenfalls keine lineare Abhängigkeit der einzelnen Abbaumethoden. Zudem fällt auf, dass die Photoneneffizienzen im MB-Abbau um Werte von ca. 0,07 bis 0,09 % bewegen. Für den Abbau von DCA liegen die Aktivitäten ebenfalls sehr nahe beieinander (Abbildung 4-8). Man kann also, wie die hier ermittelten Ergebnisse zeigen, nicht von der Abbaueffizienz von DCA auf die von MB schließen und umgekehrt. Ein Grund dafür liegt in den sehr unterschiedlichen Strukturen der Schadstoffe und den damit verbundenen

Abbaumechanismen. RYU et al. [84] fanden bei ähnlichen Schadstoffen wie Phenol und 4-Chlorphenol eine lineare Korrelation. TSCHIRCH et al. [51] untersuchten den Abbau verschiedener Farbstoffe, wobei allerdings keine Abhängigkeiten zwischen den sehr ähnlichen Farbstoffen Methylenblau und Thionin bzw. Methylorange und Methylrot gefunden werden konnte.

4.2 Herstellung von transparenten TiO₂-Schichten

Ausgehend von verschiedenen Studien [15, 20], in denen sich Beschichtungen aus TiOSO₄ als hochaktiv und langzeitstabil erwiesen hatten, sollte eine kostengünstige und einfache Präparationsmethode zur Herstellung von TiO₂-Schichten entwickelt werden. Um den Kostenfaktor möglichst gering zu halten, wurde als Lösungsmittel dest. Wasser verwendet. Für ein besseres Benetzungsverhalten der Glasoberfläche durch die Beschichtungslösung wurden Zusätze von Ammoniak und Pluronic F127 in diese gegeben. Als Binder, der die Langzeitstabilität der Beschichtungen verbessern soll, wurde Silres MP42E verwendet, da dieser gut in Wasser löslich ist. Die Zusammensetzung der Beschichtungslösung wurde dahingehend optimiert, dass die Schichten eine größtmögliche photokatalytische Aktivität und Stabilität besitzen.

Es wurde untersucht, welchen Einfluss die Alterung der Beschichtungslösung auf die photokatalytische Aktivität und Transparenz besitzt. Außerdem wurde die Calcinationszeit, Calcinationstemperatur und Aufheizrate der Beschichtungen hinsichtlich der maximalen Aktivität und Stabilität optimiert.

Zudem wurde die Photoneneffizienz von verschiedenen beschichteten Formkörpern und der Kombination von beschichteten Glassubstraten bestimmt und deren Lichtausbeute ermittelt. Daraus gewinnt man wichtige Parameter für eine spätere Reaktorauslegung.

4.2.1 Charakterisierung der Schichten

Die Schichtdicken wurden zum einen aus dem Gewicht der Filme berechnet, des Weiteren wurden sie mittels Profilometrie sowie aus TEM Querschnittsaufnahmen bestimmt.

Für die Berechnung der Schichtdicke aus dem Gewicht der Filme wird lediglich die Dichte von Anatas berücksichtigt, der Anteil (ca. 1,7 %) an SiO₂ aus dem Binder wird außer Acht gelassen. Nachfolgend ist eine Beispielrechnung aufgeführt:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Anatas}} &= 3,88 \text{ g/cm}^3 \rightarrow 0,257732 \text{ cm}^3/\text{g} \\ 1 \text{ cm}^3 &= 1 \cdot 10^{21} \text{ nm}^3 \\ 0,257732 \text{ cm}^3/\text{g} &= 2,577320 \cdot 10^{20} \text{ nm}^3/\text{g}\end{aligned}$$

Fläche:

$$\begin{aligned}1 \text{ nm} &= 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \\ 1 \text{ m}^2 &= 1 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2\end{aligned}$$

d.h., bei einem Gramm auf einer Fläche von 1 m²:

$$\text{Schichtdicke} = \frac{2,577320 \cdot 10^{20} \text{ nm}^3 / \text{g} \cdot 1 \text{ g}}{1 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2} = 257,73 \text{ nm}$$

Bei einer Fläche von 108 cm² ergibt sich somit für Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, die bei 500 °C calciniert wurden, mit einem durchschnittlichen Gewicht von 3,24 ± 0,21 mg eine Schichtdicke von 77 ± 5 nm. Für Filme, die mit einem Si-Binderzusatz hergestellt wurden, ergibt sich eine Schichtdicke von durchschnittlich 79 ± 6 nm bei einem Gewicht von 3,32 ± 0,26 mg. Die mittels Profilometrie ermittelten Werte lagen zwischen 47 - 89 nm. TEM - Aufnahmen (Abbildung 4-9) zeigen Schichtdicken zwischen 80 - 100 nm. Zudem kann man erkennen, dass die Schichten nicht eine einheitliche Schichtdicke besitzen, sondern die Dicke an verschiedenen Stellen des Films unterschiedlich sein kann. Die berechneten Werte über die Masse ergeben somit eine mittlere Schichtdicke. Insgesamt stimmen die Schichtdicken, die über die verschiedenen Messmethoden bestimmt wurden gut miteinander überein.

Das Elektronenbeugungsbild in Abbildung 4-9c zeigt, dass Filme aus TiOSO₄/ NH₃/ Pluronic F127 polykristallin sind.

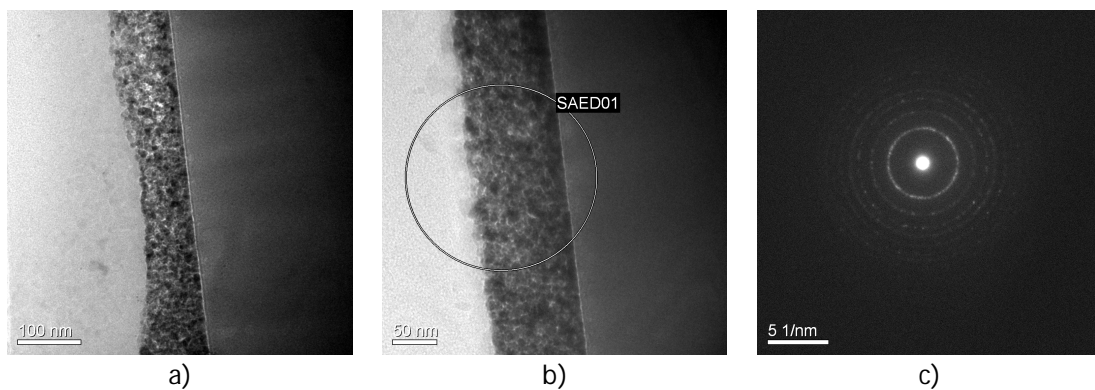


Abbildung 4-9: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen a) BF-TEM Querschnittsaufnahme eines Filmes aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, b) Aufnahme des Filmes in höherer Auflösung, c) SAED - Aufnahme

Aus den Röntgendiffraktogrammen von gewaschenen (Abbildung 4-11) und ungewaschenen (Abbildung 4-10) Filmen lässt sich Anatas als kristalline Phase indizieren. Bei ungewaschenen Filmen sind zusätzlich noch Reflexe von Natriumsulfat vorhanden. Die Partikelgröße der TiO₂-Partikel liegt zwischen 5 - 10 nm.

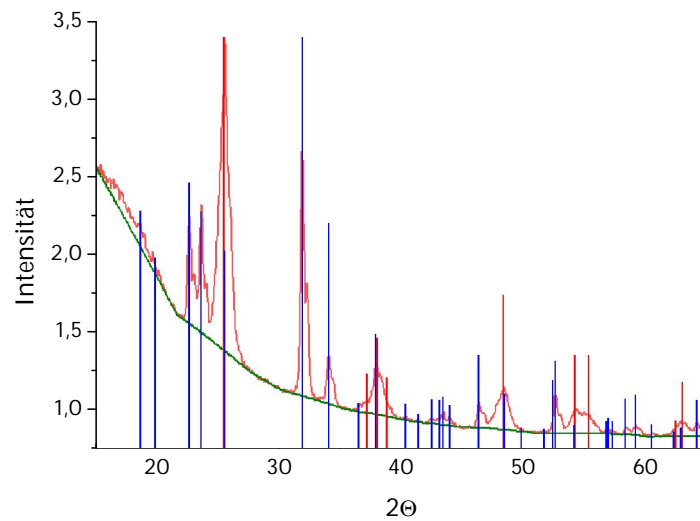


Abbildung 4-10: XRD-Diffraktogramm von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 , ungewaschene Oberfläche, (—) Anatasreflexe, (—) Natriumsulfatreflexe

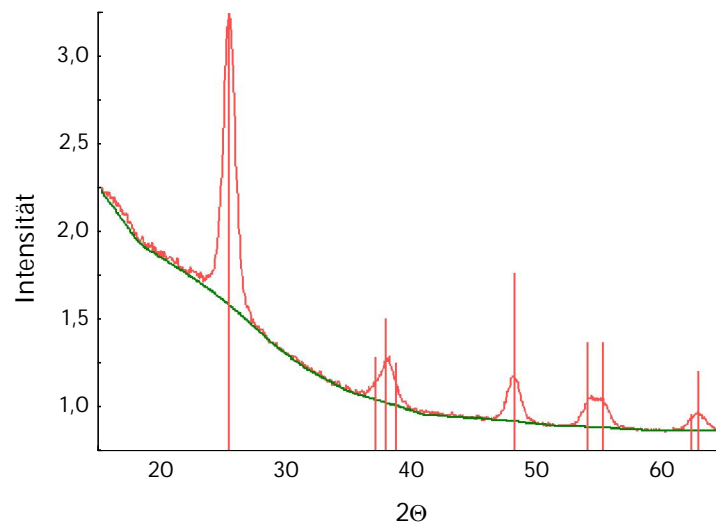


Abbildung 4-11: XRD-Diffraktogramm von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 , gewaschene Oberfläche, (—) Anatasreflexe

4.2.2 Reproduzierbarkeit der Aktivität und der Homogenität

Die Reproduzierbarkeit der hergestellten Filme ist für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse und die technische Anwendung von enormer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde die Reproduzierbarkeit von verschiedenen Ansätzen überprüft. Dazu wurden die

Photoneneffizienzen, ermittelt aus dem Abbau von MB, von jeweils drei Filmen aus einem Ansatz verglichen. Insgesamt wurden sechs identische Ansätze überprüft. Die statistischen Auswertungen sind in Tabelle 4-9 dargestellt.

Tabelle 4-9: Auswertung der ermittelten Photoneneffizienzen in % (MB-Abbau: 10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) von sechs verschiedenen Ansätzen aus TiOSO₄/Pluronic F127/NH₃, Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung

	ζ_1 / %	ζ_2 / %	ζ_3 / %	ζ_4 / %	ζ_5 / %	ζ_6 / %	
Film 1	0,034	0,038	0,045	0,030	0,038	0,040	
Film 2	0,048	0,035	0,049	0,042	0,042	0,033	
Film 3	0,043	0,036	0,049	0,044	0,041	0,038	
Mittelwert	0,042	0,036	0,048	0,039	0,040	0,037	ø 0,040
Standardabweichung	0,007	0,002	0,002	0,007	0,002	0,004	ø 0,004

Die Standardabweichung der einzelnen Ansätze liegt zwischen 0,002 und 0,007 %, die mittleren Photoneneffizienzen der einzelnen Versuchsreihen liegen zwischen 0,036 bis 0,048 %. Als mittlere Photoneneffizienz über alle Messungen ergibt sich ein Wert von 0,040 \pm 0,004 %.

Innerhalb eines Films sind die Streuungen geringer, die Abweichungen dabei liegen durchschnittlich bei 0,001 % (Ermittelt über den Abbau von MB, gemessen Vorder- und Rückseite). Die Werte von drei vermessenen Filmen sind in Tabelle 4-10 dargestellt.

Tabelle 4-10: Auswertung der ermittelten Photoneneffizienzen in % (MB-Abbau: 10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) von Vorder- und Rückseite von Beschichtungen aus TiOSO₄/Pluronic F127/NH₃, Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung

	ζ_1 / %	ζ_2 / %	ζ_3 / %	
Vorderseite	0,038	0,045	0,040	
Rückseite	0,039	0,042	0,042	
Mittelwert	0,0385	0,0435	0,041	ø 0,041
Standardabweichung	0,001	0,002	0,001	ø 0,001

Neben der photokatalytischen Aktivität wurde auch die Reproduzierbarkeit der abgeschiedenen Masse von vier verschiedenen Ansätzen überprüft (Tabelle 4-11). Die durchschnittlich abgeschiedene Masse beträgt dabei 3,2 mg auf einer Fläche von zwei mal 9x9 cm², da die Glassubstrate beidseitig beschichtet sind. Die Standardabweichungen der einzelnen Ansätze schwanken zwischen 0,1 und 0,5 und ergibt sich im Mittel zu 0,3.

Tabelle 4-11: Auswertung der abgeschiedenen TiO₂-Masse von Beschichtungen aus TiOSO₄/Pluronic F127/NH₃ von vier verschiedenen Ansätzen, Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung

	m ₁ / mg	m ₂ / mg	m ₃ / mg	m ₄ / mg	
Film 1	3,1	2,9	2,7	3,5	
Film 2	3,3	3,6	3,5	2,9	
Film 3	3,2	3,7	3,0	2,6	
Mittelwert	3,2	3,4	3,1	3,0	ø 3,2
Standardabweichung	0,1	0,4	0,4	0,5	ø 0,3

Für die Bestimmung der Homogenität wurde die Absorption der Filme an fünf verschiedenen Stellen ermittelt. Abbildung 4-12 zeigt beispielhaft die Absorption an unterschiedlichen Stellen eines Filmes, dabei ergeben sich kaum Unterschiede in den Lichtabsorptionen.

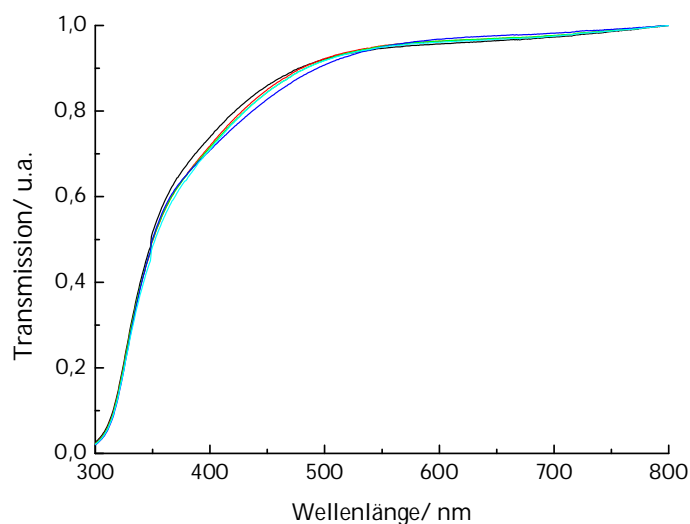


Abbildung 4-12: Transmissionsspektren eines Films aus TiOSO₄/ PluronicF127/ NH₃, gemessen an fünf verschiedenen Stellen auf dem Film

Die hergestellten Filme zeigen in der photokatalytischen Aktivität und in den abgeschiedenen Massen eine hohe Reproduzierbarkeit. Filme, die aus verschiedenen Ansätzen hergestellt wurden, sind gut miteinander vergleichbar. Zudem sind die Filme in sich homogen, wie die Transmissionsspektren und die Messung der Aktivität auf Vorder- und Rückseite zeigen.

4.2.3 Einfluss des Alters der Beschichtungslösung

Da bei längerer Lagerung eine Veränderung der Beschichtungslösung festgestellt wurde, wurde näher untersucht, welchen Einfluss dies in Hinblick auf die photokatalytische Aktivität der daraus hergestellten Filme besitzt. Zudem wurde untersucht, wie sich die Transmission und die Partikelgröße der Beschichtungslösung verändert.

Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 zeigen eine zunehmende Gelbfärbung der Coating-Lösung über einen Zeitraum von 14 Tagen. Dabei ist kein Unterschied zwischen Lösungen aus Ammoniak als Base oder Natronlauge zu erkennen. Zudem wird die Lösung nach ca. 10 Tagen trüber und ein weißer Bodensatz bildet sich.

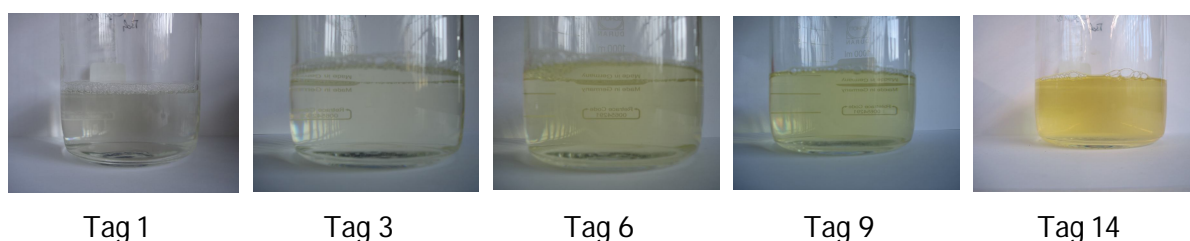


Abbildung 4-13: Alterung von Lösungen aus 20 g TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (1 - 14 d)

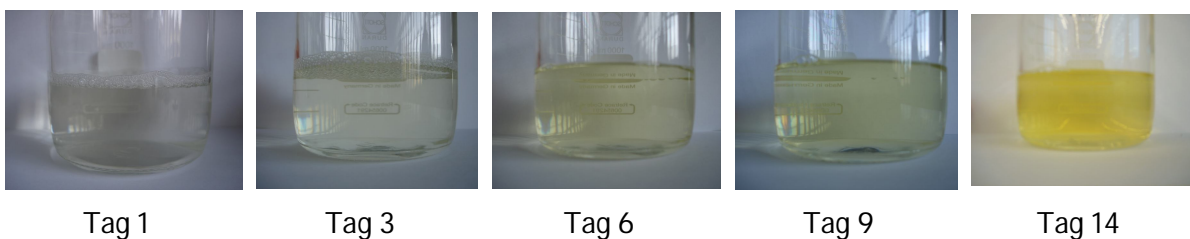
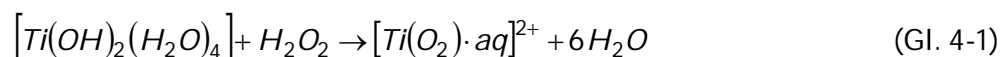


Abbildung 4-14: Alterung von Lösungen aus 20 g TiOSO_4 / Pluronic F127/ NaOH (1 - 14 d)

Ein möglicher Grund der Gelbfärbung ist die Bildung von Peroxoverbindungen des Titans (Gl. 4-1) [85].



Die Zunahme der Gelbfärbung ist ebenfalls spektrometrisch über die Bestimmung der Transmission der Lösung erkennbar (Abbildung 4-15). Die Transmission nimmt in einem Bereich von 400 – 450 nm ab. Die maximale Absorption von Peroxotitanat liegt bei 415 nm [86].

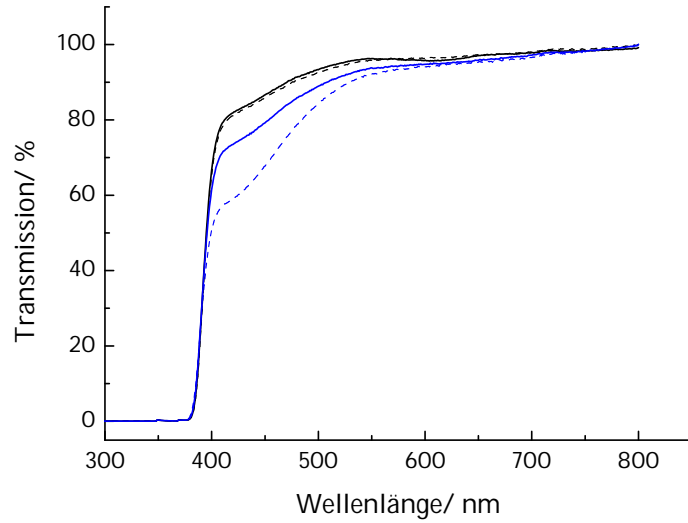


Abbildung 4-15: Veränderung der Transmissionsspektren der Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 mit der Zeit; (—) 1 d, (---) 6 d, (—) 9 d, (---) 14 d

Eine mögliche Änderung der Partikelgröße in der Beschichtungslösung wurde über DLS näher untersucht (Abbildung 4-16).

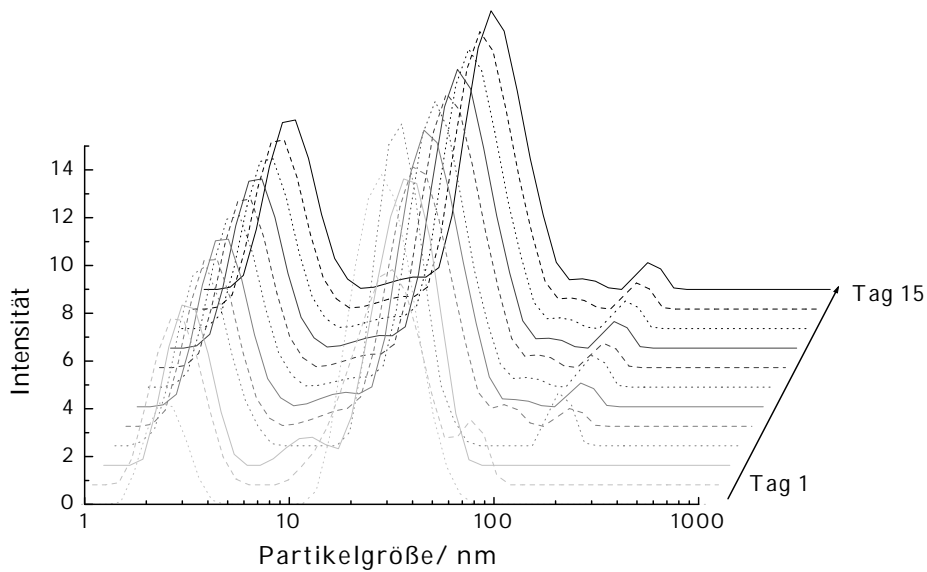


Abbildung 4-16: Partikelwachstum in einer Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 als Funktion der Zeit bestimmt über DLS

Tabelle 4-12: Überblick über das Partikelwachstum in einer Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃

1 d		5 d		10 d		15 d	
Größe	Intensität	Größe	Intensität	Größe	Intensität	Größe	Intensität
2,6	15	2,6	20	3,0	22	3,5	21
28,6	82	26,5	80	30,6	74	35,0	75
0	0	140	1	145	1	148	1

In der Beschichtungslösung konnten drei verschiedene Partikelarten bestimmt werden. Die kleinsten Partikel besitzen eine Größe von ca. drei Nanometer (20 %), eine weitere Fraktion hat eine Größe von ca. 30 nm (80 %). Die größten Partikel sind ca. 140 nm groß (2 %). Man kann erkennen, dass die kleinsten Partikel innerhalb von 15 Tagen von einer durchschnittlichen Größe von 2,6 nm auf 3,5 nm anwachsen. Die mittleren Partikel mit der größten Intensität wachsen von 28,6 nm auf 35,0 nm. Nach ungefähr fünf Tagen bildet sich eine weitere Partikelfraktion mit einer Größe um ca. 140 nm aus.

Die folgende Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen dem Alter der Beschichtungslösung und der photokatalytischen Aktivität von daraus hergestellten Beschichtungen. Zur Untersuchung der Aktivität wurde die Photoneneffizienz aus dem Abbau von MB ermittelt (Abbildung 4-17).

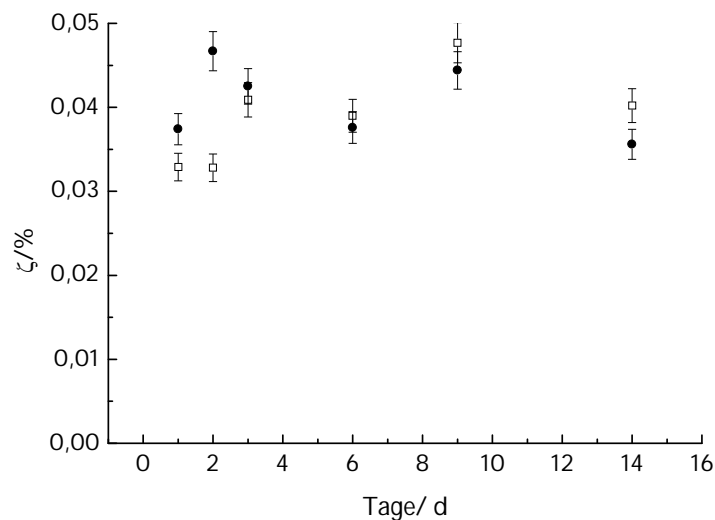


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus einer Beschichtung vom Alter der Coating-Lösung (10 mL 15 µM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt), (□) Beschichtungslösung aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃; (●) Beschichtungslösung aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NaOH

In Abbildung 4-17 zeigt sich keine Abnahme der photokatalytischen Aktivität der hergestellten Schichten mit zunehmendem Alter der Beschichtungslösung. Dabei liegen die ermittelten Photoneneffizienzen zwischen 0,03 und 0,05 %.

4.2.4 Calciniroptimierung von transparenten TiO_2 -Schichten

Bei der Präparation von Dünnschichtfilmen wird der Calciniroprozess über drei verschiedenen Variablen gesteuert. Dies sind die Calcinirotemperatur, die Aufheizrate und die Calcinirozeit. Im Folgenden wurden diese drei Parameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die photokatalytische Aktivität, Stabilität und Transparenz der Schichten untersucht.

4.2.4.1 Calcinirotemperatur

Zunächst wurden Versuche durchgeführt, um die optimale Calcinirotemperatur näher zu bestimmen. Dazu wurden Filme mit einer Aufheizrate von $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt und bei 300, 400 und 500°C mit einer Haltezeit von zwei Stunden calciniert. Anschließend wurde die Photoneneffizienz für den photokatalytischen Abbau von MB bestimmt.

Tabelle 4-13: Abbauraten und Photoneneffizienzen des MB-Abbaus (10 mL $15\ \mu\text{M}$ MB, $1\ \text{mW}/\text{cm}^2$, 60 min bestrahlt) von Filmen aus $TiOSO_4$ / Pluronic F127/ NH_3 , die bei unterschiedlicher Calcinirotemperatur (Calcinirozeit: 2 h, Aufheizrate: $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$) hergestellt wurden

Temperatur/ $^\circ\text{C}$	Abbauraten / $\mu\text{mol}/\text{L}\cdot\text{min}$	ζ / %
Blindwert	0,000	0,000
300	0,000	0,000
400	0,017	0,008
500	0,094	0,043

Wie in Tabelle 4-13 zu erkennen ist, sind die Filme erst ab einer Calcinirotemperatur von 400°C photokatalytisch aktiv. Bei 500°C steigt die Photoneneffizienz auf $0,043\%$ an. XRD-Messungen zeigen, dass der Anteil an Anatas in den Filmen mit steigender Temperatur zunimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass der beobachtete Anstieg der photokatalytischen Aktivität darauf zurückzuführen ist.

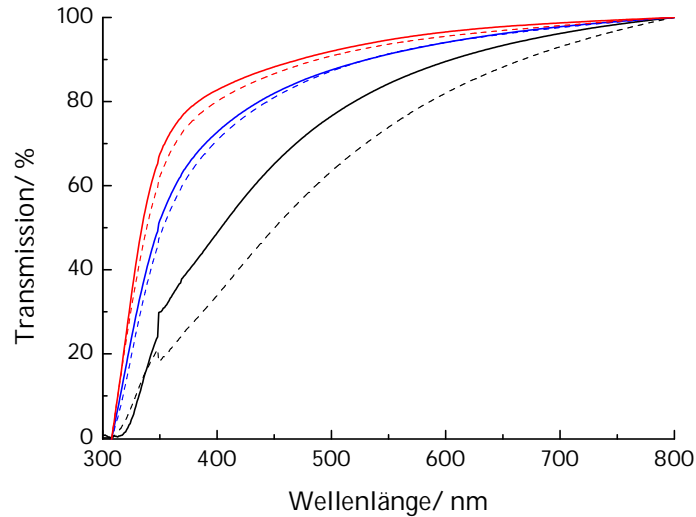


Abbildung 4-18: Abnahme der Transparenz von Filmen aus TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres bei verschiedenen Calcinationstemperaturen (Calcinationszeit: 2 h, Aufheizrate: 7,5 °C/min); 500 °C: (—) TiOSO₄/NH₃/Pluronic, (---) TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres, 400 °C: () TiOSO₄/NH₃/Pluronic, (---) TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres, 300 °C: (—) TiOSO₄/NH₃/Pluronic, (---) TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres

Aus den Transmissionsspektren der Filme (Abbildung 4-18) kann man eine Abnahme der Transparenz der hergestellten TiO₂-Filme mit steigender Temperatur erkennen. Dabei zeigen Filme, die mit einem Zusatz von Si-Binder hergestellt wurden, grundsätzlich die schlechteren Transmissionen im Vergleich zu Filmen, die ohne Binder hergestellt wurden. Die Abnahme der Transparenz bei höherer Calcinationstemperatur kann man durch eine Vergrößerung der Partikel bei höheren Temperaturen erklären [25]. Dadurch nimmt die Lichtbrechung zu und die Transparenz sinkt.

4.2.4.2 Aufheizrate

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Aufheizrate wurden Filme aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ hergestellt und diese mit verschiedenen Aufheizraten (0,2 – 20 °C/min) calciniert. Anschließend wurde die Temperatur für eine Stunde bei 500 °C gehalten. Die Filme wurden über REM-Aufnahmen näher charakterisiert. Die photokatalytische Aktivität wurde durch den Abbau von MB vor und nach dem Waschen des Filmes mit Wasser bestimmt. Zudem wurde der Masseverlust der Filme durch Waschung ermittelt.

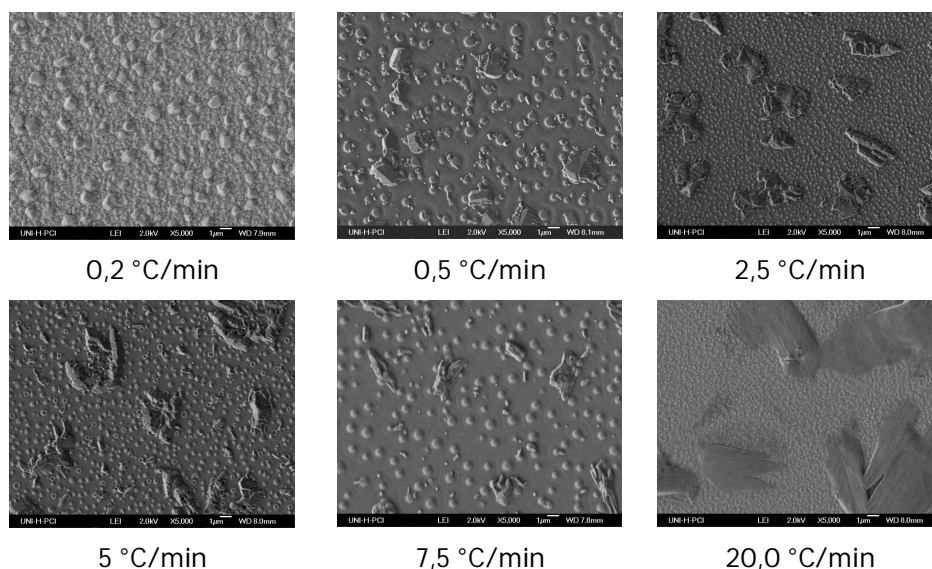


Abbildung 4-19: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 hergestellt mit unterschiedlichen Aufheizraten (0,2 – 20 °C), (Calcinationszeit: 2 h, Calcinationstemperatur: 500 °C)

Aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 4-19) wird ersichtlich, dass sich bei einer sehr langsamen Aufheizrate (0,2 °C/min) viele kleinere Kristalle bilden. Mit zunehmender Heizgeschwindigkeit bilden sich mehr und mehr größere Kristalle, die auf einer Fläche mit kleineren Partikeln liegen. Bei einer sehr schnellen Aufheizrate von 20 °C/min sind nur noch wenige, große Kristallite zu erkennen.

In Tabelle 4-14 ist die Abhängigkeit der abgewaschenen Masse der TiO_2 -Filme und deren Photoneneffizienz von der Aufheizrate aufgeführt.

Tabelle 4-14: Zusammenhang zwischen der abgewaschenen Masse der Filme aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 und der Photoneneffizienz ermittelt über den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) von der Aufheizrate (Calcinationszeit: 2 h, Calcinationstemperatur: 500 °C)

Aufheizrate/ °C/min	Abgewaschene Masse/ mg	$\zeta_{\text{ungewaschen}}/$ %	$\zeta_{\text{gewaschen}}/$ %
20,0	1,2	0,036	0,031
7,5	1,8	0,047	0,045
5,0	2,1	0,040	0,035
2,5	1,9	0,038	0,038
0,5	2,4	0,047	0,042
0,2	2,2	0,043	0,038

Es zeigt sich, dass der Filme, der mit einer sehr schnellen Aufheizrate (20,0 °C/min) calciniert wurde, mit 0,36 und 0,31 % die geringsten Photoneneffizienzen zeigt. Dieser zeigt aber auch die geringste abgewaschene Masse. Die restlichen hergestellten Filme unterscheiden sich in den abgewaschenen Massen kaum. Bei der Betrachtung der Photoneneffizienz zeigt sich, dass die Aufheizrate keinen erkennbaren Einfluss auf die

photokatalytische Aktivität besitzt. Aus diesem Grund wurde im weiteren mit einer Aufheizrate von 7,5 °C/min die Filme präpariert, da dies die effizienteste Aufheizrate ist.

4.2.4.3 Calciniierungszeit

Nach der Bestimmung der optimalen Calciniierungstemperatur (500 °C) und der geeigneten Aufheizrate (7,5 °C/min) wurde der Einfluss der Halterzeit auf die Aktivität ebenfalls näher untersucht. Die Haltezeit wurde zwischen einer Stunde und vier Stunden variiert.

Tabelle 4-15: Abhängigkeit der abgewaschenen Masse bei Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ und der Photoneneffizienz ermittelt durch den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) von der Calciniierungszeit bei 500 °C (Aufheizrate: 7,5 °C/min)

Haltezeit bei 500 °C	Abgewaschene Masse/ mg	ζ _{ungewaschen} / %	ζ _{gewaschen} / %
1 h	0,7	0,038	0,032
2 h	1,4	0,041	0,040
3 h	1,7	0,043	0,038
4 h	5,3	0,040	0,041

Wie Tabelle 4-15 zeigt, nimmt mit längerer Calciniierungszeit die abgewaschene Masse der TiO₂-Filme zu. Bei einer Haltezeit von einer Stunde betrug der Masseverlust 0,7 mg, für eine Zeit von vier Stunden liegt der Wert bei 5,3 mg. Bei einer Haltezeit von einer Stunde sind die Photoneneffizienzen 0,038 bzw. 0,032 % am geringsten. Ab einer Haltezeit von zwei Stunden bleibt die Photoneneffizienz konstant. Eine längere Haltezeit beeinflusst die Aktivität nicht weiter. Um eine möglichst energie- und kostengünstige Präparationsmethode zu entwickeln, wurde die Calcinationszeit für weitere Versuche auf zwei Stunden festgelegt.

4.2.4.4 Einfluss einer Trocknungsstufe bei der Calcination

Neben dem Einfluss der Calcinationstemperatur, -zeit und Aufheizrate sollte untersucht werden, ob eine Trockenstufe weitere Energie einsparen könnte. Zur kontrollierten Trocknung der Filme wurden diese zunächst für eine Stunde bei 100 °C vorgetrocknet und anschließend bei 500 °C für unterschiedlich lange Zeit calciniert. Es wurde der Abbau von MB untersucht und die Menge an TiO₂, die beim Kontakt mit Wasser abgewaschen wird.

Tabelle 4-16: Abhängigkeit der abgewaschenen Masse von Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ und der Photoneneffizienz ermittelt durch den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) bei einer Trocknung von 1 h bei 100 °C und anschließender Calcination bei 500 °C, Calcinationszeit: 2 h, Aufheizrate: 7,5 °C/min

Haltezeit bei 500 °C	Abgewaschene Masse /mg	ζ _{ungewaschen} /%	ζ _{gewaschen} /%
0,5 h	0,9	0,032	0,030
1 h	0,9	0,044	0,039
2 h	1,3	0,044	0,042

Es zeigt sich in Tabelle 4-16, dass eine Vortrocknung keinen Einfluss auf die Stabilität der Schichten an. Die Masse an abgewaschenem TiO₂ unterscheidet sich nicht im Vergleich zu Schichten ohne Vortrocknung. Allerdings erreicht man mit einer Vortrocknung schon nach einer Stunde eine Photoneneffizienz um 0,04 %. Ohne eine Vortrocknung wird diese Aktivität erst nach zwei Stunden erreicht (Tabelle 4-15).

4.2.5 Langzeitstabilität der Beschichtungen

Eine mögliche Anwendung der entwickelten Filme ist die Abwasserreinigung. Aus diesem Grund ist eine Langzeitstabilität der Beschichtungen in einer wässrigen Umgebung nötig. Die Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ wurden dazu in Wasser unter Bestrahlung und im Dunkeln gelagert. In einer zweiten Testreihe wurden Beschichtungen mit Si-Zusatz untersucht. Dabei wurden die Masse der Filme und die Transmission bestimmt, um zu ermitteln, wie sich diese Parameter im Laufe der Lagerung ändern. Die Messung lief über mehrere Monate, wobei die Filme einmal pro Woche vermessen wurden. In Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 sind die Masseverluste als Funktion der Zeit dargestellt.

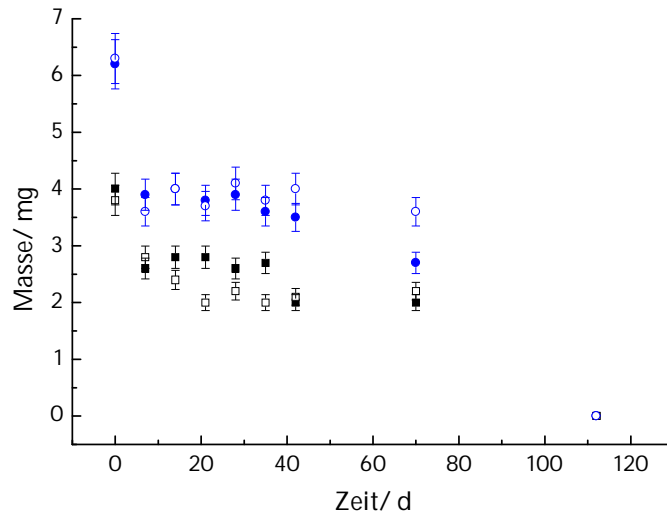


Abbildung 4-20: Darstellung des Gewichtsverlusts bei der Lagerung von Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic/ NH_3 in Wasser unter Bestrahlung und bei Lagerung im Dunkeln; Filme lassen sich nach 112 Tagen abwischen; 20 g TiOSO_4 : (■) Bestrahlung, (□) im Dunkeln, 40 g TiOSO_4 : (●) Bestrahlung, (○) im Dunkeln

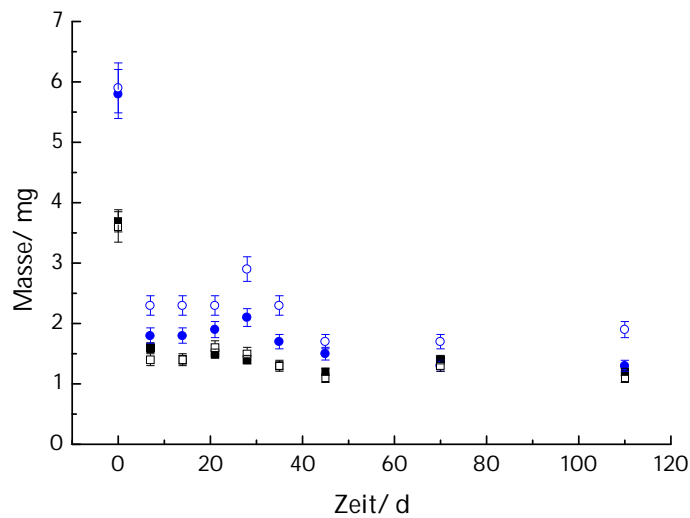


Abbildung 4-21: Darstellung des Gewichtsverlusts bei der Lagerung von Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic/ NH_3 / Silres MP42E in Wasser unter Bestrahlung und bei Lagerung im Dunkeln; 20 g TiOSO_4 : (■) Bestrahlung, (□) im Dunkeln, 40 g TiOSO_4 : (●) Bestrahlung, (○) im Dunkeln

Abbildung 4-20 zeigt, dass das Gewicht der Filme zwischen der ersten und zweiten Messung im Mittel um etwa 35 % abnimmt. Anschließend bleibt die Masse nach dieser ersten Abnahme allerdings konstant. Nach einer ca. viermonatigen Lagerung der Filme in Wasser sind die Filme vom Substrat gelöst und können mit einem Papiertuch leicht vollständig abgewischt werden.

Bei Beschichtungen mit Si-Binderzusatz (Abbildung 4-21) zeigen ein ähnliches Verhalten wie Beschichtungen ohne Binder. Die Masse nimmt nach der ersten Messung zunächst ab, bleibt dann aber über längere Zeit konstant. Die Filme kann man nach vier Monaten jedoch nicht vom Substrat abwischen.

Die Transmissionspektren der Filme zeigen zunächst einen Anstieg der Transparenz. Bei Filmen, die ohne Binder hergestellt wurden, nimmt die Transmission anschließend wieder ab (Abbildung 4-22), bleibt dann aber über den restlichen Zeitraum konstant. Für Filme mit Binderzusatz ist ebenfalls eine Verbesserung der Transparenz nach den ersten sieben Tagen zu erkennen (Abbildung 4-23). Allerdings erfolgt dann keine weitere Änderung in der Transmission.

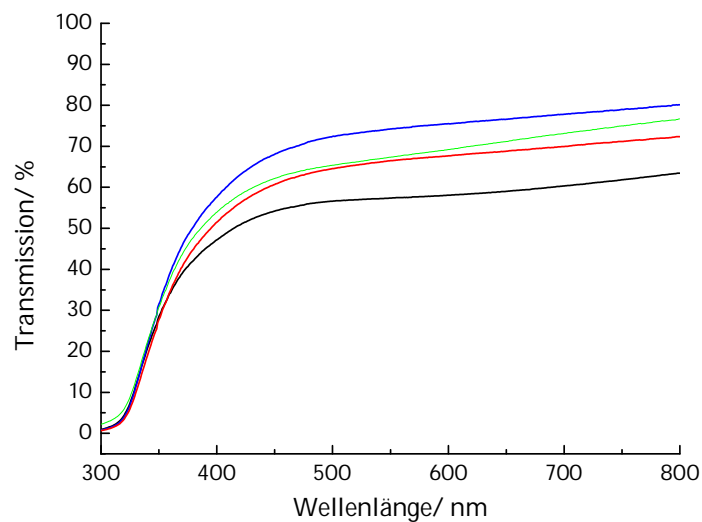


Abbildung 4-22: Transmissionspektren von Filmen aus 20 g TiOSO_4 / Pluronic 127/ NH_3 bei Lagerung in Wasser, (—) 0 Tage, (—) 7 Tage, (—) 14 Tage, (—) 70 Tage

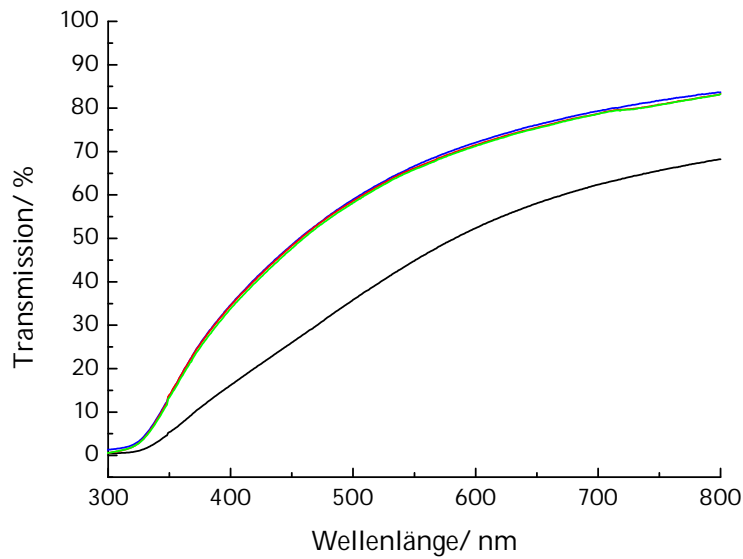


Abbildung 4-23: Transmissionspektren von Filmen aus 20 g TiOSO_4 / Pluronic 127/ NH_3 / Silres MP42E bei Lagerung in Wasser, (—) 0 Tage, (—) 7 Tage, (—) 14 Tage, (—) 70 Tage

Die Zunahme der Transmission nach der ersten Messung kann auf das Abwaschen von Natriumsulfat-Kristallen, die sich auf der Filmoberfläche gebildet haben (Abbildung 4-10), zurückgeführt werden. Anschließend kommt es durch Einlagerung von Wasser zum Aufquellen der TiO_2 -Schicht, was zu einer Verschlechterung der Transmission führt. Schließlich ist die Beschichtung so stark aufgequollen, dass sie sich vom Substrat ablöst. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 4-24 dargestellt.

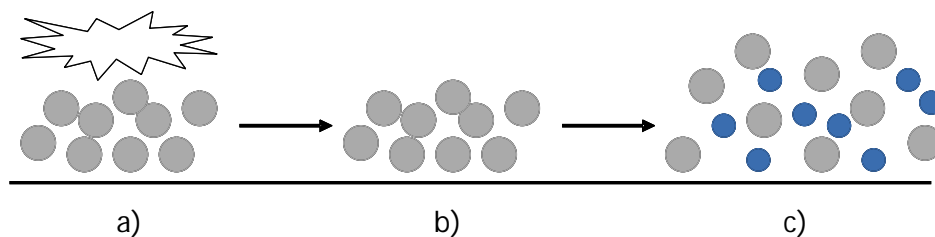


Abbildung 4-24: a) Natriumsulfat auf TiO_2 -Beschichtung, b) TiO_2 -Schicht, c) Aufquellen der TiO_2 -Schicht durch Wassereinlagerung ; ● TiO_2 , ● Wasser, ☼ Na_2SO_4

Bei Filmen mit Si-Bindern bilden sich $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Netzwerke aus, die das Eindringen des Wassers unterbinden. Zudem ist die Oberfläche viel hydrophober (Tabelle 4-17) so dass eine Benetzung mit Wasser zusätzlich erschwert wird. Dies ist schematisch in Abbildung 4-25 dargestellt.

Tabelle 4-17: Vergleich des Kontaktwinkel von Filmen aus g TiOSO₄/ Pluronic 127/ NH₃ ohne und mit Si-Binder unter UV-Bestrahlung (1 mW/cm², Messung nach 24 h)

Tage	CA _{ohne} /°	CA _{mit} /°
0	33	137
1	22	95
2	16	98
3	22	95
4	16	94
5	10	95

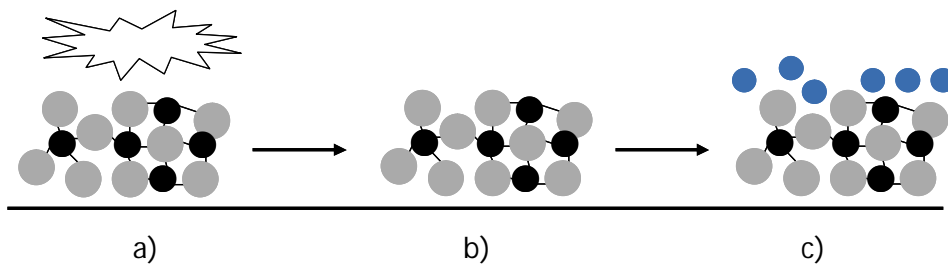


Abbildung 4-25: a) Natriumsulfat auf SiO₂/TiO₂-Beschichtung, b) SiO₂/TiO₂-Netzwerk, c) das Netzwerk vermindert das Eindringen des Wasser in die Beschichtung; ● TiO₂, ● SiO₂, ● Wasser, Na₂SO₄

YANG et al. [87] konnten über XPS und FTIR die Bildung von Ti-O-Si Bindung aus organischen Silikonacrylatpolymeren bestätigen.

Die Beständigkeit der Aktivität der hergestellten TiO₂-Filme wurde über mehrere MB-Abbauzyklen bestimmt (Abbildung 4-26). Dabei zeigt sich, dass Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃ und Silres MP42E eine größere photokatalytische Aktivität besitzen als Filme ohne Si-Binder. Insgesamt gesehen nimmt die Abbaurrate nach der ersten Messung etwas ab, bleibt aber anschließend über den Rest der Abbauzyklen konstant.

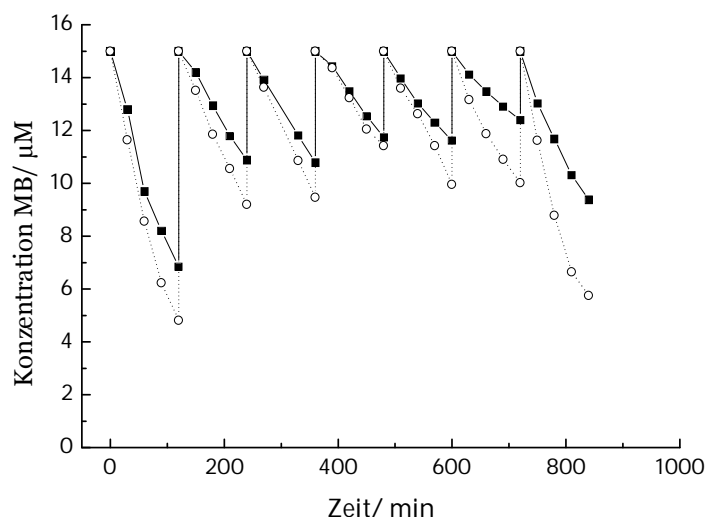


Abbildung 4-26: MB-Abbau Wiederholungsmessungen an Filmen (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung), (■) Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, (○) Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3/\text{Silres MP42E}$

Die berechneten Photoneneffizienzen sind in Tabelle 4-18 zusammengestellt.

Tabelle 4-18: Photoneneffizienzen von MB-Abbau Wiederholungsmessungen (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung) an Filmen aus a) Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, b) Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3/\text{Silres MP42E}$

Messung	Film a	Film b
1	0,032	0,039
2	0,016	0,022
3	0,016	0,021
4	0,013	0,014
5	0,013	0,019
6	0,010	0,024
7	0,021	0,036

Bei den Wiederholungsmessungen (Abbildung 4-20, Abbildung 4-21) und Stabilitätsversuchen (Tabelle 4-18) zeigt sich, dass die Filme mit Si-Binder nicht nur stabiler sind, sondern auch eine höhere photokatalytische Aktivität aufweisen. ENRIQUEZ et al. [88] fanden eine Verringerung der Aktivität beim DCA-Abbau, jedoch keinen Einfluss von Silizium beim Abbau von 4-Chlorphenol. KIM et al. [89] konnten dagegen einen gesteigerten Abbau von Benzol beim Einsatz von TEOS als Binder zeigen.

Die Wiederholungsmessungen zeigen, dass die photokatalytische Aktivität nach der ersten Messung abnimmt. Die Abnahme dieser Aktivität kann zum einen durch die Abnahme des TiO_2 -Gehaltes erklärt werden. Als weiterer Grund ist eine Inaktivierung des Katalysators durch Abbauprodukte möglich. TSCHIRCH et al. [51] fanden ein ähnliches Verhalten beim Abbau von Methyleneblau an mesoporösen TiO_2 -Filmen. HIDALGO et al.

[15] fanden dagegen ein gegenläufiges Verhalten, bei dem die Aktivität nach den ersten Messungen ansteigen. Dies wird mit dem Abbau von noch vorhandenem Schmutz an der Oberfläche und dem Auswaschen von SO_4^{2-} - Ionen erklärt.

4.2.6 Beschichtungen von Formkörpern

Als potentiell einsetzbare Reaktormaterialien wurden verschiedene Substrate getestet. Neben den herkömmlichen Glasscheiben wurden deshalb auch Glasfritten, Glasringe und -kugeln beschichtet. Dabei sollte die photokatalytische Aktivität, die abgeschiedene Masse, die Stabilität und die Lichtausbeute der Formkörper untersucht werden.

Die Formkörper wurden mit einem Ansatz aus 100 g TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 beschichtet, da bei Verwendung eines Ansatzes mit 20 g TiOSO_4 kaum TiO_2 auf den Formkörpern abgeschieden werden konnte. Zur Beschichtung der Kugeln und Ringe wurde eine Glasplatte mit einem feinmaschigen Netz überzogen. Die Kugeln und Ringe bildeten so eine Monolage mit möglichst wenigen Kontaktflächen zur Glasplatte und weiteren Kugeln bzw. Ringen. Die Beschichtung erfolgte mittels Dip-coating.

In Tabelle 4-19 ist ein Vergleich zwischen der auf die Formkörper aufgetragenen Menge an TiO_2 und den Photoneneffizienzen aus dem MB- und dem DCA-Abbau dargestellt.

Tabelle 4-19: Abhängigkeit zwischen der aufgetragenen Menge an TiO_2 und der photokatalytischen Aktivität (MB: 10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt; DCA: 1 mM DCA, 10 mM KNO_3 , pH=3, sauerstoffgesättigt),

Film	Masse/ mg/cm^2 Oberfläche	$\zeta_{\text{MB}}/$ %	$\zeta_{\text{DCA}}/$ %
Scheibe	0,05	0,040±0,003	0,281
Kugeln \varnothing 0,5 cm	0,05	0,082 ±0,002	0,628
Ringe	0,03	0,053 ±0,003	0,543
Fritten \varnothing 4 cm	2,30	0,059 ±0,005	0,828

Das meiste aktive Material wird auf den Glasfritten abgeschieden, auf die beschichteten Glasscheiben, Kugeln und Ringe wurden dagegen nur ca. 0,05 bzw. 0,03 mg/cm^2 aufgebracht. Im Abbau von MB zeigen die beschichteten Kugeln mit einer Photoneneffizienz von 0,082 % die größte Aktivität. Diese entspricht in etwa der Photoneneffizienzen von fixierten Pulverkatalysatoren (Tabelle 4-7).

Im Abbau von DCA erreichen die beschichteten Fritten mit ca. 0,8 % die höchste Photoneneffizienz. Im Vergleich mit den Aktivitäten von fixierten Standardkatalysatoren (Tabelle 4-8) sind die beschichteten Formkörper mindestens genauso aktiv. Die beschichtete Fritte zeigt sogar eine höhere Effizienz. Mit ca. 0,8 % erreichen diese sogar die Aktivitäten von PC50 in Suspension (Tabelle 4-3).

Die Stabilität der photokatalytischen Aktivität wurde über mehrere Abbauzyklen von MB getestet (Abbildung 4-27).

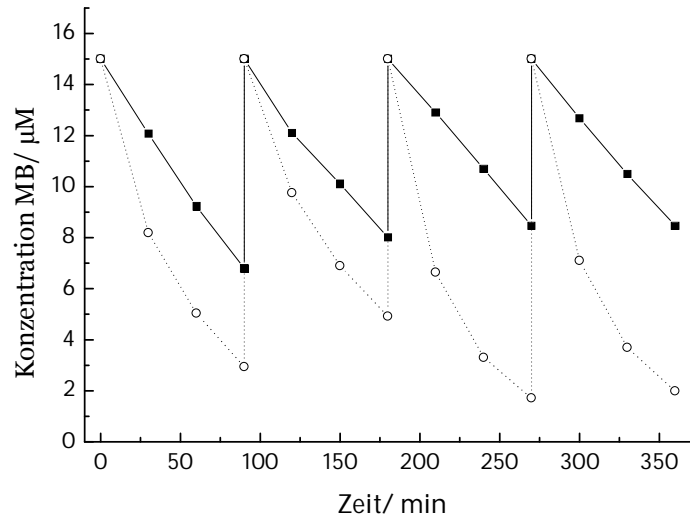


Abbildung 4-27: MB-Abbau Wiederholungsmessungen an Formkörpern (10 mL 15 µM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung), (■) Fritte, (○) Kugel

Abbildung 4-27 zeigt die Ergebnisse der Wiederholungsmessung zum photokatalytischen Abbau von MB an beschichteten Formkörpern. Dabei zeigen beschichtete Kugeln auch nach vier hintereinander erfolgten Abbauversuchen keine Abnahme der Aktivität. Die Aktivität bei beschichteten Fritten ist im Vergleich zu der von Kugeln niedriger. Nach der ersten Messung ist ein leichter Rückgang in der Abbaurate zu erkennen, in den weiteren Messungen bleibt diese allerdings konstant, wie man aus Tabelle 4-20 sehen kann.

Tabelle 4-20: Photoneneffizienzen von MB-Abbau Wiederholungsmessungen (10 mL 15 µM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung) an Filmen auf Kugeln und Fritten

Messung	$\zeta_{\text{Kugeln}} / \%$	$\zeta_{\text{Fritte}} / \%$
1	0,060	0,039
2	0,040	0,035
3	0,064	0,033
4	0,061	0,033

Neben den Aktivitätsmessungen einer Monolage wurde auch die Abhängigkeit der Photoneneffizienz von der Höhe der Stapelung in einem Glasreaktor bestimmt. Eine Schicht besteht dabei aus jeweils 100 Kugeln (\varnothing 5 mm). Die Abbauexperimente wurden mit 100 mL einer 15 µM bzw. einer 50 µM MB-Lösung durchgeführt. Die Bestrahlungszeit betrug jeweils 3,5 h (1 mW/cm²).

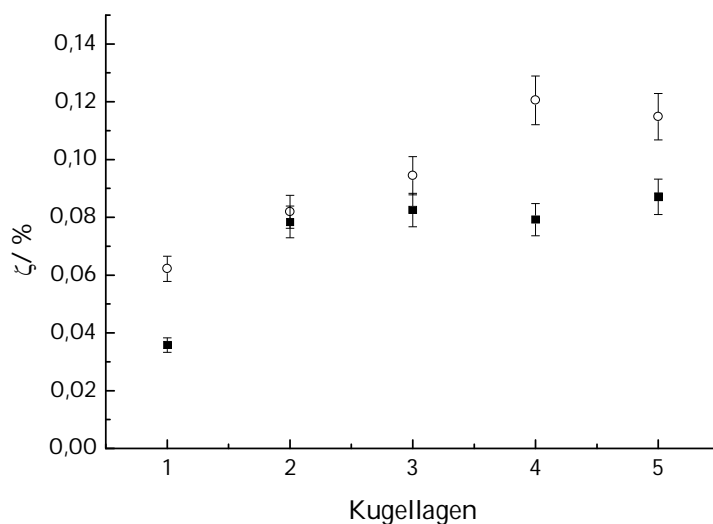


Abbildung 4-28: Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus von der Höhe der Stapelung von Kugellagen bei unterschiedlichen MB-Konzentrationen; (■) 15 μM, (○) 50 μM

Bei einer MB-Konzentration von 15 μM und einer Lichtintensität von 1 mW/cm² pendelt sich der Wert für die Photoneneffizienz ab der 2. Lage bei ca. 0,08 % ein. Bei einer höheren MB-Konzentration von 50 μM ist der Wert ab der 4. Lage bei ca. 0,11 % stabil.

4.2.7 Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität der TiO₂-Filme von der Lichtausbeute

Die Lichtadsorption der einzelnen Schichten auf den Glassubstraten und die ihrer Stapelung wurden experimentell bestimmt. Dazu wurde mit einer Lichtintensität von 1,0 und 0,2 mW/cm² eingestrahlt und die absorbierte Lichtmenge mittels eines Dr. Hönle UV-Messgerätes (330 - 400 nm, λ_{max}=350 nm [90]) gemessen. Anschließend wurden die beschichteten Substrate zwischen die Lichtquelle und den Detektor gelegt und erneut die Lichtintensität gemessen. Die Lichtabsorptionen der Filme bei 1,0 und 0,2 mW/cm² sind in Abbildung 4-29 dargestellt.

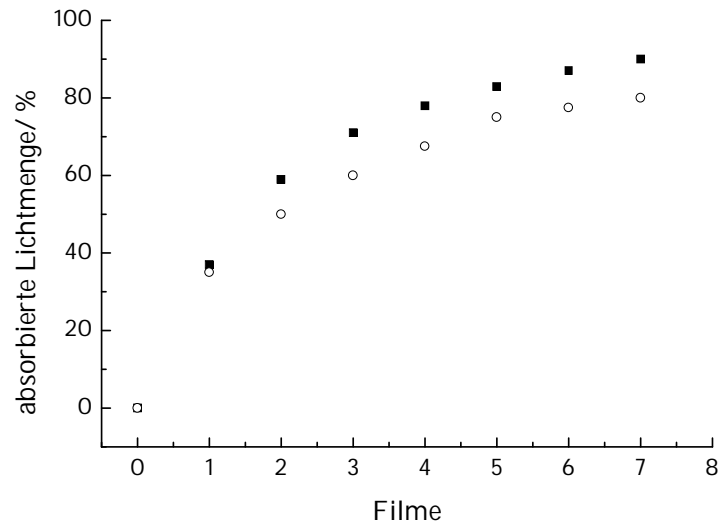


Abbildung 4-29: Abhängigkeit der absorbierten Lichtmenge bei einer Wellenlänge von 350 nm von der Anzahl der beschichteten Glassubstrate aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, (■) 1 mW/cm², (○) 0,2 mW/cm²

Die relative Absorption bei einer Wellenlänge von 350 nm bei einer Lichtintensität von 0,2 mW/cm² ist leicht niedriger, als bei einer Beleuchtungsstärke von 1,0 mW/cm². Während bei 1,0 mW/cm² nach sieben Schichten etwa 90 % des Lichtes absorbiert werden, sind es bei 0,2 mW/cm² etwa 80 %.

Für beide Lichtintensitäten gilt das LAMBERT-BEERSche Gesetz, was die Schwächung der Strahlungsintensität beim Durchgang durch die absorbierenden, gestapelten TiO_2 -Filme beschreibt. Dabei gilt das Gesetz für geringe Konzentrationen, bei denen der Zusammenhang linear ist.

$$E = -\lg\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (\text{Gl. 4-2})$$

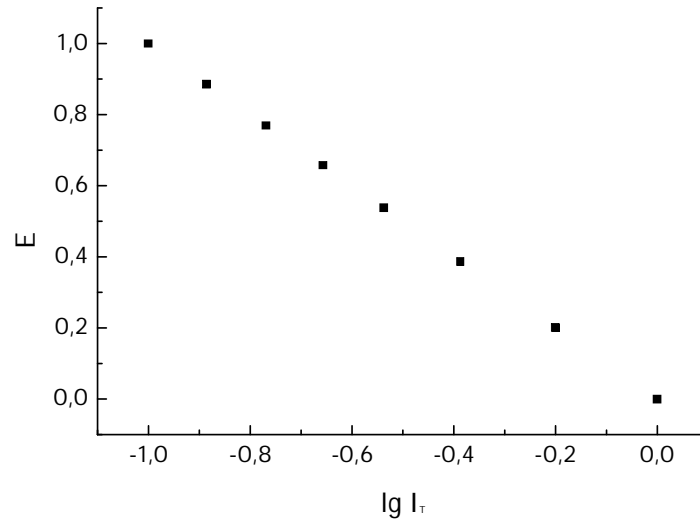


Abbildung 4-30: Darstellung der transmittierten Lichtintensität (1 mW/cm^2) von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 gegen die Extinktion zur Überprüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes

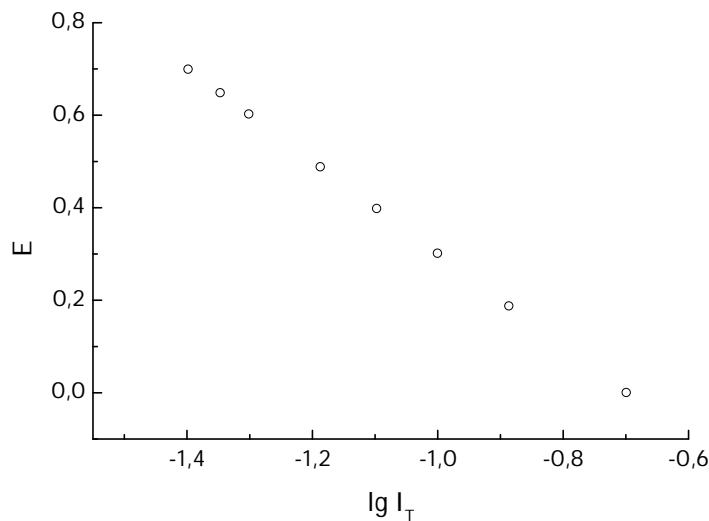


Abbildung 4-31: Darstellung der transmittierten Lichtintensität ($0,2 \text{ mW/cm}^2$) von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 gegen die Extinktion zur Überprüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes

Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31 zeigen eindeutig einen linearen Verlauf, so dass man annehmen kann, dass das LAMBERT-BEERSche Gesetz für beide Lichtintensitäten gültig ist.

Die Lichtreflektion der unbeschichteten Glassubstrate, die wie die Absorption der Schichten vermessen wurde, ist bei beiden Lichtintensitäten etwa gleich (Abbildung 4-32).

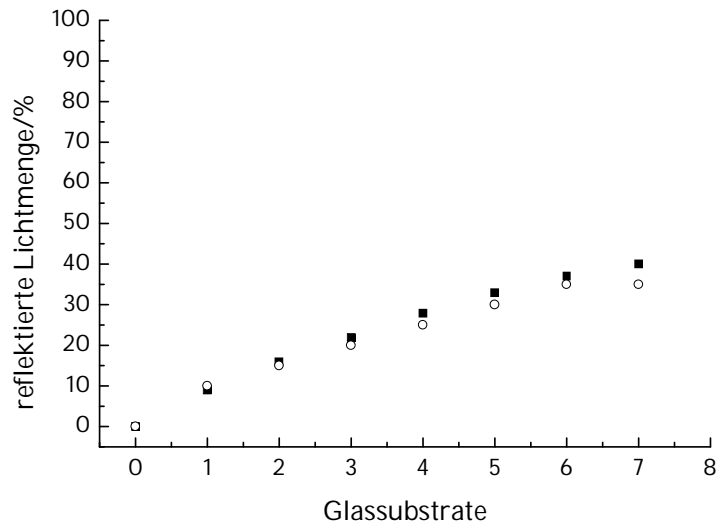


Abbildung 4-32: Abhängigkeit der reflektierten Lichtmenge bei einer Wellenlänge von 350 nm von der Anzahl der unbeschichteten Glassubstrate, (■) 1 mW/cm², (○) 0,2 mW/cm²

Eine Glasscheibe reflektiert an den Grenzflächen etwa 10 % des Lichtes, sieben Glassubstrate reflektieren etwa 35 bis 40 %.

Der Zusammenhang zwischen der absorbierten Lichtmenge und der Photoneneffizienz der Schichten soll über die Stapelung der einzelnen Beschichtungen näher untersucht werden. Dazu wurden Aktivitätsuntersuchungen (MB-Abbau, 15 µM, 0,2 und 1 mW/cm², luftdurchströmt) durchgeführt, bei denen die einzelnen Glassubstrate mit einem kleinen Abstandshalter (Abstand: 0,4 cm) übereinander gestapelt wurden.

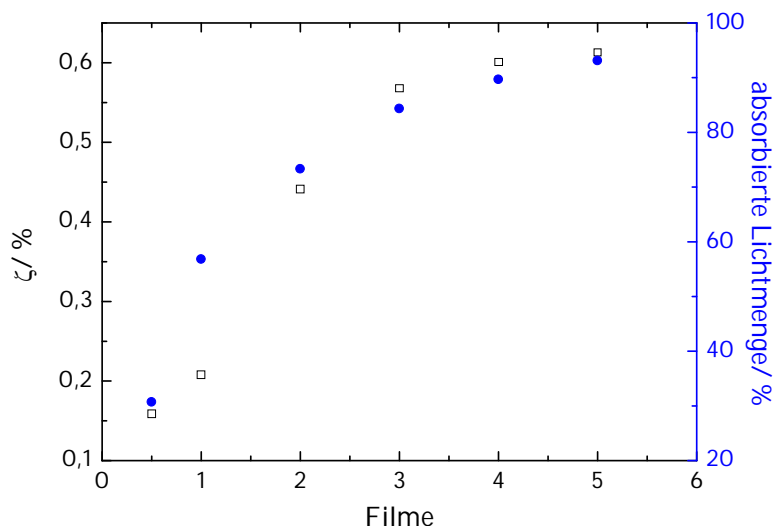


Abbildung 4-33: Zusammenhang zwischen der Photoneneffizienz (MB-Abbau, 15 µM, 1 mW/cm², luftdurchströmt) von Schichten hergeleitet aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ Filmen und der absorbierten Lichtmenge; (□) Photoneneffizienz, (●) absorbierte Lichtmenge bei einer Lichtintensität von 1 mW/cm²

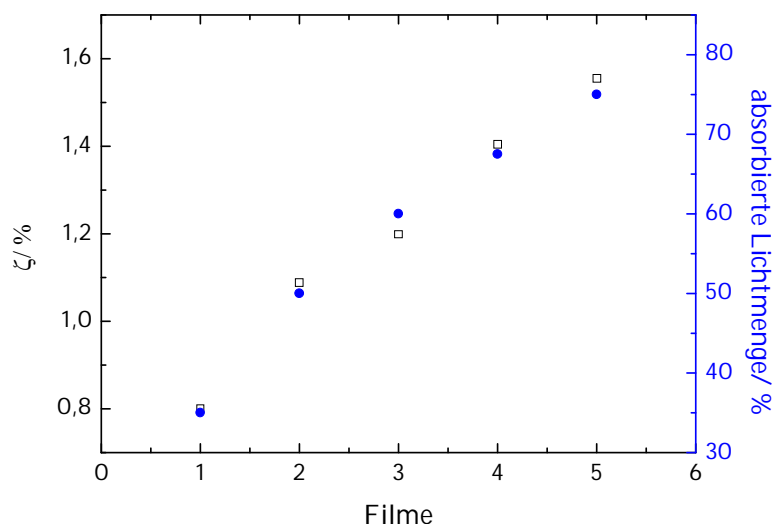


Abbildung 4-34: Zusammenhang zwischen der Photoneneffizienz (MB-Abbau, 15 μM , 1 mW/cm^2 , luftdurchströmt) von Schichten hergestellt aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 Filmen und der absorbierten Lichtmenge; (□) Photoneneffizienz, (●) absorbierte Lichtmenge bei einer Lichtintensität von 0,2 mW/cm^2

Wie die Abbildung 4-33 und Abbildung 4-34 zeigen stimmt die Zunahme der Photoneneffizienz gut mit der absorbierten Lichtmenge überein. Bei einer Bestrahlungsintensität von 1 mW/cm^2 kann dabei bei einer Stapelung von 5 Schichten eine Photoneneffizienz von 0,6 % erreicht werden. Verringert man die Lichtintensität auf 0,2 mW/cm^2 liegt die Photoneneffizienz für fünf Schichten bei 1,55 %.

Für ein mögliches Reaktordesign wäre eine Kombination von beschichteten Glasscheiben denkbar. Abbildung 4-29 zeigt, dass 7 bis 8 beschichtete Glasscheiben etwa 80 - 90 % des eingestrahlt UV-Lichtes absorbieren. Da künstlich erzeugtes Licht wesentlich teurer ist als die beschichteten Katalysatorträger, sollten auch so viele Glassubstrate verwendet werden, dass möglichst alle verfügbaren Photonen absorbiert werden. Je nach Größe des abzubauenen Schadstoffmoleküls kann man die Substrate auch mehrfach beschichten (Abbildung 4-38), ohne dass die Oberfläche unzugänglich wird.

Der einfachste Reaktor wäre ein durchströmter Reaktor mit übereinander gestapelten beschichteten Glassubstraten (Abbildung 4-35).

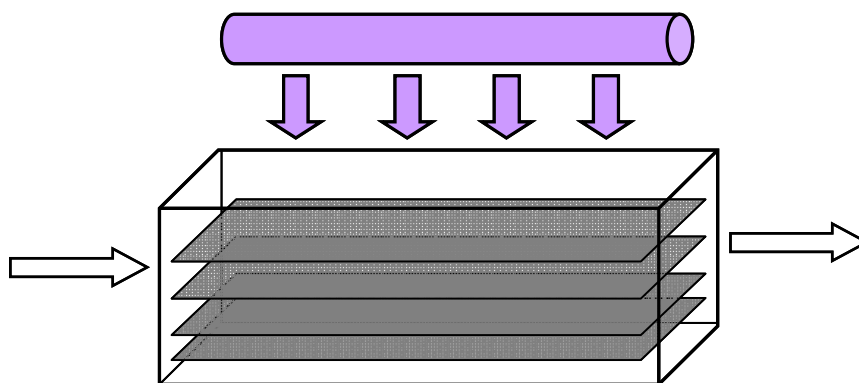


Abbildung 4-35: Schematischer Aufbau eines möglichen Photoreaktors mit gestapelten beschichteten Glassubstraten und UV-Bestrahlung

4.2.8 Faktoren zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität

Um die photokatalytische Aktivität von Beschichtungen aus TiOSO_4 als Precursor zu erhöhen, wurden unterschiedliche Faktoren, die die Aktivität beeinflussen könnten, näher untersucht, um so ein Optimum zu finden.

Der Einfluss des pH-Wertes der Beschichtungslösung auf die Stabilität und Transparenz der Schichten wurde bestimmt. Näher untersucht wurde die Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von den eingesetzten Ausgangsstoffen. Zum einen sollte überprüft werden, ob es gelingt, durch einen höheren TiO_2 -Gehalt in der Beschichtungslösung eine höhere Aktivität zu erzielen. Die Einflüsse von NH_3 , Pluronic F127 und den Si-Bindern wurden ebenfalls untersucht.

Da verschiedene anorganische Anionen, insbesondere SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HCO_3^- , F^- bzw. Cl^- die photokatalytische Aktivität beeinflussen können [38,91], wurde durch Anionenaustausch versucht, die Aktivität zu erhöhen. Ebenso wurde durch Mikroskopieaufnahmen und Aktivitätsmessungen untersucht, inwiefern abgeschiedene Metallpartikel die photokatalytische Aktivität der hergestellten TiO_2 -Filme beeinflussen.

4.2.8.1 Einfluss des TiO_2 -Gehaltes

Um den Einfluss der Katalysatormenge auf die photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Filme zu untersuchen, wurde der Gehalt an TiOSO_4 in der Coating-Lösung erhöht, wobei die Anteile der anderen Bestandteile konstant bleiben. Es wurden Ansätze mit 10, 20, 30, 40, 50 und 100 g TiOSO_4 hergestellt. Dabei wurden neben der photokatalytischen Aktivität, die über den Abbau von MB ermittelt wurde, die abgeschiedene Katalysatormenge und die Schichtdicke über Profilometrie bestimmt.

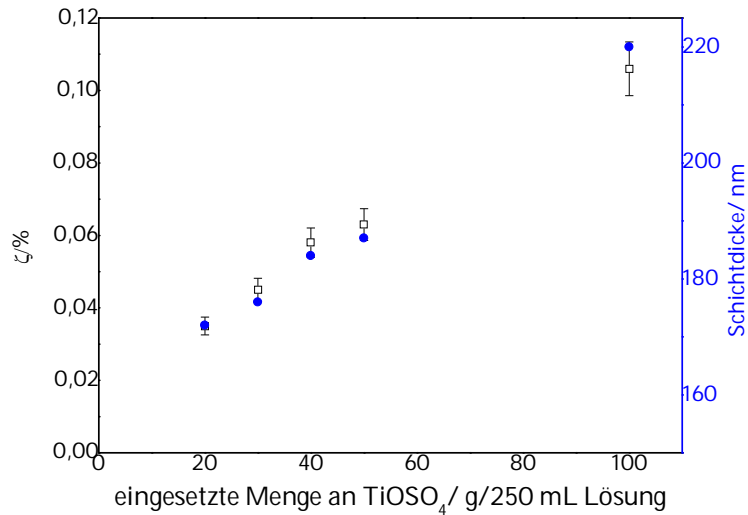


Abbildung 4-36: Zusammenhang zwischen der Photoneneffizienz, der Schichtdicke von TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ Filmen (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: 500 °C, Aufheizrate 7,5 °C/min) und dem Gehalt an TiOSO₄ (MB-Test: 10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt)

Es zeigte sich ein kontinuierlicher Anstieg der Photoneneffizienz mit steigendem TiO₂-Gehalt. Die Schichtdicke der TiO₂-Filme nimmt mit zunehmendem TiO₂-Gehalt in der Beschichtungslösung ebenfalls zu. Ein Grenzwert konnte allerdings aufgrund der zunehmenden Instabilität der Filme bei steigender Schichtdicke nicht ermittelt werden. Die Transparenz der Beschichtung bleibt dabei trotz einer leichten Erhöhung der Schichtdicken erhalten (Abbildung 4-37).

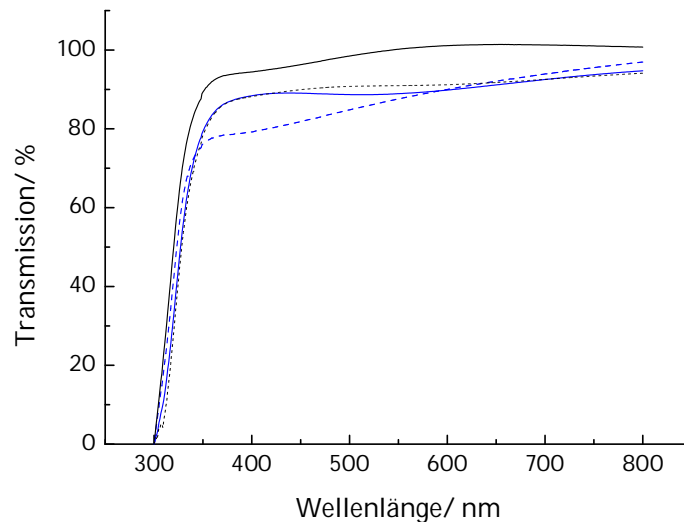


Abbildung 4-37: Transmissionspektren von Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: 500 °C, Aufheizrate 7,5 °C/min) mit unterschiedlichen Ausgangsgehalt an TiOSO₄; (—) 20 g, (---) 40 g; (—) 50 g, (---) 100 g

Filmen, die aus einem Ansatz mit 100 g TiOSO_4 hergestellt werden, sind allerdings rissig und scheinen leicht abzublenken.

Um eine weitere Steigerung der photokatalytisch aktiven TiO_2 -Menge zu erzielen, wurde Filme mit einer Mehrfachbeschichtung hergestellt. Dazu wurden eine Beschichtungslösung aus 100 g TiOSO_4 und Silres MP42E als Binder hergestellt. Zwischen den einzelnen Coating-Schritten wurden die Filme calciniert. Mit zunehmender Anzahl an Beschichtungsschritten wurden die Schichten immer trüber und instabiler. Teilweise konnten die Filme einfach abgewischt werden. Ein Vergleich der Photoneneffizienzen für den Abbau von MB und DCA bei mehrfach beschichteten Filmen ist in Abbildung 4-38 dargestellt.

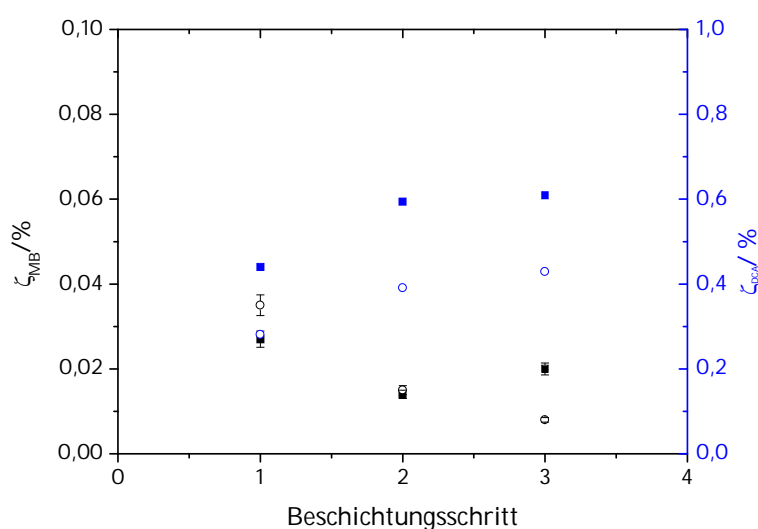


Abbildung 4-38: Vergleich der Photoneneffizienz von mehrfach beschichteten Filmen aus 100 g TiOSO_4 durch den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2) und DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO_3 , pH=3, sauerstoffgesättigt), MB-Abbau: (■) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, (○) TiO_2 , DCA-Abbau: (■) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, (○) TiO_2

Die Ergebnisse des MB-Abbaus ergeben für Filme ohne Si-Binder keinen eindeutigen Trend. Zudem liegen die Aktivitäten auch niedriger als bei Filmen, die mit weniger TiOSO_4 hergestellt wurden. Auffallend ist allerdings, dass bei Filmen mit Si-Binder die photokatalytische Aktivität bei mehrfacher Beschichtung abnimmt.

Beim Abbau von DCA durch die mehrfach beschichteten Filme steigt die Aktivität mit jedem Tauchvorgang an, wobei sich die Aktivität nach dem dritten Tauchvorgang nur noch geringfügig verbessert.

Die Masse und die Schichtdicke der durch Mehrfachtauchung abgeschiedenen Filme erhöht sich nicht linear wie in Tabelle 4-21 dargestellt.

Tabelle 4-21: Übersicht über die Zunahme der abgeschiedenen Katalysatormenge und der Schichtdicke (gemessen über Profilometrie) von Schichten aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$

Beschichtungs- schritt	abgeschiedene Masse/ mg/cm^2	Schichtdicke/ nm
1x	3,0	168
2x	6,7	190
3x	8,9	220

Bei der Ermittlung der Photoneneffizienzen für mehrfach beschichtete Filme zeigte sich, dass die Aktivität der Filme für den Abbau von DCA zunimmt, beim Abbau von MB jedoch sinkt (Abbildung 4-38). Unter Berücksichtigung der Gewichtszunahme und der Schichtdicke kann man auf eine Kompaktierung der Schicht schließen. Dies wird deutlich, wenn man über die Schichtdicke und die Masse die Dichte der Schicht berechnet (Tabelle 4-22). Diese nimmt mit zunehmenden Beschichtungsschritten weiter zu.

Tabelle 4-22: Zunahme der Dichte der TiO_2 -Beschichtung aus TiOSO_4 als Precursor bei Mehrfachbeschichtungen (berechnet mit Werten aus Tabelle 4-21)

Beschichtungsschritt	Dichte/ g/cm^3
1x	3,23
2x	6,60
3x	7,49

Die Dichte von TiO_2 beträgt $4,24 \text{ g}/\text{cm}^3$ [92]. Eine einmalige Beschichtung ist also poröser als einfaches TiO_2 . Bei Mehrfachbeschichtungen sind die Dichten höher als $4,24 \text{ g}/\text{cm}^3$. Die Kompaktierung kann man wie folgt erklären. Bei der ersten Beschichtung entsteht eine poröse Beschichtung mit vielen Zwischenräumen. Diese können beim nächsten Beschichtungsschritt mit weiterer Beschichtungslösung gefüllt werden, aus der wiederum Nanopartikel entstehen. Dieser Prozess setzt sich mit zunehmenden Tauchvorgängen immer weiter fort. Die Beschichtung wird zunehmend dichter. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 4-39 dargestellt.

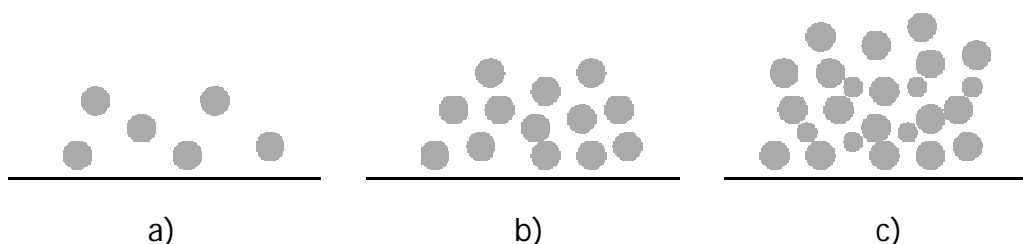


Abbildung 4-39: Schematische Darstellung der Zunahme der Kompaktierung der hergestellten TiO_2 -Filme bei Mehrfachbeschichtungen (a bis c: Beschichtungsschritte), ● TiO_2

Die unterschiedlichen Photoneneffizienzen von DCA und MB (Abbildung 4-38) können nun dadurch erklärt werden, dass das große Farbstoffmolekül nur noch an der Oberfläche der Beschichtung reagieren kann. MB besitzt eine Länge von 16,6 Å und eine Breite von 7,4 Å [93]. DCA ist hingegen viel kleiner. Die Länge dieses Molekül beträgt etwa 5,7 Å und die Breite 3,5 Å [94]. Aus TEM-Aufnahmen kann man auf eine Porengröße von ca. 20 Å im Durchmesser schließen. MB passt zwar theoretisch in die Poren hinein, allerdings ist der Raumbedarf in der Realität etwas größer. Der Farbstoff kann also aufgrund seiner Größe schlechter in die Schicht hinein diffundieren und dort adsorbieren, was für DCA durch seine geringe Größe möglich ist. Die für den MB-Abbau zur Verfügung stehende Oberfläche nimmt also mit zunehmender Mehrfachbeschichtung nicht zu sondern ab.

4.2.8.2 Einfluss des Pluronic F127-Gehaltes

Der Einfluss des Blockcopolymers Pluronic F127 auf die Aktivität wurde ebenfalls näher untersucht. Dabei wurde, wie schon bei der Bestimmung des Einflusses des TiOSO_4 -Gehaltes, die Menge an Pluronic F127 variiert. Die photokatalytische Aktivität wurde über den Abbau von MB ermittelt.

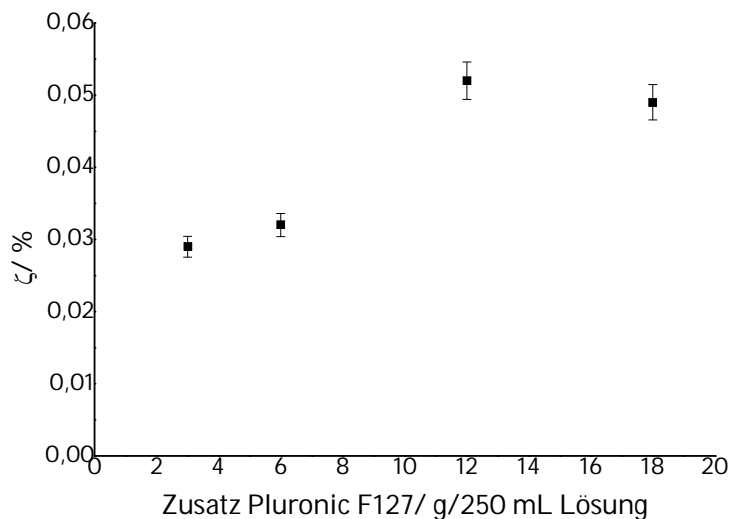


Abbildung 4-40: Einfluss von unterschiedlichen Pluronic-Gehalten von Schichten aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: 500 °C, Aufheizrate 7,5 °C/min) auf die Photoneneffizienz bestimmt über den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt)

Wie man aus Abbildung 4-40 erkennen kann, steigt die Photoneneffizienz mit zunehmendem Pluronic-Gehalt auf einem maximalen Wert von 0,052 % an. Ein möglicher Grund dafür liegt in der Zunahme der Viskosität in der Beschichtungslösung. Dies verändert das Benetzungsverhalten der Lösung beim Beschichtungsvorgang. Der Rückfluss beim Rausziehen des Substrates aus der Beschichtungslösung ist nicht mehr so stark und die Schicht wird somit dicker, was zur Folge hat, dass mehr Katalysator

zurückbleibt und für die Reaktion nutzbar ist. Eine andere Erklärung zur Steigerung der Photoneneffizienz ist eine mögliche Vergrößerung der Porenstruktur. MB könnte somit besser an die Oberfläche gelangen und die Aktivität erhöhen.

4.2.8.3 Einfluss des NH_3 -Gehaltes

Der Einsatz von NH_3 in die Beschichtungslösung soll verschiedene Faktoren beeinflussen. Ein Grund war eine erhoffte Dotierung der Filme durch diesen Zusatz, um so eine Verschiebung der Bandkante ins sichtbare Lichtspektrum zu erreichen. Dieser Strategieansatz war allerdings nicht erfolgreich. Zudem sollte der Einsatz einer Base zu einer besseren Vernetzung der TiO_2 -Partikel führen. Zur Bestimmung des Einflusses von NH_3 auf die photokatalytische Aktivität der Filme, wurden Beschichtungen mit unterschiedlichem Gehalt an NH_3 hergestellt. Dazu wurde die Menge an 10 %iger NH_3 -Lösung variiert. Von den präparierten Schichten wurden die photokatalytische Aktivität über den Abbau von MB, die optische Absorption und der pH-Wert der Beschichtungslösung bestimmt.

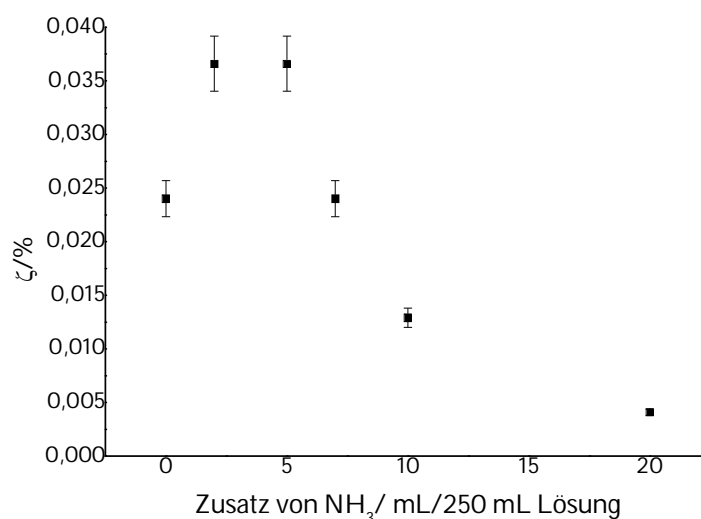


Abbildung 4-41: Einfluss von unterschiedlichen NH_3 -Gehalten bei Schichten aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: 500 °C, Aufheizrate 7,5 °C/min) auf die Photoneneffizienz bestimmt über den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt)

Dabei zeigt sich ein Maximum in der photokatalytischen Aktivität bei einem Zusatz von 2,5 bis 5 mL NH_3 . Bei einem größeren Zusatz von Ammoniak-Lösung sinkt die Aktivität wieder ab.

Der pH-Wert der Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO_4 , 6 g Pluronic F127 und 5 mL 10 %ige NH_3 -Lösung beträgt 0,8 und ist damit sehr sauer. Die hergestellten Schichten bei diesem pH-Wert sind transparent. Dabei ist die Transparenz stark abhängig vom pH-Wert der Beschichtungslösung. Mit zunehmendem Gehalt an NH_3 steigt der pH-Wert an

und die Beschichtungen werden zunehmender milchig. REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Partikel mit zunehmendem pH-Wert anwachsen, so dass sich bei einem pH-Wert von 1,5 keine zusammenhängende Schicht mehr ausbildet.

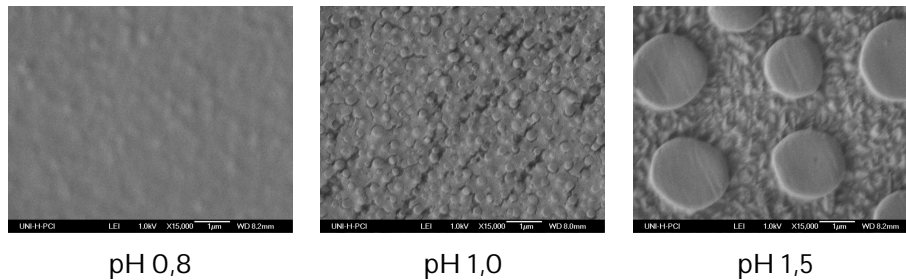


Abbildung 4-42: REM-Aufnahmen von TiO_2 -Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: 500 °C, Aufheizrate 7,5 °C/min), gezogen auf FTO, bei verschiedenen pH-Werten (0,8; 1,0; 1,5)

4.2.8.4 Einfluss von Si-Zusätzen

Si-Zusätze in Beschichtungslösungen dienen in erster Linie zur Stabilisierung der Beschichtungen, zudem erhöht sich die photokatalytische Aktivität. Um diesen Einfluss näher zu überprüfen, wurden Beschichtungen mit unterschiedlichen Gehalten an Silres MP42E hergestellt und diese bei unterschiedlichen Temperaturen calciniert. Insgesamt gesehen werden die Filme mit zunehmender Calcinierungstemperatur trüber, wie man in Abbildung 4-43 erkennen kann.

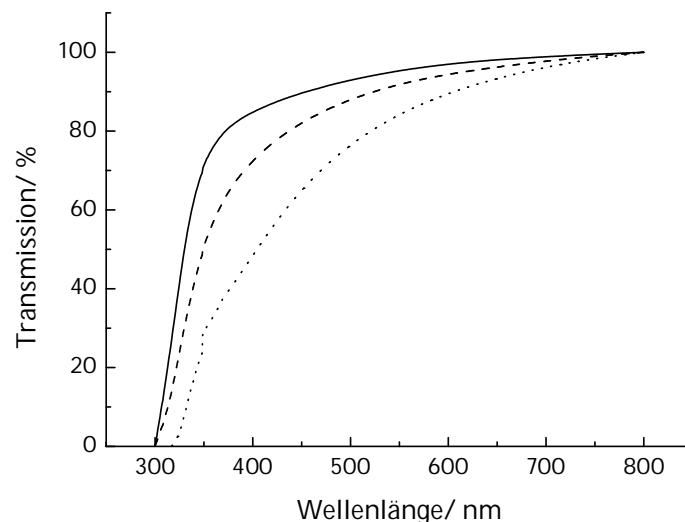


Abbildung 4-43: Transmissionsspektren von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Aufheizrate 7,5 °C/min), bei unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen (—) 300 °C; (---) 400 °C; (....) 500 °C

Zusätzlich wurde die Photoneneffizienz der Filme durch den Abbau von MB bei verschiedenen Si-Gehalten in der Beschichtungslösung bestimmt.

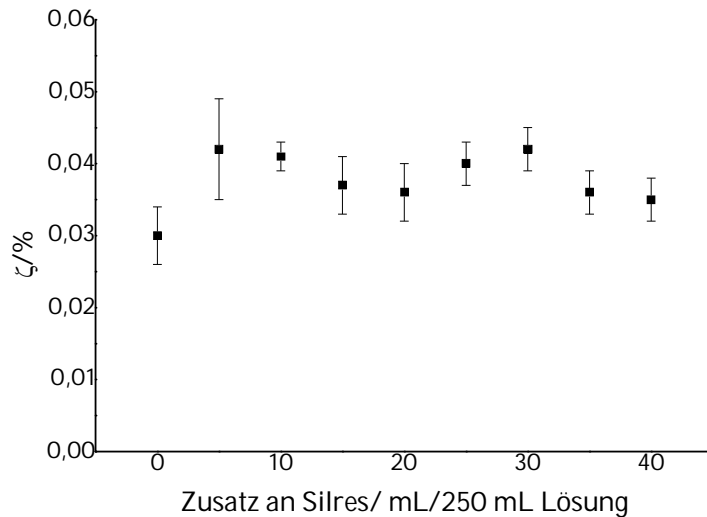


Abbildung 4-44: Abhängigkeit der Photoneneffizienz für den Abbau von MB (10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) vom Gehalt an Silres MP42E bei Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: 500 °C, Aufheizrate 7,5 °C/min)

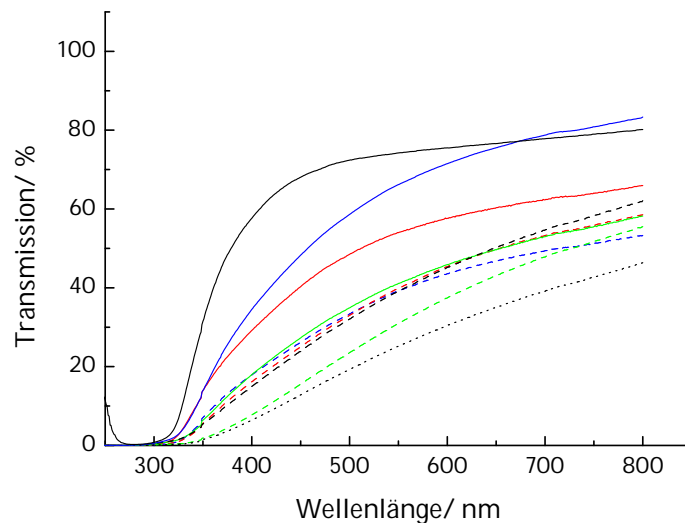


Abbildung 4-45: Transmissionspektren von Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ (Calcinierungszeit: 2 h, Aufheizrate 7,5 °C/min, Calcinationstemperatur: 500 °C) mit unterschiedlichen Gehalt von Silres MP42E; (—) 0 mL, (—) 5 mL, (—) 10 mL, (—) 15 mL, (---) 20 mL, (---) 25 mL, (---) 30 mL, (---) 35 mL, (---) 40 mL

Aus Abbildung 4-45 kann man erkennen, dass mit zunehmendem Gehalt an SiO₂ im Film die Transmission sinkt. Im Vergleich von Filmen ohne Si-Zusatz zeigen Beschichtungen mit einem Binderzusatz eine geringfügig höhere photokatalytische Aktivität. Dabei ist kein eindeutiger Trend in Bezug auf die den Si-Gehalt erkennbar. Die unterschiedlichen Photoneneffizienzen schwanken um einen Wert von 0,04 %. Die Erhöhung der

photokatalytischen Aktivität kann über die Verbesserung der Adsorption der Schadstoffe an der Oberfläche durch den Zusatz von SiO_2 erklärt werden [95,96].

4.2.8.5 Einfluss von Anionen

Wie in Kap. 2.3.3 beschrieben, können verschiedene Anionen die photokatalytischen Abbaureaktionen unterschiedlich stark inhibieren. Aus diesem Grund wurde überprüft, inwieweit verschiedene Anionen in der Beschichtungs-Lösung die Aktivität der daraus präparierten Schichten beeinflussen. Dabei wurde das durch das TiOSO_4 vorhandene Sulfat-Anion durch unterschiedliche Calciumsalze (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ausgefällt. Die Aktivität der Beschichtungen wurde nach der Calcination bzw. nach Waschen mit dest. Wasser über den Abbau von MB bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-46 dargestellt.

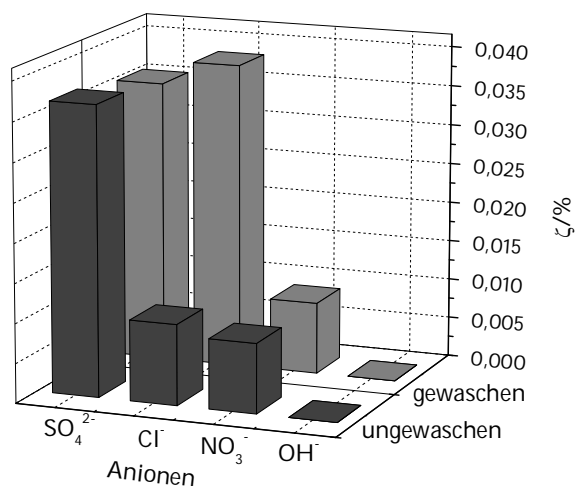


Abbildung 4-46: Einfluss verschiedener Anionen (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , OH^-) auf die Photoneneffizienz des MB-Abbaus (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt)

Beschichtungen, bei denen die Sulfat-Anionen durch OH^- -Ionen ausgetauscht wurden, zeigen keine photokatalytische Aktivität. Der Grund dafür ist, dass kaum noch TiO_2 in der Coating-Lösung vorhanden war. Die Ti^{4+} - Ionen wurden bei der Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hydroxide mit ausgefällt und abfiltriert.

Beim Austausch von SO_4^{2-} gegen NO_3^- Ionen zeigt sich nur eine geringe Aktivität. Die Photoneneffizienz für diese Beschichtungen liegt nur um 0,008 %. Dieses Ergebnis kann nur schwer erklärt werden, da Nitrat-Ionen photokatalytische Aktivitäten normalerweise weniger hemmen als Sulfat-Ionen [97].

Beim Austausch gegen Chlorid-Ionen verringert sich die Photoneneffizienz (0,010 %) im Vergleich zu Schichten, bei denen keine Substitution der Ionen stattgefunden hat (0,037 %). Nach dem Waschen der Filme mit dest. Wasser steigt die Aktivität für Filme

mit Cl⁻ Ionen auf 0,039 % an. Diese ist auf eine Adsorption der Cl⁻-Ionen an der im leicht sauren Medium positiv geladenen TiO₂-Oberfläche zurückzuführen [33]. Reaktionsplätze werden dadurch blockiert. Werden die Chlorid-Ionen durch Waschen entfernt, nimmt die photokatalytische Aktivität zu.

Bei Filmen mit Sulfat-Ionen tritt dieser Effekt nicht auf. Die Photoneneffizienz bleibt konstant.

Da diese Methoden des Anionenaustauschs zu keiner Erhöhung der photokatalytischen Aktivität führten, zudem präparativ sehr zeitaufwendig sind, ist dies nicht eine geeignete Wahl, um die photokatalytische Aktivität zu steigern .

4.2.8.6 Metallimprägnierung

Zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität von TiO₂-Filmen wurden Metallpartikel durch Photodeposition auf die Oberfläche abgeschieden (Kap. 3.4). Wie mikroskopische Aufnahmen (Abbildung 4-47) zeigen, sind die Filme nach der Imprägnierung sehr glatt und eben. Es sind keine größeren Partikel mehr auf der Oberfläche zu erkennen, da diese durch das Eintauchen in die Metallsalzlösung abgewaschen werden.

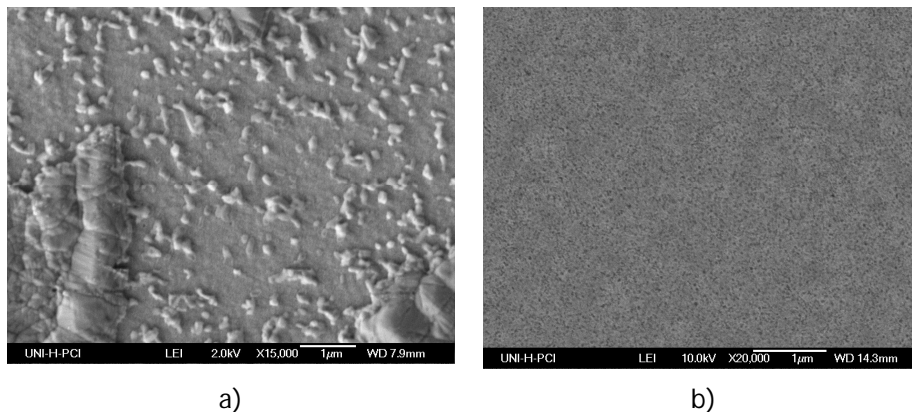


Abbildung 4-47: REM-Aufnahmen von Filmen aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃ a) vor der Abscheidung und b) nach der Abscheidung von Pd- Metallpartikel durch Photodeposition

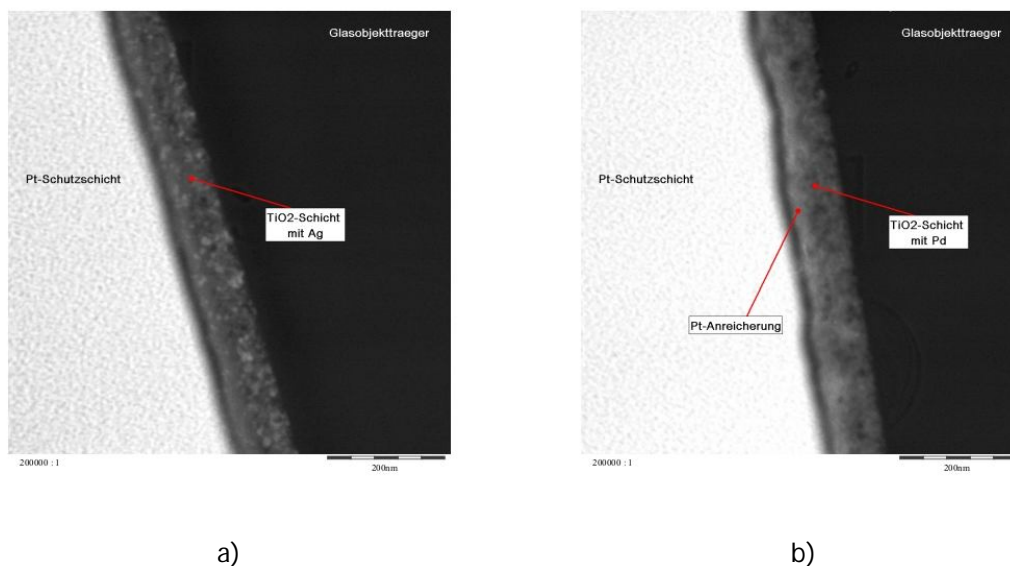


Abbildung 4-48: HAADF-STEM Aufnahmen von Filmquerschnitten a) TiO₂-Schicht mit Ag-Partikeln, b) TiO₂-Schicht mit Pd-Partikeln

Aus den HAADF- Aufnahmen des Querschnittes der TiO₂-Beschichtung (Abbildung 4-48) kann man erkennen, dass bei der Imprägnierung der Oberfläche mit Silber eine homogene Verteilung der Metallnanopartikel entsteht. Die Ag-Nanopartikel sind ca. 4-10 nm groß. Bei Pd-Partikeln findet allerdings eine Anreicherung in der oberen Schicht des Films statt. Die Partikel besitzen eine Größe von 4 - 6 nm.

Die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der imprägnierten Filme erfolgte über den Abbau von MB.

Tabelle 4-23: Photoneneffizienzen des MB-Abbaus (10 mL 15 µM MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt) von Filmen aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃ vor und nach der Imprägnierung mit Metallen

Metall	ζ _{MB} / %
unbehandelter Film	0,032
Ag	0,039
Pt	0,038
Pd	0,040
Au	0,027

Die erhaltenen Photoneneffizienzen zeigen keine signifikante Erhöhung der photokatalytischen Aktivität. Die Werte der Photoneneffizienzen liegen zwischen 0,03 bis 0,04 %. Eine stärkere Bestrahlung (3 mW/cm²) bei der Photodeposition und eine längere Bestrahlung (1 h) führten zu keiner Erhöhung der photokatalytischen Aktivität.

Der Grund dafür könnte in den Größenverhältnissen der Metall-Partikel zu den TiO₂-Partikeln zu finden sein. Bisherige Untersuchungen [98] zeigten, dass sich die Aktivität dann verbessert, wenn sehr kleine Metallpartikel direkt auf den TiO₂-Partikeln abgeschieden werden (Abbildung 4-49a). Dies ist allerdings bei den hergestellten Proben

nicht der Fall. Vergleicht man die Größe der Metallpartikel (4-10 nm) mit denen des TiO₂ (5-10 nm), so stellt man fest, dass sie in etwa gleich groß sind (Abbildung 4-49b). Zudem wird aus den TEM-Aufnahmen nicht klar, ob diese Partikel überhaupt miteinander in Kontakt stehen, was für eine Übertragung der Elektronen und somit eine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität notwendig ist.

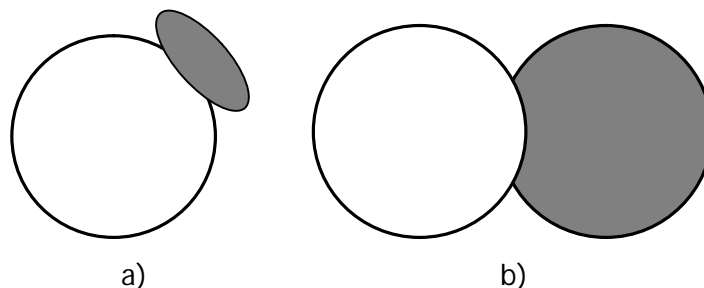


Abbildung 4-49: a) Gewünschte Abscheidung von kleinen Metallpartikel auf TiO₂-Partikeln, b) Größenverhältnis der abgeschiedenen Metall auf TiO₂-Partikeln aus TiOSO₄/Pluronic F127/NH₃ (○ TiO₂, ● Metall)

4.2.9 *Präparation und Ökonomie der hergestellten Schichten aus TiOSO₄*

Wichtige Aspekte bei der Präparation der photokatalytischen TiO₂- Schichten waren neben ihrer Aktivität auch eine kostengünstige Präparation und eine geeignete Stabilität im wässrigen Medium.

Der Preis der für einen Liter Beschichtungslösung liegt bei 10,60 €. Die Kosten für Beschichtungen, die HIDALGO et al. [15] entwickelten, liegen zwischen 5,76 und 19,17 €, pro Liter Lösung abhängig vom eingesetzten TiO₂-Gehalt. Allerdings konnten weder die Herstellung der Schichtung, noch die Messung der Aktivitäten in dieser Arbeit reproduziert werden. Coating-Lösungen die nach WARK et al. [99] hergestellt wurden, kosteten 181,78 €/L, bei Lösungen aus TIP als Precursor [100] lag der Preis bei 104,78 €/L (die Kostenberechnungen sind im Anhang zu finden). Der kostengünstige Preis der entwickelten Beschichtungslösung beruht zum einen auf dem geringen Preis des TiOSO₄ als Precursor und zum anderen wird als Lösungsmittel Wasser verwendet, was wesentlich günstiger ist als Ethanol.

Zudem ist die Präparation sehr energiesparend, da die Beschichtungslösung nur bei Raumtemperatur gerührt wird. Im Vergleich zu anderen Präparationsmethoden wird die Coating-Lösung weder erhitzt [15] noch muss sie stark gekühlt [101] werden. So fallen keine großen Energiekosten an. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Beschichtungen direkt aus der Lösung entstehen. Es müssen keine vorhergehenden Fällungs- und Resuspensionsschritte durchgeführt werden.

Die Calcinationsprozedur (Kap. 4.2.4) wurde ebenfalls nach ökonomischen Gesichtspunkten entwickelt. Das Optimum in der Calcinationstemperatur lag dabei bei 500 °C. Bei kleineren Calcinationstemperaturen ist die photokatalytische Aktivität zu gering (400 °C: 0,008 %), höhere Temperaturen zeigen keine Steigerung der photokatalytischen Aktivität. Die optimale Haltezeit der Temperatur lag dabei bei zwei Stunden. Eine kürzere Calcinierungszeit verringert die Aktivität, bei einer längeren Calcinationsdauer ergibt sich allerdings keine zusätzliche Steigerung in der Photoneneffizienz und würde höhere Energiekosten zur Folge haben. Bei einer Vortrocknung für eine Stunde bei 100 °C kann die Calcinierungstemperatur sogar auf eine Stunde reduziert werden.

Ein Vergleich bzw. Einordnung der entwickelten Calcination mit in der Literatur [24-26, 102] beschriebenen ist sehr schwer, da es eine unüberschaubare Anzahl an verschiedenen Methoden mit unterschiedlichen Temperaturen, Haltezeiten, Vortrocknungen und Heizraten gibt.

Wie Kap. 4.2.2 zeigt, ist die Filmpräparation sehr reproduzierbar und die hergestellten Filme in sich homogen. Im Mittel ergibt sich eine Photoneneffizienz von $0,040 \pm 0,004$ %. Es werden durchschnittlich $3,2 \pm 0,3$ mg TiO_2 abgeschieden.

Um die photokatalytische Aktivität zu steigern, wurde zum einem der Einfluss der einzelnen Komponenten der Beschichtungslösungen näher untersucht (Kap. 4.2.8). Eine Metallimprägnierung der TiO_2 -Schichten konnte die photokatalytische Aktivität nicht steigern (Kap. 4.2.8.6).

Als einfachste Art und Weise die photokatalytische Aktivität zu steigern erwies sich die Steigerung der Katalysatormasse entweder durch mehr eingesetztes TiOSO_4 oder durch Mehrfachbeschichtung. Da Mehrfachbeschichtungen bei einigen Schadstoffen Probleme hervorrufen können, ist es am einfachsten, den TiO_2 -Gehalt in der Beschichtungslösung zu erhöhen. Das Optimum lag dabei bei 40 - 50 g TiOSO_4 in 250 mL der Beschichtungslösung. Ein höherer Gehalt führt zu instabilen Schichten. Das Maximum im Gehalt an NH_3 lag bei 5 mL in 250 mL der Lösung. Beim Zusatz von Pluronic F127 lag das Optimum bei etwa 12 g in 250 mL.

Der Zusatz eines Binders erhöht zum einen die Stabilität der Schichten, zum anderen wird die Photoneneffizienz dadurch erhöht, wobei schon ein geringer Zusatz ausreicht.

Der Austausch von Anionen in der Beschichtungslösung ist ebenfalls keine geeignete Methode, um die photokatalytische Aktivität zu erhöhen.

Es konnte gezeigt werden, dass aus dem Precursor TiOSO_4 kostengünstig photokatalytisch aktive Beschichtungen hergestellt werden konnten. Neben den geringen Kosten für die Edukte zeichnet sich die Präparation auch durch niedrigen Energieverbrauch bei der Herstellung der Beschichtungslösung und dem

Calcinationsprozess aus. Die Haltbarkeit der TiO₂-Beschichtungen ohne den Zusatz eines Binders ist für einen technischen Langzeiteinsatz noch nicht ausreichend. Sie wird jedoch deutlich durch den Einsatz eines Si-Binders verbessert.

Insgesamt gesehen kann werden die besten Ergebnisse zur Steigerung der Photoneneffizienzen erzielt durch die Erhöhung der Katalysatormasse erzielt. Dies kann im einfachsten Fall erreicht werden, indem man den Anteil des Precursors in der Beschichtungslösung erhöht. Mehrfachbeschichtungen sind aus dem Grund der Kompaktierung nur bedingt geeignet. Dabei kommt es darauf an, welcher Schadstoff durch die entwickelte Beschichtung zersetzt werden sollte.

4.3 Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau des Farbstoffs Methyleneblau

4.3.1 Entfärbung von MB als Farbstofftinte

Zunächst wurde ein System untersucht, in dem keine Limitierung durch Diffusion zu erwarten ist, da bei dieser Reaktion der Farbstoff direkt auf die Oberfläche aufgetragen wird. Die Entfärbung des Farbstoffes beruht dabei auf der Reduktion von MB zur farblosen Leuko-Form (LMB) in Anwesenheit eines SED (Kap. 2.4.2) [56, 57]



Für die Untersuchung der reduktiven Entfärbung von Methyleneblau wurde eine Farbstofftinte wie in Kap. 3.5.1 beschrieben hergestellt und durch Spin-coating auf den Film aufgebracht. Die Lichtabsorption wurde dabei alle 10 Sekunden im Wellenlängenbereich von 400 – 800 nm vermessen. Die Spektren sind in Abbildung 4-50 dargestellt.

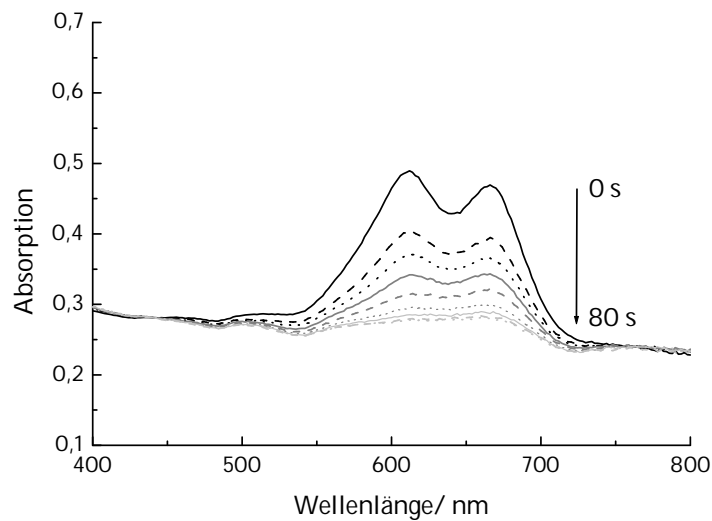


Abbildung 4-50: Photokatalytische Entfärbung von MB-Farbstofftinte durch Filme aus $TiOSO_4$ unter UV Bestrahlung ($4,5 \text{ mW/cm}^2$, Bestrahlungszeitraum: 80 s)

Die Entfärbung ist aufgrund der Reoxidation von MB an Luft von seiner Leuco-Form zum farbigen Farbstoff reversibel. Dies erschwerte die Messung bei geringen Lichtintensitäten (1 und $1,5 \text{ mW/cm}^2$), da der Farbstoff in der kurzen Bestrahlungszeit zu wenig entfärbt und dies durch die schnelle Reoxidation überdeckt wurde. Aus diesem Grund wurde die

Bestrahlungszeit zwischen zwei Absorptionsmessungen für die kleineren Lichtintensitäten auf 20 Sekunden verlängert (Abbildung 4-51).

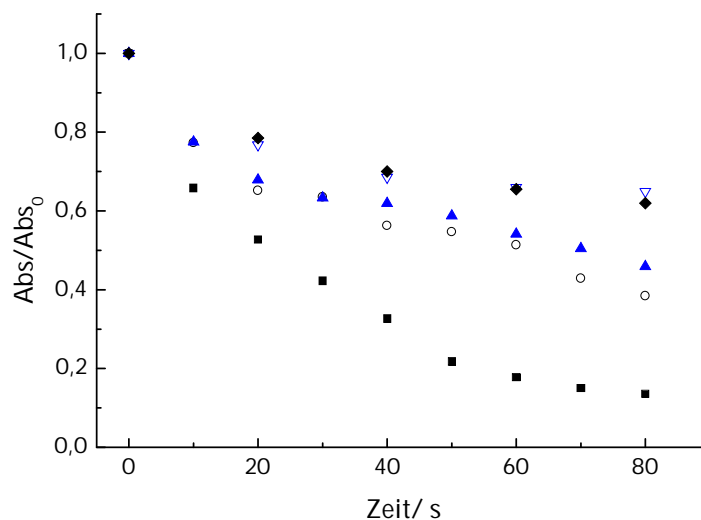


Abbildung 4-51: Entfärbungskinetik von MB durch einen Film aus TiOSO_4 bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessen bei einer Wellenlänge von 666 nm; (■) 4,5 mW/cm², (○) 3,5 mW/cm², (▲) 2,5 mW/cm², (▽) 1,5 mW/cm², (◆) 1 mW/cm²

Für die einzelnen Lichtintensitäten ergeben sich folgende Photoneneffizienzen (Tabelle 4-24):

Tabelle 4-24: Abbauraten und Photoneneffizienzen der Entfärbung von MB-Tinte bei Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei verschiedenen Lichtintensitäten (Fläche: 2,5 x 2,5 cm²)

Lichtintensität		$R_0/$	$\zeta/$
mW/cm ²	$\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$	$\mu\text{mol}/\text{min}$	%
4,5	0,81	0,024	0,49
3,5	0,63	0,018	0,47
2,5	0,45	0,012	0,44
1,5	0,27	0,005	0,33
1,0	0,18	0,003	0,27

Die Konzentrationen wurden aus den maximalen Absorptionen berechnet unter der Annahme, dass die Schichtdicke des aufgetragenen Tintenfilms 1 μm beträgt. Der Extinktionskoeffizient für MB ist $\varepsilon=74014 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [52] bei einer Wellenlänge vom 660 nm.

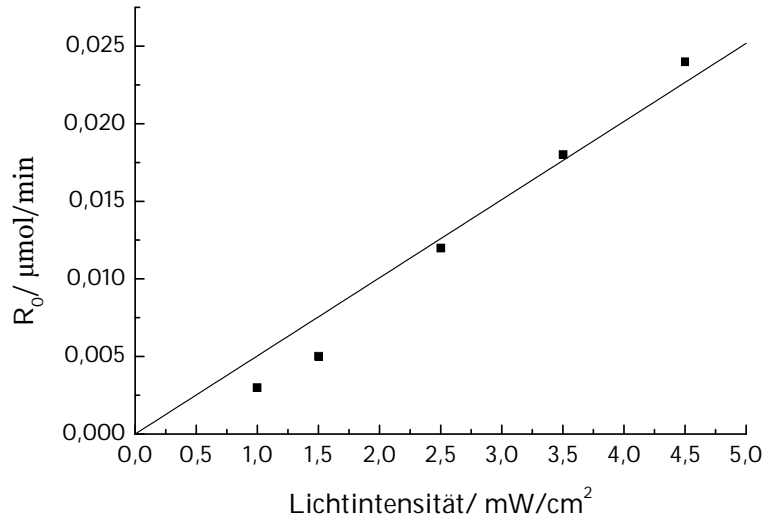


Abbildung 4-52: Abhängigkeit der Abbaurrate von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, bestimmt durch den Abbau von MB als Farbstofftinte (Fläche: 2,5 x 2,5 cm²)

Aus Abbildung 4-52 zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der Abbaurrate, die nach 1. Ordnung bestimmt wurden, von der Lichtintensität. Die Photoneneffizienz, die aus dem Quotienten von Abbaurrate und Lichtintensität, der Steigung der Geraden in Abbildung 4-52, bestimmt wird, beträgt $0,45 \pm 0,03$ %.

Die Photoneneffizienzen für Lichtintensitäten zwischen 4,5 und 2,5 mW/cm² sind annähernd gleich, bei kleineren Lichtintensitäten verringern sich diese etwas. Der Grund dafür liegt in der schnellen Rückreaktion des LMB, welches zur erneuten Färbung führt. Bei geringen Lichtintensitäten wird der Farbstoff nur gering entfärbt. Es findet somit schon eine merkliche Rückreaktion während der Messung statt, so dass sich die Aktivität bei kleinen Lichtintensitäten verringert.

Über die Entfärbung von MB als Farbstofftinte an Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ können Photoneneffizienzen bis zu 0,45 % erzielt werden.

4.3.2 Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau von MB

Methylenblau ist einer der meist verwendeten Farbstoffe zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität. Dies liegt zum einen an der sehr einfachen Messmethodik zum anderen an dem geringen apparatetechnischen Aufwand. Aus diesen Gründen wurde der Abbau von MB als ein Standardmessverfahren für selbstreinigende Oberflächen in nationalen (DIN [65], JIS [66]) und internationalen (ISO) Standardisierungskomitees vorgeschlagen und 2007 auf nationaler Ebene als Standard-Test eingeführt.

Der Farbstoff wird dabei zunächst im Dunkeln an der Oberfläche adsorbiert und anschließend mit UV(A)-Licht bestrahlt. Die Reaktionslösung ist dabei ungerührt und wird nur durch die Probenentnahme und –zugabe durchmischt (Kap. 2.4.2 und 3.5.1).

Während der Ermittlung der photokatalytischen Aktivität von Standardkatalysatoren und der Entwicklung der photokatalytischen Schichten aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, traten jedoch einige Unregelmäßigkeiten beim Abbau von MB auf. Bei photokatalytisch sehr aktiven Schichten, hergestellt aus Pulverkatalysatoren, werden immer maximale Photoneneffizienzen von etwa 0,082±0,005 % bei einer Farbstoffkonzentration von 15 µM MB und einer Lichtintensität von 1 mW/cm² ermittelt. Diese Limitierung in der Photoneneffizienz kann beim Einsatz einer höheren Farbstoffkonzentration (50 µM MB) bei gleichbleibender Lichtintensität verändert werden (Tabelle 4-25). Dabei wird ein maximaler Wert von 0,263±0,003 % für die Photoneneffizienz bestimmt.

Tabelle 4-25: Photoneneffizienzen von aus Standardpulverkatalysatoren hergestellten Schichten (3,3 mg/cm²) auf Glas, bestimmt über den Abbau von MB mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (15 µM und 50µM MB, 1 mW/cm², unbewegt, Fläche: 12,56 cm²)

Katalysator	ζ _{15 µM} / %	ζ _{50 µM} / %
P25	0,075	0,260
PC50	0,085	0,266
PC500	0,081	n.m.*
S150	0,090	0,154
UV100	0,079	0,151

*n.m. = nicht messbar wegen instabiler Schicht

PC 500 ist mit diesem Versuchsaufbau nicht messbar, da die aus diesem Material hergestellten Schichten zu instabil sind und sich vom Glassubstrat ablösen. Wie die in Tabelle 4-25 zusammengestellten Werte zeigen, sind die mit einer 15 µM MB-Lösung ermittelten Aktivitäten annähernd gleich und liegen in einem Bereich zwischen 0,075 und 0,090 %. Die Aktivitäten liegen dabei deutlich unter 0,45 %, die bei der Entfärbung der Farbstofftinte gemessen wurden. Bei einer Verdreifachung der Farbstoffkonzentration verdoppeln sich die Aktivitäten von S150 und UV100. Die Aktivitäten für P25 und UV100 verdreifachen sich dagegen. Der Abbau von MB an sehr aktiven Katalysatoren scheint demnach limitiert zu sein. Dies kann z.B. in der Adsorption der Farbstoffe oder der Diffusion des Farbstoffes zur Katalysatoroberfläche begründet sein.

4.3.3 Adsorption von MB an Standardkatalysatoren

Das Adsorptionsverhalten von MB an fünf verschiedenen Standardkatalysatoren und einem photokatalytisch inaktiven Rutil wurde mit dem Ziel untersucht, ob es eine Korrelation zwischen der photokatalytischen Aktivität und dem Adsorptionsverhalten der Photokatalysatoren gibt. Dazu wurden fünf verschiedene Standardphotokatalysatoren (P25, UV100, PC50, PC500, S150) und ein photokatalytisch inaktives TiO₂ (Rutil 34 nm) untersucht. Es wurden 10 g/L Katalysator in Lösungen mit unterschiedlichen MB-Konzentrationen (von 1 µM bis 40 µM) gegeben. Dabei wurde die Suspension im Rüttler durchgehend bei RT geschüttelt. Die Extinktion der MB-Lösung wurde vor und nach der Adsorptionszeit von 24 h im Dunkeln ermittelt. Dafür wurde der Katalysator durch Zentrifugation (15 min, 1000 rpm) abgetrennt und die überstehende Lösung vermessen.

In Abbildung 4-53 ist die Adsorptionsisotherme von Rutil 34nm abgebildet. Die Farbstoffbeladung auf dem Rutil steigt zunächst an und geht gegen einen Grenzwert. Dies ist das Verhalten einer Langmuir-Isotherme [103]. Abbildung 4-54 stellt die Adsorptionsisothermen von Methylenblau auf P25, UV100, PC50, PC500 und S150 dar. Man kann erkennen, dass Rutil von allen TiO₂-Pulvern die größte maximale Farbstoffbeladung besitzt. Von den aktiven Katalysatoren sind dies P25 und UV100, gefolgt von PC50 und S150.

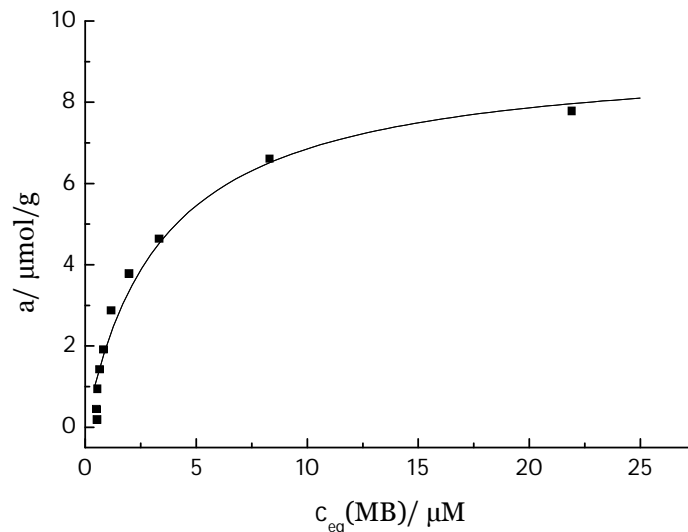


Abbildung 4-53: Adsorptionsisotherme von MB an Rutil 34 nm (10 g/L, 24 h Adsorption, RT, pH 6,5); Isotherme kalkuliert mit Werten aus Tabelle 4-26

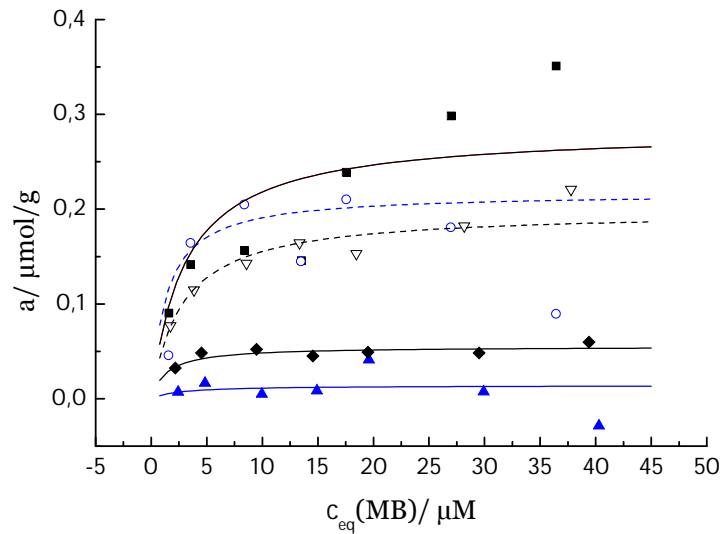


Abbildung 4-54: Adsorptionsisothermen von MB an verschiedene Pulverkatalysatoren (10 g/L, 24 h Adsorption, RT, pH 6,5), Isothermen kalkuliert mit Werten aus Tabelle 4-26; (—■—) P25, (---○---) UV100, (---▲---) PC50, (---▽---) PC500, (—◆—) S150

Zur Auswertung der Adsorptionsisothermen (Abbildung 4-54 und Abbildung 4-53) der Standardkatalysatoren P25, UV100, PC50, PC500, S150 und Rutil 34 nm wurde angenommen, dass diese durch eine Langmuir-Isotherme beschrieben werden können.

Zur Bestimmung der Adsorptionskonstanten wird die LANGMUIR Isotherme (Gl. 4-3) [103]

$$a = a_{\max} \cdot \frac{K \cdot c_{eq}}{1 + c_{eq} \cdot K} \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (\text{Gl. 4-4})$$

a , a_{\max} = adsorbierte Farbstoffkonzentration ($\mu\text{mol/g}$), c_{eq} = Gleichgewichtskonzentration (μM), K = Adsorptionskonstante ($\text{L}/\mu\text{mol}$)

mit

$$a = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

V = Volumen (L), m = Masse (g), c_0 = Anfangskonzentration (μM)

in linearisierter Form

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\max}} + \frac{1}{K \cdot a_{\max}} \cdot \frac{1}{c_{eq}} \quad (\text{Gl. 4-6})$$

aufgetragen. Die Adsorptionskoeffizienten ergeben sich aus dem Kehrwert der Steigung der Geraden $1/a = f(1/c_{eq})$. Der Kehrwert des Achsenabschnitts ist dabei die maximal adsorbierbare Farbstoffmenge pro Masseneinheit des Adsorptionsmittels (maximale Beladung a_{\max}). Die Adsorptionskonstante K wird aus dem Kehrwert der Steigung dividiert durch a_{\max} erhalten. Die lineare Auswertung ist in Abbildung 4-55 dargestellt.

Die Adsorptionskoeffizienten und die maximalen adsorbierbaren Farbstoffmengen der Pulverkatalysatoren sind in Tabelle 4-26 zusammengefasst.

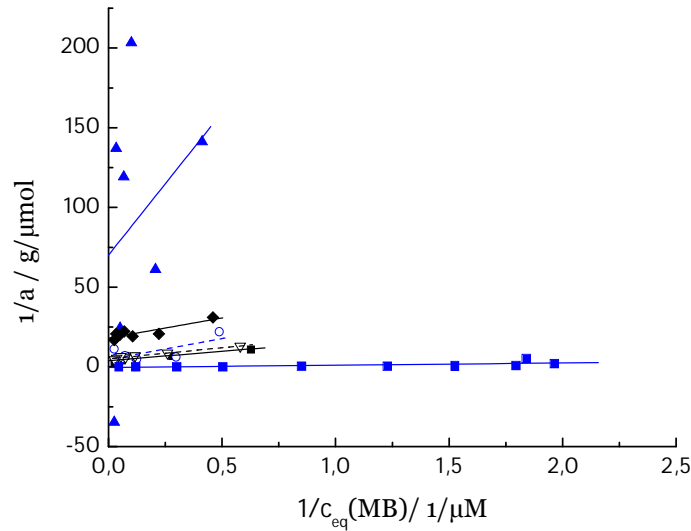


Abbildung 4-55: Lineare Auswertung der Abbildung 4-53 und Abbildung 4-54 zur Bestimmung der Adsorptionskoeffizienten K und der maximalen Farbstoffbeladung a_{max} ; (—■—) P25, (--○--) UV100, (—▲—) PC50, (--▽--) PC500, (—◆—) S150, (—■—) Rutil34 nm

Tabelle 4-26: Aus Abbildung 4-55 bestimmte LANGMUIR Adsorptionskoeffizienten und maximale adsorbierte Farbstoffbeladung (10 g/L, 24 h Adsorption, RT, pH 6,5)

	$a_{\text{max}} / \mu\text{mol/g}$	$K / 1/\mu\text{M}$	R^2
P25	0,255	0,334	0,906
UV100	0,217	0,174	0,736
S150	0,055	0,719	0,884
PC50	0,014	0,399	0,309
PC500	0,198	0,363	0,985
Rutil 34 nm	9,221	0,246	0,966

Die Korrelationskoeffizienten zeigen, dass das Modell der LANGMUIR Isotherme für PC500 und P25 gut passt. Bei UV100 und S150 zeigt eine weniger gute Übereinstimmung mit dem Modell. Bei PC50 ist durch die sehr geringe Adsorption der relative Fehler höher als bei den anderen Katalysatoren. Bei den sehr kleinen Messwerten fallen Schwankungen stärker ins Gewicht.

Es zeigt sich, dass Rutil 34 nm mit $2,9 \mu\text{mol/g}$ die größte maximal adsorbierte Farbstoffkonzentration von MB besitzt, danach folgen P25, UV100 und PC500. PC50 zeigt mit Abstand die geringste Farbstoffadsorption. S150 besitzt mit $0,719 1/\mu\text{M}$ einen größeren Koeffizienten, UV100 mit $0,174 1/\mu\text{M}$ den kleinsten. PC500 und P25 haben mit $0,363$ und $0,334 1/\mu\text{M}$ annähernd die gleiche Adsorptionskonstante.

In der Literatur finden sich Adsorptionskoeffizienten für das System MB/TiO₂ in Lösung, die bei 0,036 l/μM und einer maximalen Beladung von 16 μmol/g liegen [83].

Für die Adsorption von MB an kommerziell erhältlicher Aktivkohle (Merck PAC) fanden KARACA et al. [104] eine maximale Beladung von 457 μmol/g und einen Adsorptionskoeffizienten von 0,355 l/μM, der in der selben Größenordnung liegt, wie die in dieser Arbeit ermittelten.

Ein Vergleich zwischen den physikalischen Eigenschaften, wie BET, Kristallgröße und Porenvolumen (Tabelle 4-1) und der Farbstoffadsorption soll die Frage klären, inwieweit diese Faktoren die Adsorption beeinflussen.

MESSINA et al. [21] beschreiben einen Zusammenhang zwischen der Porengröße mesoporöser TiO₂-Materialien und der Adsorption der Farbstoffe MB und RhodaminB (RhB), die unterschiedliche Molekülgrößen besitzen. Es zeigte sich, dass das kleinere Molekül MB eine größere Adsorption aufwies als RhB, da MB zum Teil in die Poren diffundieren konnte.

Einen wesentlich größeren Einfluss auf die Adsorption von MB hat dagegen die Oberflächenladung der Katalysatoren. FETTERLOF et al. [83] beschreiben, dass elektrostatische Wechselwirkungen die Adsorption von MB beeinflussen. Entscheidend dabei ist der amphotere Charakter der Hydroxyl-Gruppen auf der TiO₂-Oberfläche [105].



Dabei ist die Adsorption von MB an einer negativ geladenen Oberfläche stärker als bei einer positiv geladenen Oberfläche [106], da es sich bei MB um ein kationischen Farbstoff handelt.

In Abbildung 4-56 sind die Beladung und die Adsorptionskonstante als Funktion der BET-Oberflächen der Photokatalysatoren dargestellt, Abbildung 4-57 zeigt die Abhängigkeit von der Kristallgröße und Abbildung 4-58 die Abhängigkeit vom Porenvolumen. In Tabelle 4-27 sind die Korrelationskoeffizienten einer linearen Auswertung der Zusammenhänge wiedergegeben. Ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Koeffizienten K und a_{max} der LANGMUIR-Isotherme und den drei genannten Faktoren ist nicht erkennbar. Anscheinend hat die Oberflächenladung des TiO₂ einen größeren Einfluss auf die MB-Adsorption als die BET-Oberfläche, die Krsitallgröße oder das Porenvolumen.

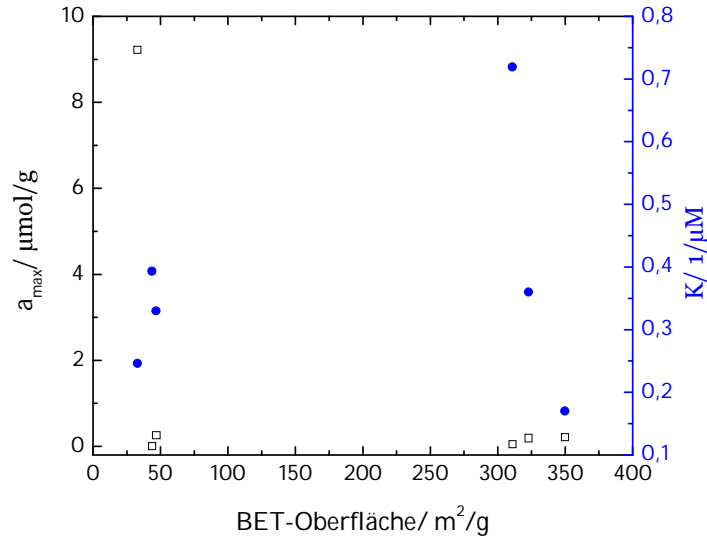


Abbildung 4-56: Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche, maximaler adsorbierter Farbstoffkonzentration und Adsorptionskoeffizienten; (□) a_{max}, (●) K

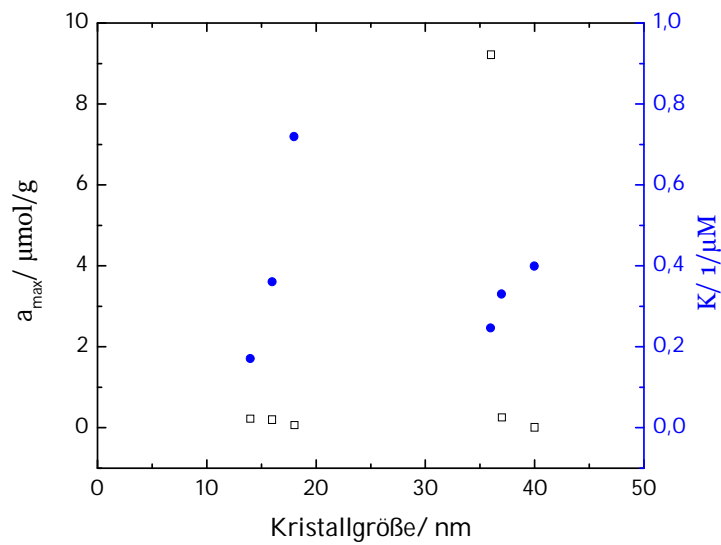


Abbildung 4-57: Zusammenhang zwischen Kristallgröße, maximaler adsorbierter Farbstoffbeladung und Adsorptionskoeffizienten; (□) a_{max}, (●) K

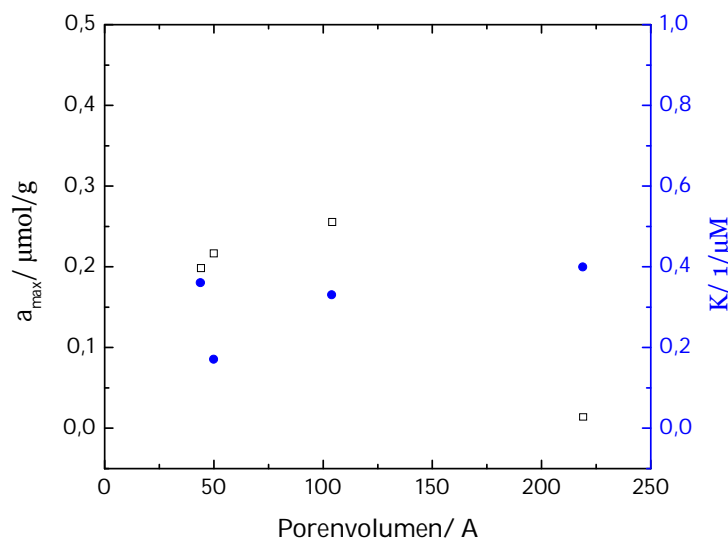


Abbildung 4-58: Zusammenhang zwischen Porenvolumen, maximaler adsorbierter Farbstoffbeladung und Adsorptionskoeffizienten; (□) a_{max} , (●) K

Tabelle 4-27: Bestimmtheitsmaße der linearen Korrelationen der maximalen Farbstoffbeladung und des Adsorptionskoeffizienten von MB von den physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren

	R^2_{BET}	$R^2_{\text{Kristallgröße}}$	$R^2_{\text{Porenvolumen}}$
a	0,162	0,242	0,848
K	0,060	0,0198	0,604

Der Zusammenhang von Farbstoffadsorption und photokatalytischer Aktivität ist in Abbildung 4-59 dargestellt. Dabei sollte überprüft werden, ob die Photoneneffizienz mit stärkerer Adsorption von MB zunimmt bzw. von der maximalen adsorbierten Farbstoffkonzentration abhängt. Es zeigt sich, dass es zumindest keine lineare Abhängigkeit der Photoneneffizienz von der Adsorption, d.h. dass die Aktivität nicht durch einen linearen Anstieg in der Farbstoffbeladung beeinflusst wird. Zum gleichen Ergebnis kommen auch KAPINUS et al. [107] für die Reduktion von MnO_4^- . Für andere Schadstoffmoleküle wurden jedoch Zusammenhänge zwischen Adsorption und photokatalytischer Aktivität gefunden. HUFSCHMIDT et al. [108] fanden eine Abhängigkeit der Photoneneffizienz und dem Abbau von polaren Schadstoffen wie DCA und EDTA. Demnach wird der photokatalytische Abbau durch eine erhöhte Adsorption der Moleküle an Katalysatoren mit hoher Oberfläche begünstigt. Bei weniger polaren Molekülen wie 4-Chlorphenol spielt die Adsorption eine geringere Rolle.

Die erhaltenen Werte lassen also keinen Zusammenhang zwischen photokatalytischer Aktivität und Adsorption erkennen.

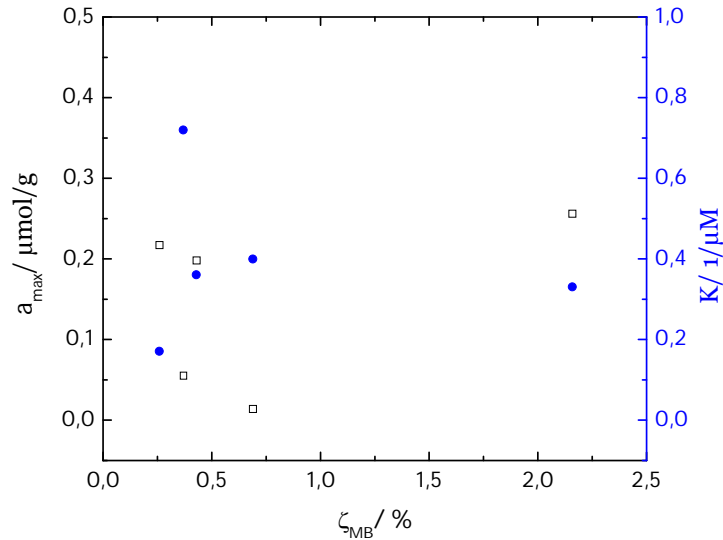


Abbildung 4-59: Abhängigkeit der Photoneneffizienz von Katalysatorsuspensionen (Tabelle 4-3) bestimmt über den Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) von der maximalen adsorbierten Farbstoffbeladung und dem Adsorptionskoeffizienten

4.3.4 Diffusion von MB

Der Diffusionskoeffizient von MB in Wasser beträgt $D_{\text{MB-W}}=5,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [109], die Diffusionsschichtdicke ist etwa 250 μm (Kap. 4.3.7.2). Die verwendete MB-Konzentration lag bei 15 μM . Nach dem 1. FICKSchen Gesetz (Gl. 4-9)

$$\frac{dn}{A \cdot dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \approx -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (\text{Gl. 4-9})$$

A =Fläche (m^2), D =Diffusionskoeffizient (m^2/s), Δx = Diffusionsschichtdicke (m), Δc = Konzentration (μM)

ergibt sich eine Diffusionsrate von $8,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Die eingestrahelte Lichtintensität beträgt normalerweise 1 mW/cm^2 , dies entspricht $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ bei einer Wellenlänge von 350 nm. Daraus ergibt sich eine maximal erreichbare Photoneneffizienz (Gl. 4-10) von:

$$\zeta_{max} = \frac{dn}{A \cdot dt} \cdot \frac{1}{I} = 0,075 \% \quad (\text{Gl. 4-10})$$

Tritt also der Fall ein, dass eine Diffusionsrate kleiner ist als die durch den photokatalytischen Abbau bestimmte Abbaurrate, gelingt es nicht reale

Photoneneffizienzen zu bestimmen. Die Diffusionsrate kann man über die Erhöhung der Farbstoffkonzentration (Δc) oder die Verkleinerung der Diffusionsschicht (Δx) durch Vergrößerung der Strömung erreichen (Kap. 4.3.7.2). Die Abbaurrate kann man dagegen durch eine Verringerung der Lichtintensität erniedrigen.

Der errechnete Wert für ζ_{\max} (Gl. 4-10) stimmt gut mit den bestimmten Photoneneffizienzen für fixierte Standardpulverkatalysatoren aus Tabelle 4-25 überein. Dort liegen die Aktivitäten zwischen 0,075 und 0,090 %. Dies bedeutet, dass die bestimmten Effizienzen schon beim maximal erreichbaren Messwert liegen, die wahre Aktivität aber durchaus höher sein kann. Dies kann aber aufgrund von Diffusionslimitierungen nicht gemessen werden. Tabelle 4-24 zeigt hingegen, dass beim Ausschluss von Transportvorgängen, d.h. der Farbstoff wird direkt auf die Filmoberfläche aufgetragen, höhere Photoneneffizienzen bestimmt werden können.

Aus diesen Gründen wurden zum einen Messungen zur Abhängigkeit des Farbstoffabbaus von der Lichtintensität und der Farbstoffkonzentration vorgenommen. Zum anderen wurde der Farbstoffabbau auf verschiedene Arten durchgeführt. Dazu wurde der Unterschied im ungerührten und gerührten Aufbau bestimmt und verglichen.

4.3.5 *Abbau von MB in ruhender Lösung*

Für eine genaue Untersuchung, ob der MB-Abbau an TiO_2 -Filmen die aus TiOSO_4 (Kap. 3.3) hergestellt wurden, diffusionslimitiert ist, wurden systematische Messreihen durchgeführt. Dazu wurde die Konzentration an MB zwischen 10 bis 50 μM , die Lichtintensitäten zwischen 0,02 und 1,0 mW/cm^2 variiert.

Abbildung 4-60 zeigt die lineare Abhängigkeit zwischen $\ln(c/c_0)$ und t bei $c(\text{MB})=10 \mu\text{M}$ und verschiedenen Bestrahlungsintensitäten. Die MB-Abbaureaktion verläuft demnach bei jeder Lichtintensität nach einer Kinetik 1. Ordnung.

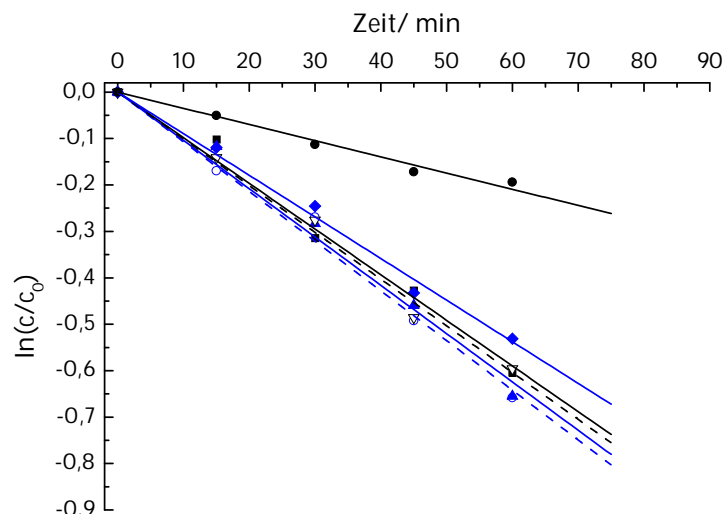


Abbildung 4-60: Bestimmung der Reaktionsordnung bei einer Konzentration von 10 µM MB und verschiedenen Lichtintensitäten; (—■—) 1 mW/cm², (--○--) 0,8 mW/cm², (—▲—) 0,6 mW/cm², (--▽--) 0,4 mW/cm², (—◆—) 0,2 mW/cm², (—●—) 0,02 mW/cm²

Aus Abbildung 4-60 ergeben sich die in Tabelle 4-28 zusammengefassten Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 4-28: Geschwindigkeitskonstanten des MB-Abbaus bei verschiedenen Konzentrationen und Lichtintensitäten (10 mL, ungerührt, Fläche: 12,56 cm²)

Lichtintensität		10 µM	15 µM	20 µM	50 µM
mW/cm ²	µmol/cm ² ·min	k/ min ⁻¹	k/ min ⁻¹	k/ min ⁻¹	k/ min ⁻¹
1,0	0,180	0,007	0,007	0,006	0,003
0,8	0,144	0,007	0,008	0,007	0,003
0,6	0,108	0,007	0,007	0,006	0,003
0,4	0,072	0,007	0,008	0,005	0,003
0,2	0,036	0,007	0,007	0,005	0,002
0,02	0,004	0,003	0,002	0,003	0,0002

Die Geschwindigkeitskonstanten bleiben für die verschiedenen Lichtintensitäten im Bereich von 0,2 mW/cm² bis 1,0 mW/cm² praktisch konstant. Sie liegen bei Werten um 0,007 min⁻¹ bei MB-Konzentrationen von 10 und 15 µM. Bei einer MB-Konzentration von 20 µM werden die Werte geringfügig kleiner. Bei einer hohen Konzentration von 50 µM liegen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten um 0,003 min⁻¹. Besonders interessant sind nun die ebenfalls in Tabelle 4-28 aufgeführten k-Werte für eine Bestrahlungsintensität von 0,02 mW/cm². Hier nehmen diese zwar erstmals ab, aber diese Abnahme ist nur im Fall von 50 µM MB proportional zur Abnahme der

Lichtintensität. Bei den kleineren MB-Anfangskonzentrationen nehmen die Geschwindigkeitskonstanten dagegen nur um einen Faktor von drei ab während die Lichtintensität um einen Faktor von Zehn abnimmt.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich nach

$$R_0 = k \cdot c_0 \quad (\text{Gl. 4-11})$$

folgende Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und Photoneneffizienzen (siehe Anhang) (Tabelle 4-29):

Tabelle 4-29: Abbauraten und Photoneneffizienzen des MB-Abbaus bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen und Lichtintensitäten (10 mL, ungerührt, Fläche: 12,56 cm²)

Lichtintensität		10 μM		15 μM		20 μM		50 μM	
mW/cm ²	μmol/cm ² ·min	R ₀ /μM/min	ζ/%	R ₀ /μM/min	ζ/%	R ₀ /μM/min	ζ/%	R ₀ /μM/min	ζ/%
1,0	0,180	0,071	0,032	0,100	0,046	0,124	0,057	0,158	0,072
0,8	0,144	0,069	0,039	0,117	0,067	0,130	0,074	0,144	0,082
0,6	0,108	0,068	0,051	0,095	0,072	0,127	0,097	0,133	0,101
0,4	0,072	0,070	0,080	0,117	0,133	0,102	0,116	0,164	0,186
0,2	0,036	0,069	0,158	0,104	0,236	0,100	0,228	0,100	0,227
0,02	0,004	0,031	0,701	0,034	0,785	0,051	1,172	0,008	0,432

Die Anfangsgeschwindigkeiten zeigen logischerweise den gleichen Verlauf wie die Reaktionskonstanten, da diese ja über die Konzentration voneinander abhängen.

Aus den Ergebnissen der Tabelle 4-28 und Tabelle 4-29 kann man schließen, dass der Ansatz aus Gl. 4-11 die Abhängigkeit nur unzureichend beschreibt, da R₀ eine Funktion der Konzentration und der Lichtintensität ist.

4.3.5.1 Lichtabhängigkeit

Wie das vorangehende Kapitel zeigen konnte, ist der Ansatz der Gl. 4-11 unzureichend, da es die Abhängigkeit von der Lichtintensität nicht erfasst. Daher sollte das Geschwindigkeitsgesetz um einen Faktor der Lichtintensität erweitert werden [111].

$$R_0 = k^* \cdot c_0 \cdot I^\beta \quad (\text{Gl. 4-12})$$

R₀= Anfangsreaktionsrate (μM/min), k^{*}=Reaktionskonstante ((m²)^β/sW^β), I=Lichtintensität (mW/cm²), β=Variable

Wie schon in erwähnt (Kap. 2.3.2) geht man dabei davon aus, dass die β-Werte zwischen 0,5<β<1 liegen [34, 111], wobei ein Wert von 0,5 für hohe Lichtintensitäten erzielt wird. Hier ist die Rekombination der Ladungsträger dominant. Bei geringen Lichtintensitäten überwiegt hingegen die Oberflächenreaktion, der β-Wert ist 1. Die Abbaurate ist direkt proportional zur Lichtintensität.

Abbildung 4-61 zeigt das Verhalten von R_0 als Funktion von I der Werte aus Tabelle 4-29. Es zeigt sich, dass die Abbaurrate mit zunehmender Lichtintensität ansteigt und gegen einen Grenzwert tendiert.

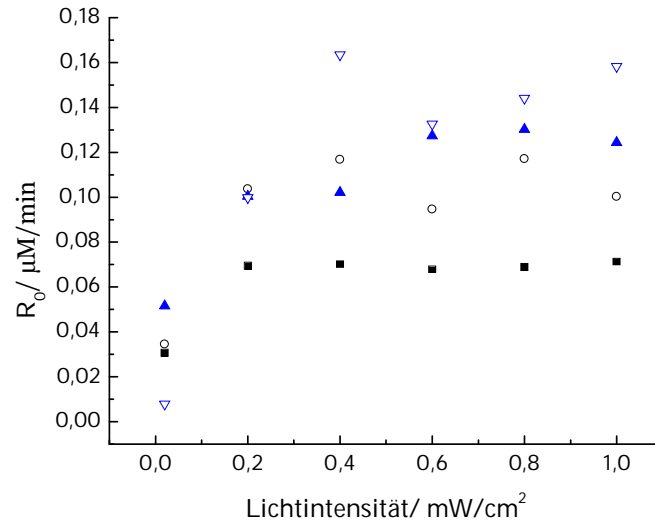


Abbildung 4-61: Abhängigkeit der Anfangsabbaurate von der Lichtintensität bei verschiedenen Konzentrationen bei Filmen aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic}/\text{NH}_3$ (Werte aus Tabelle 4-29); (■) 10 μM , (○) 15 μM , (▲) 20 μM , (▽) 50 μM

Zur Bestimmung des experimentellen Faktors β werden die Logarithmen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit R_0 als Funktion des Logarithmus von I aufgetragen (Gl.4-13).

$$\ln R_0 = \ln(k^* \cdot c_0) + \beta \ln I \quad (\text{Gl. 4-13})$$

Aus der Steigung der Geraden kann β bestimmt werden (Abbildung 4-62). Die Werte für β sind in Tabelle 4-30 zusammengefasst.

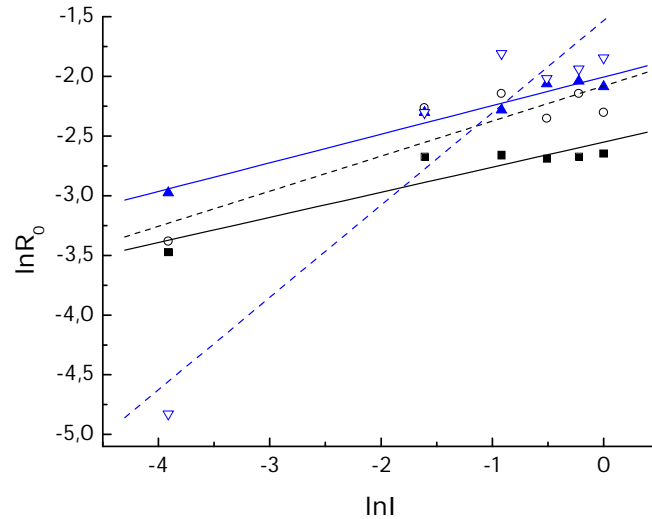


Abbildung 4-62: Lineare Auswertung zur Bestimmung von β nach Gl. 4-13 (Werte aus Tabelle 4-29); (■) 10 μM , (○) 15 μM , (▲) 20 μM , (▽) 50 μM

Tabelle 4-30: Aus Gl. 4-13 und Abbildung 4-62 kalkulierte β -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB bei verschiedenen Lichtintensitäten und Konzentrationen

MB/ μM	β	R^2
10	0,21	0,924
15	0,29	0,899
20	0,24	0,981
50	0,77	0,952

Auffallend sind die kalkulierten β -Werte. Diese liegen zwischen 0,21 und 0,29, nur bei einer höheren Konzentration von 50 μM steigt dieser Wert auf 0,77 an. Laut Literatur [34, 111] werden Werte zwischen 0,5 und 1 erwartet. Mills et al. [34] fanden für den Abbau von 4-Chlorphenol an TiO_2 -Filmen aus P25 β -Werte zwischen 1 und 0,6. So geringe Werte, die unter 0,5 liegen, sind in der Literatur nicht zu finden.

Die Werte aus Tabelle 4-30 zeigen, dass die Abbauraten der unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen ab einer bestimmten Lichtintensität unabhängig von dieser sind. Abbildung 4-63 zeigt den schematischen Zusammenhang zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und der Lichtintensität. Die mathematischen Zusammenhänge sind dort ebenfalls noch einmal dargestellt. Aus dem Bereich, wo R_0 dabei linear abhängig von I , also $\beta=1$ ist, kann man verlässliche Werte bei der Bestimmung der Photoneneffizienz erhalten.

Für eine Konzentration von 10 μM ist R_0 ab 0,2 mW/cm^2 unabhängig von I (Abbildung 4-61). Der β -Wert der für die Lichtintensitäten von 0,2 bis 1,0 mW/cm^2 bestimmt wurde

liegt bei 0,01. Für eine Farbstoffkonzentration von 15 μM liegt die Grenze ebenfalls bei 0,2 mW/cm^2 , β ist ebenfalls 0,01. Bei einer Konzentration von 20 μM ist die Anfangsgeschwindigkeit ab einer Lichtintensität von 0,6 mW/cm^2 unabhängig, wie Abbildung 4-61 zeigt. Bei der höchsten Farbstoffkonzentration von 50 μM liegt der Grenzwert ebenfalls bei 0,6 mW/cm^2 .

Die Unabhängigkeit der Abbaurrate von der Lichtintensität beim Abbau von MB bedeutet, dass dieser durch den Transport des Farbstoffes an die Oberfläche limitiert ist.

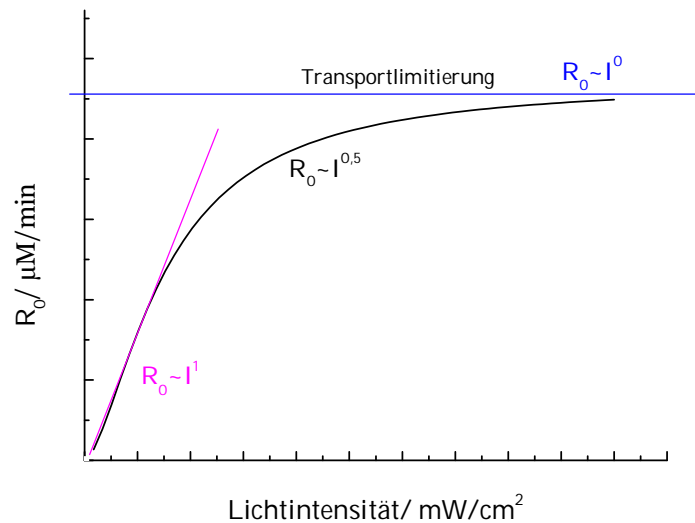


Abbildung 4-63: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität

4.3.5.2 Konzentrationsabhängigkeit

Die Ergebnisse aus Kap. 4.3.5.1 haben gezeigt, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit R_0 eine Funktion der Konzentration und der Lichtintensität ist (Gl. 4-12). Nach der Lichtabhängigkeit wird nun die Abhängigkeit von R_0 von der Konzentration näher bestimmt.

In Abbildung 4-64 und Abbildung 4-65 sind die Abbauraten bzw. die Photoneneffizienzen des Abbaus von MB an Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 als Funktion der Farbstoffkonzentration aufgetragen.

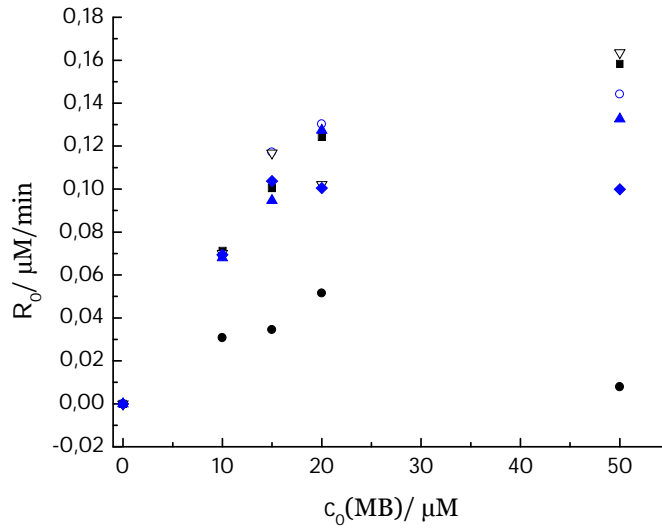


Abbildung 4-64: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der MB-Konzentration bei verschiedenen Lichtintensität bei Filmen aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic}/\text{NH}_3$; (■) 1 mW/cm², (○) 0,8 mW/cm², (▲) 0,6 mW/cm², (▽) 0,4 mW/cm², (◆) 0,2 mW/cm², (●) 0,02 mW/cm²

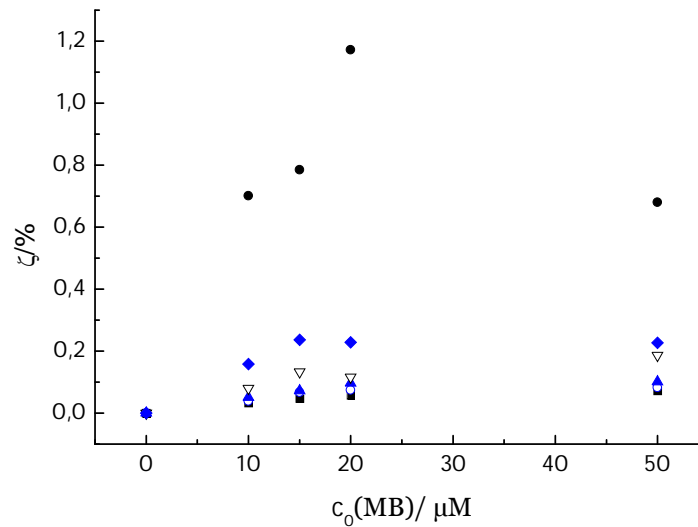


Abbildung 4-65: Abhängigkeit der Photoneneffizienz von der MB-Konzentration bei verschiedenen Lichtintensität bei Filmen aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic}/\text{NH}_3$; (■) 1 mW/cm², (○) 0,8 mW/cm², (▲) 0,6 mW/cm², (▽) 0,4 mW/cm², (◆) 0,2 mW/cm², (●) 0,02 mW/cm²

Die Kurven zeigen zunächst mit zunehmender MB-Konzentration einen Anstieg in der Abbaurrate, der im weiteren Verlauf gegen einen Grenzwert tendiert. Die Kinetik entspricht dabei einer LANGMUIR-HINSHELWOOD-Kinetik (Gl. 4-14).

$$R_0 = k_0 \frac{K_{LH} \cdot c_0}{1 + K_{LH} \cdot c_0} \quad (\text{Gl. 4-14})$$

wobei k_0 die die Reaktionsrate für eine Reaktion nullter Ordnung mit hoher Konzentration ist und K_{LH} die LANGMUIRKONSTANTE sind.

Zur Bestimmung von k_0 und K_{LH} wird dabei der Kehrwert der Abbaugeschwindigkeit gegen den Kehrwert der Anfangskonzentration aufgetragen (Gl. 4-15). Aus dem Achsenabschnitt kann so k_0 bestimmt werden, aus der Steigung K_{LH} .

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{k_0 \cdot K_{LH}} \cdot \frac{1}{c_0} \quad (\text{Gl. 4-15})$$

In Abbildung 4-66 werden die Werte aus Abbildung 4-64 linear nach Gl. 4-15 ausgewertet.

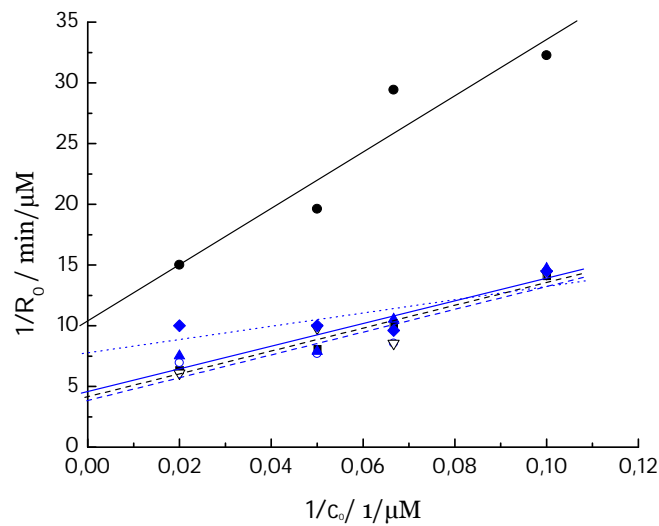


Abbildung 4-66: Lineare Auswertung zur Bestimmung von k und K nach Gl.; (...■...) 1 mW/cm², (--○--) 0,8 mW/cm², (—▲—) 0,6 mW/cm², (--▽--) 0,4 mW/cm², (...◆...) 0,2 mW/cm², (—●—) 0,02 mW/cm²

Tabelle 4-31: Aus Gl.4-14 und Abbildung 4-66 kalkulierte k_0 und K_{LH} -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB an Schichten aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ bei verschiedenen Lichtintensitäten (10 mL c₀: 10, 15, 20, 50 μM; Fläche 12,56 cm², ungrührt)

Lichtintensität/ mW/cm ²	k_0 / μM/min	K / 1/μM	ζ / %	R ²
1,0	0,262	0,038	0,116	0,984
0,8	0,258	0,041	0,146	0,909
0,6	0,216	0,049	0,160	0,942
0,4	0,248	0,042	0,274	0,927
0,2	0,128	0,145	0,283	0,778
0,02	0,096	0,046	1,910	0,953

Die lineare Auswertung der Abhängigkeit der Abbauraten von den Farbstoffkonzentrationen zeigen in der Regel gute Korrelationskoeffizienten $>0,9$. Die Werte der LANGMUIRKonstante K_{LH} liegen bei $0,038 - 0,046 \text{ l}/\mu\text{M}$ für die hier verwendeten Lichtintensitäten und sind lichtintensitätsunabhängig. Allerdings unterscheidet sich der Wert für eine Lichtintensität von $0,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ mit $0,145 \text{ l}/\mu\text{M}$ deutlich von den übrigen. Im Vergleich zu den Absorptionskonstanten aus Tabelle 4-26, die im Dunkeln ermittelt wurden, sind die unter Bestrahlung erhaltenen Adsorptionskonstanten um eine Zehnerpotenz kleiner. Dies könnte bedeuten, dass die Farbstoffadsorption unter Bestrahlung kleiner ist als im Dunkeln.

Die Abbauraten k_0 zeigen Werte zwischen $0,216$ und $0,262 \mu\text{M}/\text{min}$ zwischen Lichtintensitäten von $1,0$ bis $0,4 \text{ mW}/\text{cm}^2$. In diesem Bereich sind die k_0 -Werte lichtintensitätsunabhängig. Verringert man die Bestrahlungsintensität, so werden die Abbauraten ab einer Lichtintensität von $0,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ kleiner. Bei $0,02 \text{ mW}/\text{cm}^2$ liegt der Wert für k_0 bei $0,096 \mu\text{M}/\text{min}$.

Die aus k_0 berechneten Photoneneffizienzen steigen bei kleiner werdender Lichtintensität an. Die Aktivitäten liegen dabei zwischen $0,116 \%$ bei $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und $1,910 \%$ bei $0,02 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Diese Abhängigkeit der Photoneneffizienzen von der Lichtintensität ist in Abbildung 4-67 nochmals dargestellt. Im Vergleich zu der berechneten maximalen Photoneneffizienz (Gl. 4-10) von $0,075 \%$ bei $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ist die in Tabelle 4-31 für diese Lichtintensität berechnete Aktivitäten mit $0,166 \%$ mehr als doppelt so hoch. Allerdings ist der Wert dennoch kleiner als bei der Entfärbung von MB als Tinte (Tabelle 4-24).

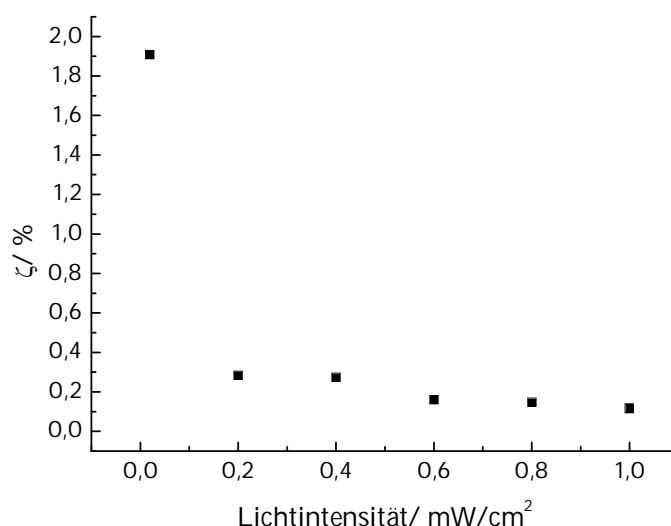


Abbildung 4-67: Abhängigkeit der aus k_0 berechneten Photoneneffizienzen von der Lichtintensität

4.3.6 Adsorption und Desorption von MB an TiO₂-Filmen

Da die Adsorption des Farbstoffes bei dem photokatalytischen Abbau ein möglicherweise entscheidender Faktor ist [33, 108], wurde die Adsorption von MB an Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/NH₃ näher untersucht.

Dazu wurden Filme (Fläche: 4,5 x 4,5 cm², beidseitig beschichtet), wie in Kap. 3.5.8 beschrieben, in Lösungen mit unterschiedlichen MB-Konzentrationen (5, 10, 15, 20, 50 μM) für 24 h im Dunkeln gelagert. Vor und nach der Adsorption wird die Konzentration von MB in der Lösung mittels UV/Vis Spektroskopie ermittelt. Das erhaltene Adsorptionsverhalten des Farbstoffes an der Filmoberfläche ist in Abbildung 4-68 dargestellt. Aufgrund der sehr geringen Adsorption von MB streuen diese Werte sehr stark.

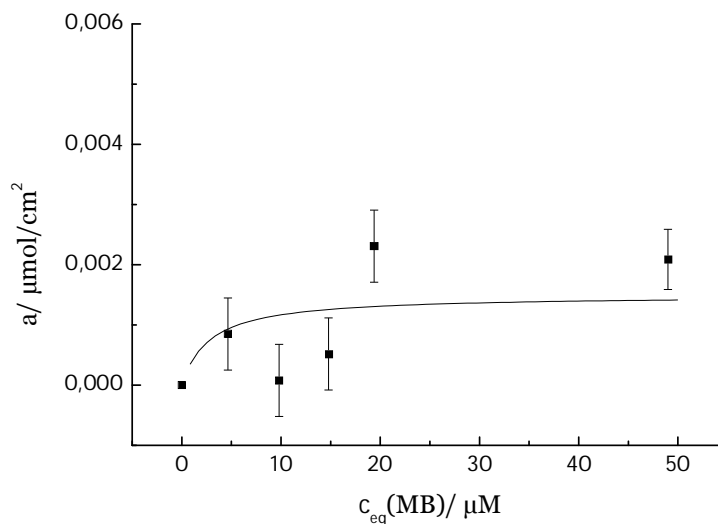


Abbildung 4-68: Adsorptionsisotherme von MB an Filmen aus TiOSO₄ (unterschiedliche Katalysatorkonzentration, 100 mL, Fläche 40,5 cm², 24 h Adsorption)

Die lineare Auswertung nach LANGMUIR stellt Abbildung 4-69 dar. Dabei ist der Bedeckungsgrad hier

$$a = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{A} \quad (\text{Gl. 4-16})$$

mit A als geometrische Oberfläche.

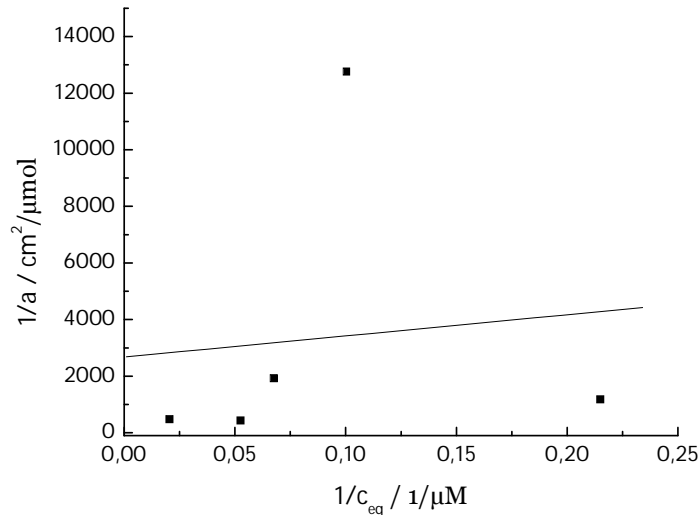


Abbildung 4-69: Lineare Auswertung der Abbildung 4-68 nach Langmuir zur Bestimmung von K und a von MB an Filmen aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$; $K:0,358 \text{ 1}/\mu\text{M}$, $a=0,00037 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$

Die Adsorptionskonstante K liegt mit $0,358 \text{ 1}/\mu\text{M}$ in einem vergleichbaren Bereich wie die unter Kap. 4.3.3 bestimmten Werte. Die maximale adsorbierte Farbstoffkonzentration ist mit $0,00037 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ allerdings sehr gering.

Berechnet man mit den geometrischen Größen die Monolage des Farbstoffes an der TiO_2 -Oberfläche so können zwei Extremfälle eintreffen. Zum einen kann das Molekül planar an die Oberfläche adsorbieren. Dabei entspräche der Platzbedarf von MB etwa $1,2 \text{ nm}^2$ [93]. Es ist aber auch denkbar, dass sich das Molekül aufrecht an die Oberfläche anlagert. Die Fläche beträgt dann etwa $0,5 \text{ nm}^2$ für ein Molekül [93]. Die Monolage für die planare Konfiguration entspräche etwa $0,00014 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$, für die senkrechte Anordnung $0,00035 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Bei senkrechter Anordnung der Moleküle an der Oberfläche entspricht die maximale Beladung an Filmen aus $\text{TiOSO}_4/\text{PluronicF127}/\text{NH}_3$ ($a=0,00037 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) einer Monolage des Farbstoffes.

Aus den vorhergehenden Diskussionen bezüglich der Adsorption (Kap.4.3.3) und der Betrachtung des photokatalytischen Abbaus mit Variation der Lichtintensität und Farbstoffkonzentration (Kap.4.3.5) kann ein Unterschied zwischen den Adsorptionskonstanten im Dunkeln und unter Bestrahlung festgestellt werden. Diese Zunahme der Desorption kann man in einigen Versuchen sogar direkt beobachten. Bei photokatalytischen Abbauxperimenten von MB zur Bestimmung der Aktivität von TiO_2 -Filmen fällt auf, dass zu Beginn der Bestrahlung (ca. die ersten 10 min) die Konzentration zunächst konstant bleibt bzw. teilweise sogar leicht ansteigt. Dieses wurde im folgendem näher untersucht. Zunächst wurde eine Voradsorption (3 h) mit einer $50 \mu\text{M}$ MB-Lösung durchgeführt. Anschließend wurde dieselbe Lösung mit einer kleinen Lichtintensität von

0,2 mW/cm² bestrahlt und der Farbstoff abgebaut. Die Absorption der Farbstofflösung wurde dabei alle zwei Minuten bestimmt. Die Abbauxperimente wurden bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die MB-Lösungen wurden gerührt, mit Luft begast bzw. unbewegt belassen. In Abbildung 4-70 ist deutlich zu erkennen, wie die Farbstoffkonzentration im statischen System nach Beginn der Bestrahlung ansteigt, in den bewegten Abbauxperimenten sinkt die Konzentration.

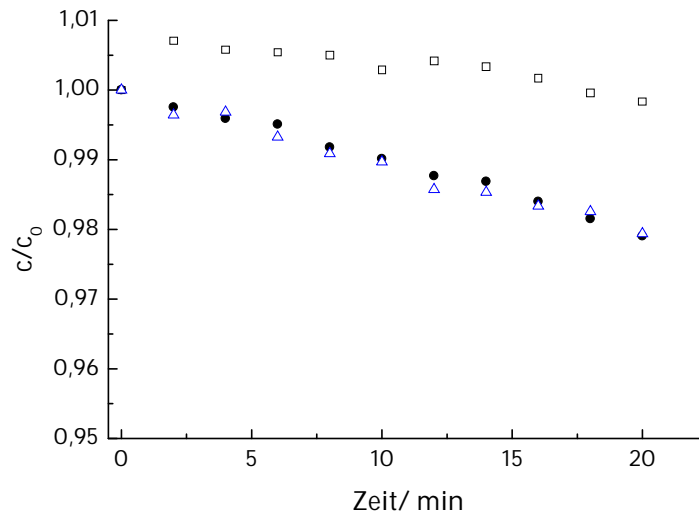


Abbildung 4-70: Photodesorption beim Abbau von MB (Voradsorption 3 h, 50 µM, 0,2 mW/cm²); (□) Statisch, (●) Rühren, (△) Luft

Wahrscheinlich kommt es zu einer photoinduzierten Desorption des MB-Farbstoffes. Bei den Abbauxperimenten, bei denen die Farbstofflösung bewegt wird, ist dies nicht zu erkennen. Dies liegt an den schnelleren Abbaugeschwindigkeiten in den dynamischen Abbausystemen, da so die Konzentrationszunahme durch Desorption kleiner ist als der photokatalytische Abbau des Farbstoffes.

LU et al. [112] beschreiben eine Photodesorption von Sauerstoff an TiO₂ (110) Oberflächen, die durch die Anregung des TiO₂ mit einer Energie, die der Bandlücke entspricht, hervorgerufen wird. CHOO et al. [113] beobachteten ebenfalls eine Photodesorption von Huminsäure unter UV-Bestrahlung. Der gegenteilige Vorgang, nämlich eine Photoadsorption, wurde schon z.B. bei Oxalsäure beobachtet [114].

Bei der Desorption des Farbstoffes von der Oberfläche müssen die ionischen Bindungen durch Bestrahlung gebrochen werden. Der Halbleiter nimmt Lichtenergie auf und gibt diese in Form von z.B. Wärmenergie wieder ab, was zu einer Schwingungszunahme der Bindungen und somit zum Bruch führen kann.

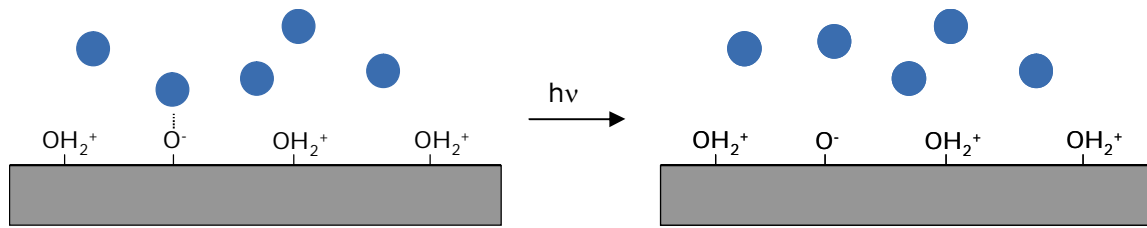


Abbildung 4-71: Photoinduzierte Desorption von MB an TiO_2 -Oberflächen durch Brechung von elektrostatischen Bindungen bei einer Zunahme von Vibrationsschwingungen, die durch Licht induziert wird; ● MB

4.3.7 Abbau von MB in bewegten Lösungen

Der Abbau von MB scheint trotz Erhöhung der Konzentration und Erniedrigung der Lichtintensität (Kap. 4.3.5) immer noch durch die Diffusion des Farbstoffes an die Oberfläche limitiert zu sein. Aus diesem Grund soll durch Bewegung der Reaktionslösung versucht werden, die Diffusionsschicht zu verkleinern.

4.3.7.1 Versuchsdurchführung

Der Abbau von Methylblau wurde zum Vergleich mit dem statischen System unter dynamischen Bedingungen (Abbildung 3-4) untersucht. Dabei wird der Reaktor mit Luft bzw. Stickstoff durchströmt oder unter Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre gerührt. Als Vergleich wird eine Messung ohne Bewegung der Reaktionslösung durchgeführt.

Für die Bestimmung der Aktivität wurden 100 mL einer wässrigen MB-Lösung ($15 \mu\text{M}$) in einen Glasreaktor gegeben. Der beidseitig beschichtete Film mit einer Fläche von $4,5 \times 4,5 \text{ cm}^2$ wurde in die Lösung gelegt. Zunächst wurde die Adsorption (3 h) im Dunkeln durchgeführt und anschließend wurde mit 1 mW/cm^2 beleuchtet. Es wurde alle 10 min die Extinktion bei 663 nm im UV/Vis-Spektrometer bestimmt.

Wie in Abbildung 4-72 zu erkennen ist, nimmt die Abbaugeschwindigkeit beim Durchströmen mit Luft bzw. Stickstoff wie auch beim Rühren im Vergleich zur ruhenden Lösung zu. Eine Kombination von Rühren und Durchströmen zeigt ebenfalls einen gesteigerten Abbau von MB im Vergleich zur ruhenden Lösung. Allerdings lässt sich zwischen den einzelnen dynamischen Durchführungen des MB-Abbaus kein Unterschied erkennen.

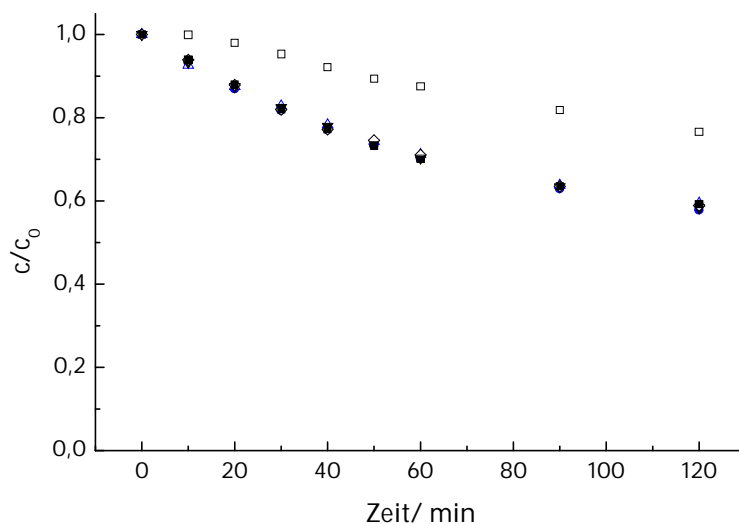


Abbildung 4-72: Abbau von MB (100 mL, 15 μ M, 1 mW/cm²) durch Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃ bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen; (□) ungerührt, (●) Rühren, (△) Stickstoff, (▼) Luft, (◇) Luft + Rühren, (■) Stickstoff + Rühren

4.3.7.2 Rühr- bzw. Durchströmungsgeschwindigkeit

Um die Abhängigkeit der Rühr- bzw. Durchströmungsstärke auf den MB-Abbau zu überprüfen, wurden Testreihen mit unterschiedlicher Rührgeschwindigkeit und unterschiedlich starken Gasflüssen durchgeführt.

Im gerührten System (Abbildung 4-73) steigt die Abbaurate mit zunehmender Rührgeschwindigkeit stetig an. Die größte Abbaurate wird demzufolge bei der höchsten Rührintensität erhalten.

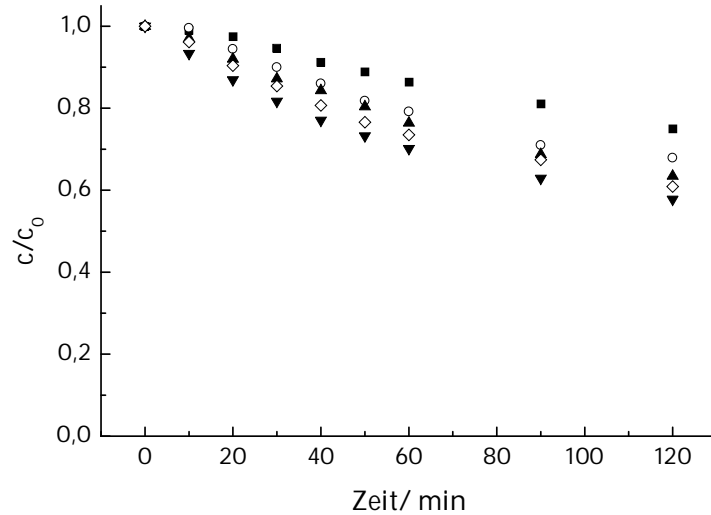


Abbildung 4-73: Abbau von MB (100 mL, 15 μ M, 1 mW/cm²) durch Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃ bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten; (■) ungerührt, (○) 220 rpm, (▲) 330 rpm, (◇) 550 rpm, (▼) 1100 rpm

Bei einer Luftbegasung (Abbildung 4-74) zeigt sich im Abbau ein ähnliches Verhalten wie im gerührten Versuchsaufbau. Mit steigender Begasungsstärke nimmt ebenfalls die Abbaugeschwindigkeit zu.

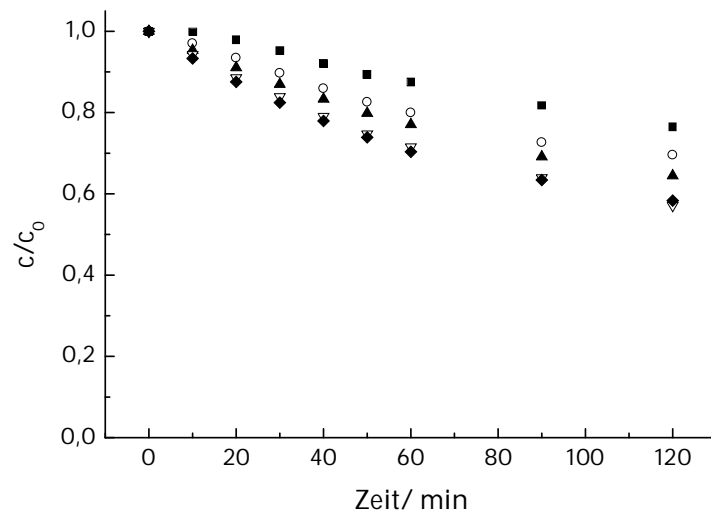


Abbildung 4-74: Abbau von MB (100 mL, 15 μ M, 1 mW/cm²) durch Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃ bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Luft; (■) ungerührt, (○) 90 Blasen/min, (▲) 180 Blasen/min, (▽) mäßige Begasung, (◆) starke Begasung

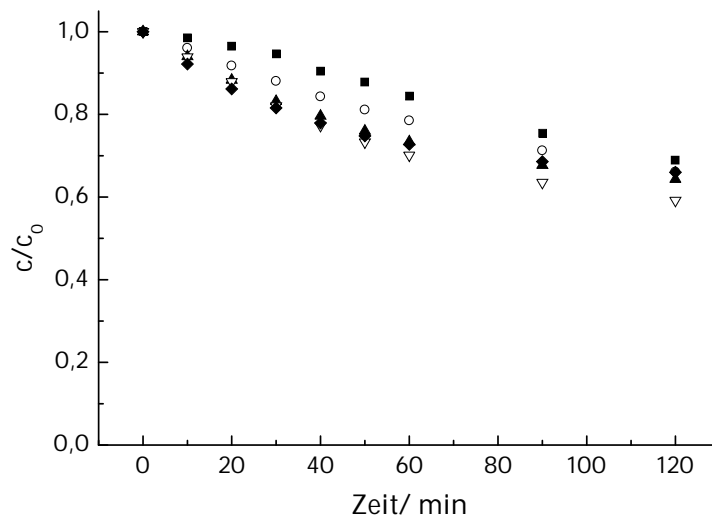


Abbildung 4-75: Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Stickstoff; (■) ungerührt, (○) 90 Blasen/min, (▲) 180 Blasen/min, (▽) mäßige Begasung, (◆) starke Begasung

Bei der Begasung mit Stickstoff (Abbildung 4-75) ist ebenfalls eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Begasungsstärke zu erkennen.

In Tabelle 4-32 sind die nach 0. Ordnung aus den logarithmischen Auftragungen der Abbildung 4-73 bis Abbildung 4-75 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeiten des Abbaus von MB in den verschiedenen Abbausystemen zusammengefasst. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen dabei von $0,002 \text{ min}^{-1}$ auf $0,005 \text{ min}^{-1}$ zu.

Tabelle 4-32: Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeiten des Abbaus von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Stickstoff, Luft und bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Rührstufe/ Durchfluss		Rühren		Luft		Stickstoff	
		k/ min^{-1}	R_0 / $\mu\text{M}/\text{min}$	k/ min^{-1}	R_0 / $\mu\text{M}/\text{min}$	k/ min^{-1}	R_0 / $\mu\text{M}/\text{min}$
ungerührt		0,002	0,036	0,002	0,034	0,003	0,038
220 rpm	90 Blasen/min	0,003	0,057	0,003	0,052	0,004	0,055
330 rpm	180 Blasen/min	0,004	0,060	0,004	0,058	0,004	0,066
550 rpm	mäßiger Gasstrom	0,005	0,069	0,005	0,072	0,005	0,067
1100 rpm	starker Gasstrom	0,005	0,075	0,005	0,074	0,005	0,076

Die Photoneneffizienzen für alle drei Systeme steigen von ca. 0,1 % im ruhenden System bei dieser Durchführung des MB Abbaus auf ca. 0,2 % an (Tabelle 4-33).

Tabelle 4-33: Photoneneffizienzen des Abbaus von MB (100 mL, 15 µM, 1 mW/cm²) durch Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Stickstoff, Luft und bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Rührstufe	oder Durchfluss	ζ _{Rühren} / %	ζ _{Luft} / %	ζ _{Stickstoff} / %
ungerührt		0,102	0,097	0,106
220 rpm	90 Blasen/min	0,161	0,146	0,154
330 rpm	180 Blasen/min	0,169	0,163	0,188
550 rpm	mäßiger Gasstrom	0,194	0,202	0,189
1100 rpm	starker Gasstrom	0,211	0,208	0,214

Die Dicke der NERNSTschen Diffusionschicht bei laminarer Strömung berechnet sich wie folgt (Gl. 4-17) [115]:

$$\delta = \frac{1,61 \cdot D^{\frac{1}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}}}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Gl. 4-17})$$

δ= Diffusionsschichtdicke, D=Diffusionskonstante (MB: 5,73 · 10⁻¹⁰ m²/s), ν=kinematische Zähigkeit (cm²/s) Wasser: 0,01 cm²/s, ω=Winkelgeschwindigkeit (s⁻¹) mit $\omega = \frac{2\pi n}{60}$

Gl. 4-17 gilt allerdings nur für laminare Strömung. Dies wird über die Berechnung der REYNOLDS-Zahl (Gl. 4-18) [116] überprüft.

$$\text{Re} = \frac{\omega \cdot r^2}{\nu} \quad (\text{Gl. 4-18})$$

ω=Winkelgeschwindigkeit (s⁻¹), r=Strömungsradius (cm), ν=Viskosität (cm²/s)

Allerdings können nur bei den Abbauversuchen, die gerührt wurden, die Winkelgeschwindigkeiten, und somit die Re-Zahl bestimmt werden.

Tabelle 4-34: Bestimmung der Re-Zahl aus dem Winkelgeschwindigkeiten, dem Radius des Reaktors (3,25 cm) und der Viskosität (Wasser: 0,01 cm²/s) und Bestimmung der Diffusionsschichtdicken für den Abbau von MB an Filmen aus TiOSO₄/Pluronic F127/NH₃ unter Rühren

n/ rpm	ω/ min ⁻¹	Re	Diffusionsschichtdicken/ µm
220	23,0	404	216
330	34,5	607	176
550	57,6	1014	136
1100	115,2	2028	96

Die theoretische Grenze zwischen laminarer und turbulenter Strömung liegt dabei bei Re>2300. Es liegt also noch in allen Fällen eine laminare Strömung vor.

Die Diffusionsschichtdicken nehmen mit zunehmender Rührgeschwindigkeit, also mit steigender Strömung zu. Die berechnete Abnahme der Schichtdicke ist direkt proportional zur Erhöhung der Photoneneffizienz im gerührten System (Abbildung 4-76). Aus diesem linearen Zusammenhang zwischen der Diffusionsschichtdicke und der Photoneneffizienz ergibt sich bei einer Diffusionsschichtdicke von 0 nm, d.h. ohne Einfluss der Diffusion auf den photokatalytischen Abbau, eine Photoneneffizienz von 0,28 %. Dieser Wert liegt über der berechneten maximalen Photoneneffizienz (Gl. 4-10). Im Vergleich zu der über die Entfärbung von MB als Tinte ermittelten Aktivität ist die hier ermittelte Aktivität nur etwa halb so groß.

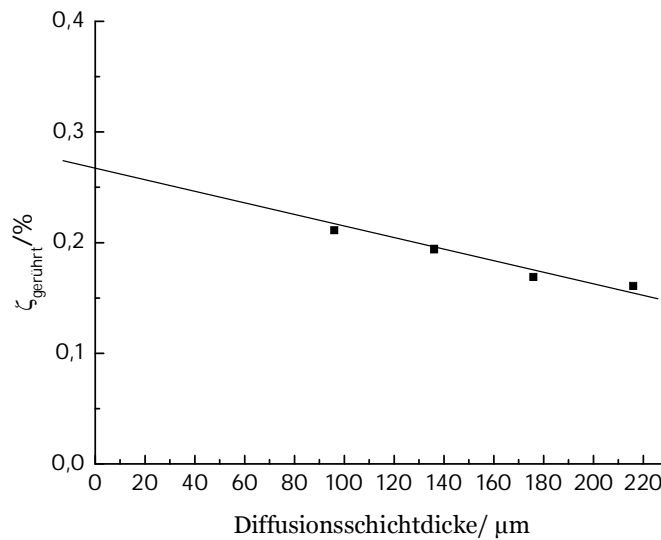


Abbildung 4-76: Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus (100 mL, 15 µM, 1 mW/cm²) durch Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ von der Diffusionsschichtdicke

4.3.7.3 Einfluss von Sauerstoff

MB entfärbt sich in sauerstoffarmer Atmosphäre in Anwesenheit eines Reduktionsmittels durch die Bildung der Leuko-Form (Kap. 2.4.2).



Aus diesem Grund muss geklärt werden, wieviel Sauerstoff im Reaktionssystem bei den verschiedenen Durchführungen, insbesondere bei der Begasung mit Stickstoff, vorhanden ist und inwieweit dies die Abbaureaktion überdeckt bzw. beeinflusst.

Die MB-Abbaureaktion wurde mit 100 mL einer 15 µM MB-Lösung bei einer Lichtintensität von 1 mW/cm² durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt wurde mit einer Sauerstoffelektrode und einem Oximeter gemessen. In Abbildung 4-77 ist der Zusammenhang zwischen der Abbaurrate und dem Sauerstoffgehalt dargestellt. Es ist

erkennbar, dass sich die Sauerstoffkonzentration während der Reaktionszeit nicht ändert. Bei mit Luft begasten, gerührten bzw. unbewegten Reaktionslösungen liegt der Sauerstoffgehalt bei durchschnittlich 7 mg/L (218 μM). Im mit Stickstoff begasten System liegt der Sauerstoffgehalt zwischen 1,2 bis 1,5 mg/L (46,8 μM). Diese Versuchsanordnung ist also nicht geeignet, um Luftsauerstoff effizient auszuschließen.

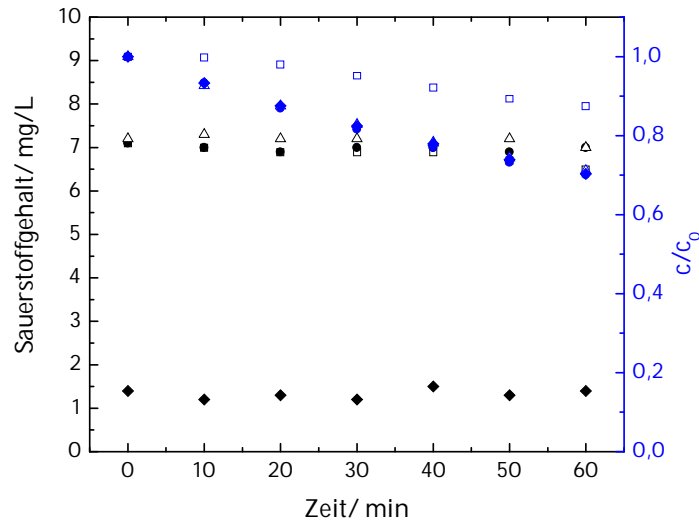


Abbildung 4-77: Zusammenhang zwischen dem MB-Abbau im statischen, gerührten und mit Luft bzw. Stickstoffbegasten System und der Sauerstoffkonzentration; (\square) ungerührt, (\bullet) gerührt, (\triangle) luftbegast, (\blacklozenge) stickstoffbegast

4.3.7.4 Lichtabhängigkeit

Wie aus Tabelle 4-33 erkennbar ist, kann die Abbaugeschwindigkeit und somit die Photoneneffizienz durch Bewegung der Lösung erhöht werden. Allerdings muss nun durch systematische Messreihen bzgl. der Änderung der Lichtintensität und der Farbstoffkonzentration untersucht werden, ob die Diffusionslimitierung dadurch überwunden wurde.

Dazu wurden Messreihen mit unterschiedlichen MB-Konzentrationen (10, 15, 20, 50 μM) und Lichtintensitäten (1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 mW/cm^2) durchgeführt.

In Abbildung 4-78 bis Abbildung 4-81 sind die Abhängigkeiten der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus von MB als Funktion der Lichtintensität für verschiedene Versuchsbedingungen gezeigt. Die Reaktionslösungen wurden dabei unbewegt gelassen oder gerührt bzw. mit Luft oder Stickstoff begast.

Im unbewegten System (Abbildung 4-78) liegen die Abbauraten für die verschiedenen MB-Konzentrationen zwischen 0,008 und 0,046 $\mu\text{M}/\text{min}$. Es ist kein deutlicher Anstieg der Anfangsabbaugeschwindigkeit mit zunehmender Lichtintensität zu erkennen. Für die gerührte Lösung (Abbildung 4-79) liegt R_0 zwischen 0,016 und 0,082 $\mu\text{M}/\text{min}$. Die Abbauraten sind also größer als im nicht gerührten System. Es ist ebenfalls keine Lichtintensitätsabhängigkeit bei Lichtintensitäten zwischen 0,2 und 1,0 mW/cm^2 gegeben. Für das luftbegaste System (Abbildung 4-80) und den mit Stickstoff begasten Versuchsaufbau (Abbildung 4-81) zeigt sich ein Anstieg von R_0 mit zunehmenden Lichtintensitäten. Hier liegen die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zwischen 0,015 und 0,099 $\mu\text{M}/\text{min}$ im luftbegasteten Aufbau bzw. 0,015 und 0,095 für die Stickstoffbegasung.

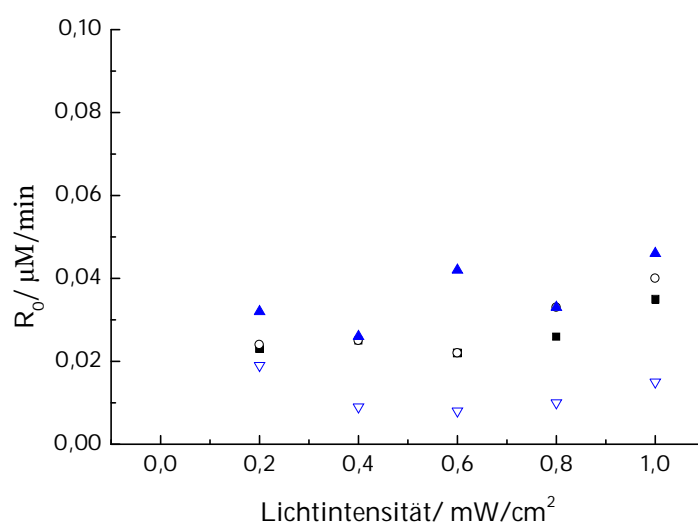


Abbildung 4-78: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 , bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) ohne Bewegung der Reaktionslösung; (■) 10 μM , (○) 15 μM , (▲) 20 μM , (▽) 50 μM

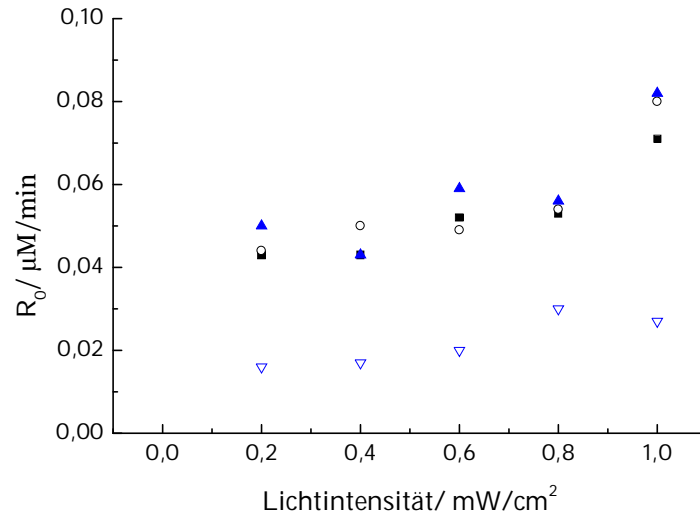


Abbildung 4-79: Abhängigkeit der Anfangsabbau­geschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) mit Rühren der Reaktionslösung; (■) 10 μM, (○) 15 μM, (▲) 20 μM, (▽) 50 μM

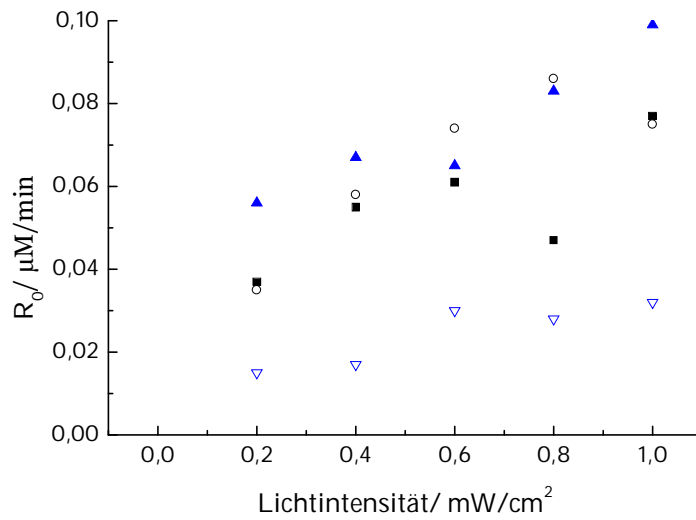


Abbildung 4-80: Abhängigkeit der Anfangsabbau­geschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) mit Luftbegasung der Reaktionslösung; (■) 10 μM, (○) 15 μM, (▲) 20 μM, (▽) 50 μM

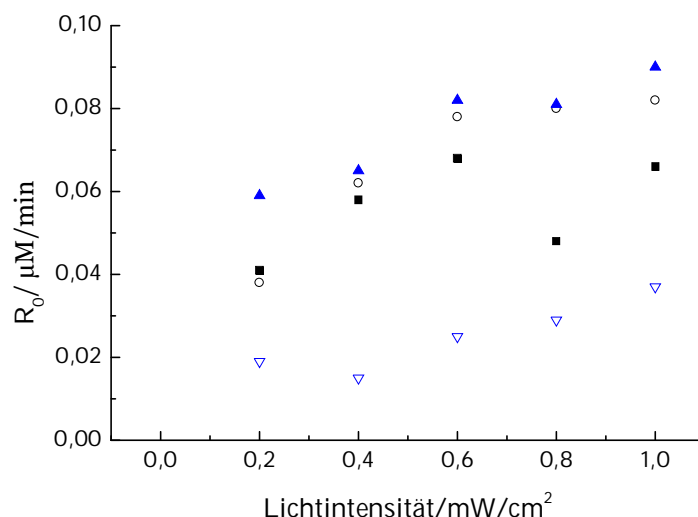


Abbildung 4-81: Abhängigkeit der Anfangsabbau­geschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) mit Stickstoff­begasung der Reaktionslösung; (■) 10 μM, (○) 15 μM, (▲) 20 μM, (▽) 50 μM

Für die weitere Auswertung wurde die Gültigkeit von Gl. 4-12 angenommen. Durch Auftragung von $\ln R_0$ als Funktion von $\ln I$ wurden β bestimmt. Die berechneten Werte sind in Tabelle 4-35 dargestellt.

Tabelle 4-35: Nach Gl. 4-12 berechneten β -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB bei verschiedenen Lichtintensitäten und Konzentrationen für unterschiedliche Arten der Durchführung (100 mL, $I = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ mW/cm²)

MB μM	unbewegt β	gerührt β	Luft β	N ₂ β
10	0,17	0,27	0,33	0,22
15	0,27	0,28	0,53	0,49
20	0,22	0,27	0,31	0,27
50	0,41	0,41	0,51	0,43

Die β -Werte liegen hier, wie auch schon im statischen System (Tabelle 4-30), für Konzentrationen zwischen 10 und 20 μM bei 0,3 und damit deutlich unter dem in der Literatur angegebenen Wert von 0,5. Die Lichtintensität scheint aber immer noch in einem Bereich zu liegen, indem der Stofftransport zur Oberfläche bestimmend ist. Der β -Wert steigt bei einer höheren Konzentration von 50 μM auf Werte zwischen 0,41 und 0,51 an. Des Weiteren lässt sich kein Unterschied zwischen den einzelnen Versuchsdurchführungen erkennen. Eine Bewegung der Reaktionslösung beim Abbau hat keinen Einfluss auf β .

4.3.7.5 Konzentrationsabhängigkeit

Um die Konstanten k_0 und K_{LH} unter dynamischen Bedingungen zu bestimmen, wurde $1/R_0$ als Funktion von $1/c_0$ gemäß der Gl. 4-15 aufgetragen und ausgewertet. Die Abbauraten und LANGMUIRkonstanten für die unterschiedlichen Versuchsanordnungen (ungerührt, gerührt, Luft bzw. Stickstoff begast) sind in Tabelle 4-36 dargestellt.

Tabelle 4-36: Berechnete k_0 und K_{LH} -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB an Schichten aus $TiOSO_4$ / Pluronic F127/ NH_3 bei verschiedenen Lichtintensitäten (100 mL c_0 : 10, 15, 20, 50 μM ; Fläche: 20,25 cm^2 , verschiedene Durchführung)

Lichtintensität/ mW/cm ²	unbewegt			gerührt		
	k_0 $\mu M/min$	K_{LH} $1/\mu M$	ζ %	k_0 $\mu M/min$	K_{LH} $1/\mu M$	ζ %
1,0	0,016	0,143	0,044	0,029	0,182	0,080
0,8	0,011	0,128	0,038	0,031	0,193	0,106
0,6	0,009	0,129	0,041	0,021	0,135	0,096
0,4	0,009	0,128	0,062	0,018	0,133	0,123
0,2	0,021	0,130	0,288	0,017	0,130	0,233

Lichtintensität/ mW/cm ²	Luft			N ₂		
	k_0 $\mu M/min$	K_{LH} $1/\mu M$	ζ %	k_0 $\mu M/min$	K_{LH} $1/\mu M$	ζ %
1,0	0,034	0,141	0,093	0,041	0,181	0,112
0,8	0,033	0,181	0,113	0,034	0,188	0,117
0,6	0,032	0,156	0,146	0,027	0,127	0,123
0,4	0,018	0,118	0,123	0,016	0,110	0,110
0,2	0,016	0,140	0,219	0,020	0,163	0,274

Die k -Werte liegen bei Lichtintensitäten von 1 mW/cm² um die 0,03 – 0,04 $\mu M/min$. Sie sind ebenfalls zunächst unabhängig von der Bestrahlungstärke. Im Vergleich zum statischen System beginnt die Änderung von k_0 im dynamischen System schon unterhalb von einer Lichtintensität von 0,4 mW/cm². Der dynamische Versuchsaufbau führt also beim Abbau von MB im Vergleich zum statischen System nun erst bei einer höheren Lichtintensität zu einer Abhängigkeit.

Betrachtet man die K_{LH} -Werte so liegen diese in einem Bereich von 0,110 – 0,193 $1/\mu M$. Sie sind damit größer K_{LH} beim statischen Abbausystem.

Die aus k_0 errechneten Photoneneffizienzen liegen über der maximal errechneten Aktivität von 0,075 % (Gl. 4-10). Im unbewegten System liegen die Effizienzen bei Lichtintensitäten von 1,0 bis 0,4 mW/cm² zwischen 0,038 % und 0,062 %. Bei einer Lichtintensität von 0,2 mW/cm² steigt der Wert auf 0,288 % an. In den bewegten

Systemen sind die Photoneneffizienzen ebenfalls zwischen 1,0 und 0,4 mW/cm² annähernd konstant. Bei gerührter Lösung liegen die Aktivitäten zwischen 0,080 % und 0,123 %, bei luftbegaster Lösung zwischen 0,093 % und 0,146 % und im mit Stickstoff begasten System zwischen 0,110 % und 0,123 %. Die Abhängigkeit der Photoneneffizienz von der Lichtintensität ist in Abbildung 4-82 nochmals dargestellt.

Im Vergleich mit der durch die Entfärbung der Farbstofftinte ermittelten Photoneneffizienz von 0,45 % (Kap. 4.3.1) sind die hier erhaltenen Aktivitäten jedoch kleiner. Vergleicht man die in Kap. 4.3.5.2 ermittelten Effizienzen mit den hier berechneten Aktivitäten, so sind die Photoneneffizienzen annähernd gleich.

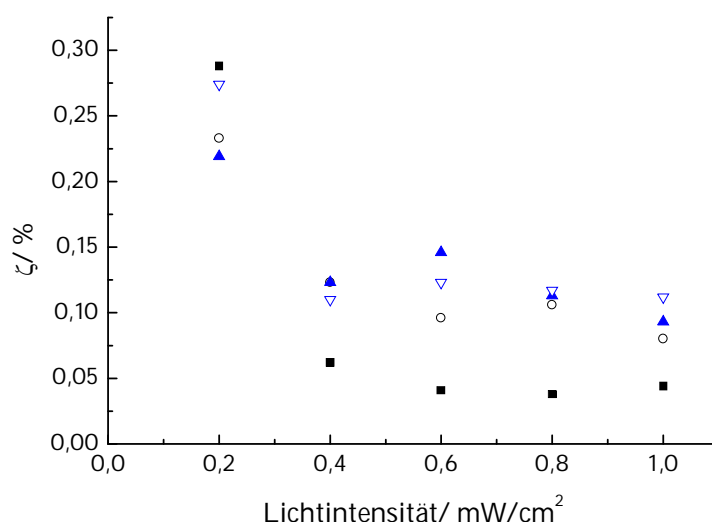


Abbildung 4-82: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen (Tabelle 4-36) von der Lichtintensität für Fime aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃; (■) unbewegt, (○) gerührt, (▲) luftbegast, (▼) stickstoffbegast

4.3.8 Einfluss des Zwischenproduktes Thionin auf den Abbau von MB

Neben der Diffusionslimitierung des Abbaus von MB an TiO₂-Schichten aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, zeigte sich, dass sich im Verlauf des Abbaus das Absorptionsmaximum von MB von 664 nm zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Dieses Verhalten beobachteten auch ZHANG et al. [54] und RYU et al. [84]. Sie führen die Verschiebung des Absorptionsmaximums auf die Demethylierung der -N-(CH₃)₂ Gruppen durch den photokatalytischen Abbau zurück. Dadurch entsteht als ebenfalls farbiges Zwischenprodukt Thionin (TH), welches bei 599 seine maximale Absorption besitzt.

Bei der Durchführung eines Abbauesversuches von 100 mL einer 15 μM MB-Lösung mit einer Bestrahlungsintensität von 1 mW/cm² im gerührten und ungerührten System, an

Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic 127/ NH_3 zeigen sich in Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge verschiedene Abbauraten. Wertet man die Intensitätsabnahme bei drei Wellenlängen (614, 664 und 680 nm) des Spektrums aus, so stellt man fest, dass sich bei den drei genannten Wellenlängen scheinbar unterschiedliche Abbauraten ergeben, was sich bei einem einfachen Abbau von Produkt A nach Produkt B nicht ergeben dürfte. Die Abnahme der Absorptionsbanden als Funktion der Zeit ist in Abbildung 4-83 für das ungerührte System und in Abbildung 4-84 für das mit Luft begaste System dargestellt

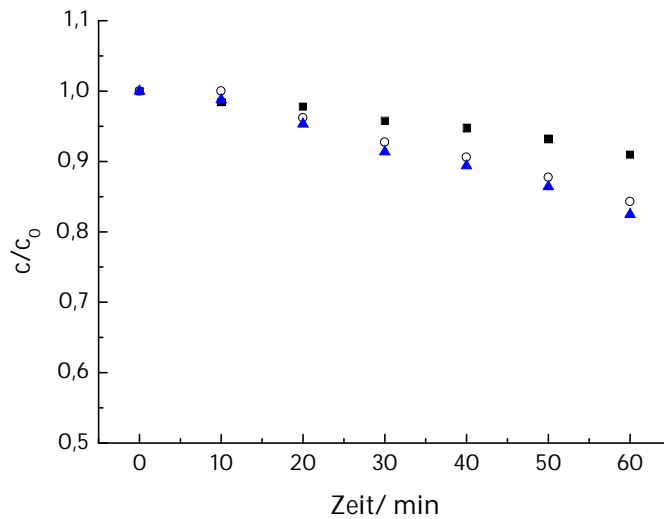


Abbildung 4-83: Intensitätsabnahme von MB gemessen bei verschiedenen Wellenlängen im ungerührten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2); (■) 618 nm, (○) 664 nm, (▲) 680 nm

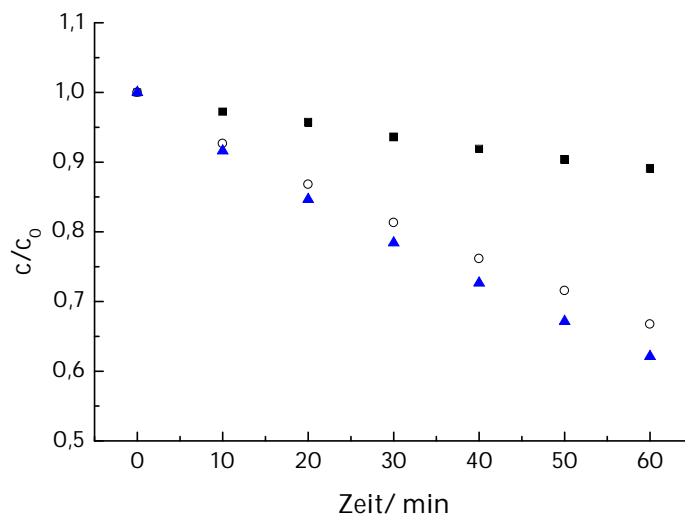


Abbildung 4-84: Intensitätsabnahme von MB gemessen bei verschiedenen Wellenlängen im dynamischen mit Luft begasten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2); (■) 618 nm, (○) 664 nm, (▲) 680 nm

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird aus der Geschwindigkeitskonstanten, bestimmt aus der Auftragung gemäß $\ln(c/c_0)$ gegen t , ermittelt. In Tabelle 4-37 sind die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeiten zusammengefasst.

Tabelle 4-37: Scheinbare Abbauraten von MB ermittelt bei drei verschiedenen Wellenlängen im statischen und im mit Luft begasten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2)

Wellenlänge	$k_{\text{unbewegt}}/\text{min}^{-1}$	$R_{\text{unbewegt}}/\mu\text{M}/\text{min}$	$k_{\text{begast}}/\text{min}^{-1}$	$R_{\text{begast}}/\mu\text{M}/\text{min}$	Verhältnis
618 nm	0,001	0,022	0,002	0,027	1,2
664 nm	0,003	0,041	0,005	0,082	2,0
680 nm	0,003	0,044	0,006	0,094	2,1

Die scheinbaren Abbauraten für die Wellenlänge bei 618 nm sind mit 0,022 und 0,027 $\mu\text{M}/\text{min}$ annähernd gleich. Bei höheren Wellenlängen (664 bzw. 680 nm) sind diese Abbauraten im dynamischen System jedoch doppelt so groß wie beim ungerührten Abbauversuch. Insgesamt gesehen nimmt die Abbaugeschwindigkeit mit immer größer werdender Wellenlänge zu. Die höchste scheinbare Abbauraten konnte bei 680 nm im dynamischen Aufbau ermittelt werden.

Betrachtet man die Abbauspektren (Abbildung 4-85 und Abbildung 4-86) von MB im unbewegten und begasten System zeigt sich, neben den unterschiedlich starken Intensitätsabnahmen bei den verschiedenen Wellenlängen, zum einen eine Verschiebung des Intensitätsmaximums und zum anderen die Bildung eines isosbestischen Punktes.

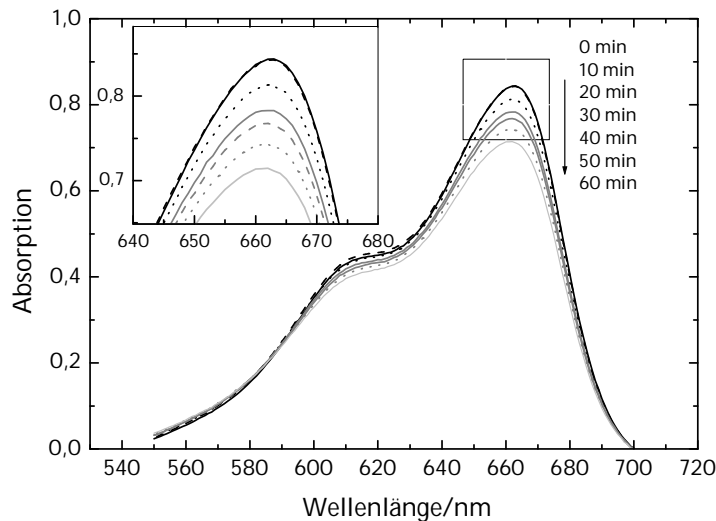


Abbildung 4-85: Abbauspektrum von MB im ungerührten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2)

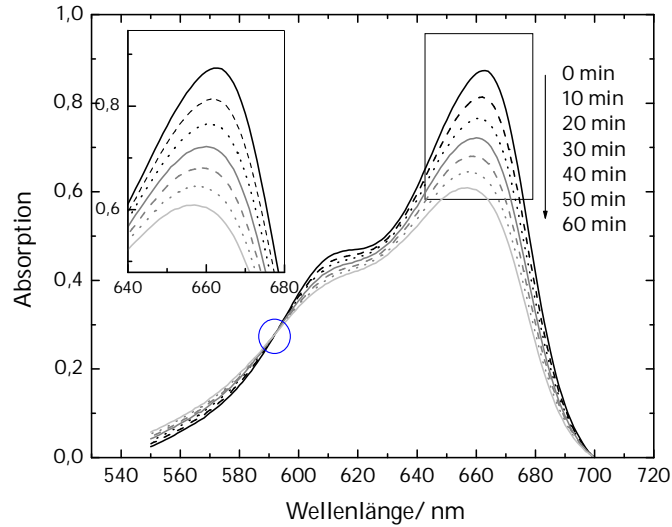


Abbildung 4-86: Abbauspektrum von MB im dynamischen mit Luft begasten System (100 mL, 15 μ M MB, 1 mW/cm²), blauer Kreis: Isosbestischer Punkt

Es zeigt sich beim Abbau im begasten Versuchsaufbau ein isosbestischer Punkt bei 592 nm (Abbildung 4-86, blauer Kreis). Ebenso verschiebt sich die maximale Wellenlänge stark von 664 nm zu 657 nm. Wie schon erwähnt, haben andere Autoren als Grund für diese spektrale Verschiebung die Demethylierung der Stickstoffgruppe genannt [54, 84]. Betrachtet man allerdings das Mischspektrum der beiden Farbstoffe (Abbildung 4-87) so fällt zum einen auf, dass der Isosbestische Punkt bei 613 nm liegt. Zum anderen ist keine Verschiebung des Absorptionsmaximums von MB bei 664 nm zu erkennen, sondern eine Verschiebung des Maximums von TH von 599 nach 607 nm.

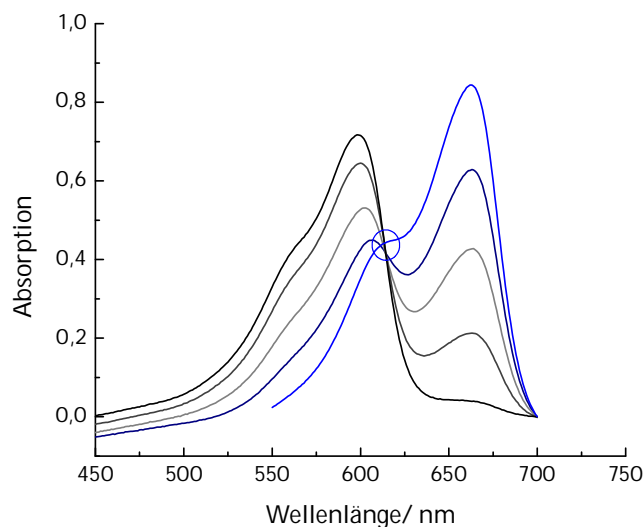


Abbildung 4-87: Absorptionsspektren von Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsanteilen von MB und TH; (—) 100 % MB/ 0 % TH, (—) 75 % MB/ 25 % TH, (—) 50 % MB/ 50 % TH, (—) 25 % MB/ 75 % TH, (—) 0 % MB/ 100 % TH; Isosbestischer Punkt bei 613 nm

Der photokatalytische Abbau von MB verläuft also nicht eindeutig über die Bildung von TH zu den Endprodukten Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Essigsäure und Ameisensäure [61]. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass noch andere, hier nicht identifizierte Abbauprodukte beim Abbau von MB entstehen. Es ist auch denkbar, dass MB nach den zwei in der Literatur [60, 54] dargestellten Abbauwegen parallel abgebaut wird. Neben dem farbigen Zwischenprodukt würde dabei auch ein nicht farbiges Abbauprodukt ($\lambda_{\text{max}}=330 \text{ nm}$, simulierter Wert durch Software ChemBrain), entstanden durch Ringöffnung, in der Reaktionslösung vorliegen.

Im Folgendem wird allerdings zunächst der Abbau von Thionin und von MB/TH-Farbstoffmischungen näher untersucht.

4.3.8.1 Entfärbung von TH im dynamischen System

Neben Methylenblau als Farbstoff wurde ebenfalls die photokatalytische Oxidation des postulierten Zwischenprodukts Thionin untersucht. Hierbei wurden 100 mL einer $15 \mu\text{M}$ TH-Lösung in 60 min unter Luftbegasung bei verschiedenen Lichtintensitäten abgebaut. Dabei zeigt sich ein Maximum in der Absorption bei 599 nm, welches unter UV-Bestrahlung mit der Zeit im Vergleich zu MB langsam abnimmt. Die beobachteten Spektren für einen Abbau mit einer Lichtintensität von 1 mW/cm^2 sind in Abbildung 4-88 dargestellt. Die entstehenden Abbaukinetiken für die verschiedenen Lichtintensitäten (1 ; $0,6$; $0,2 \text{ mW/cm}^2$) werden in Abbildung 4-89 gezeigt.

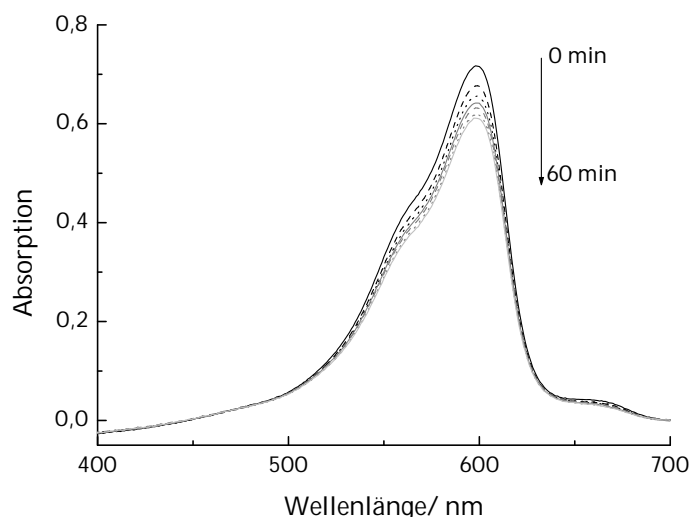


Abbildung 4-88: Abbauspektrum von TH im dynamischen mit Luft begasteten System (100 mL, $15 \mu\text{M}$ TH, 1 mW/cm^2) an Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3

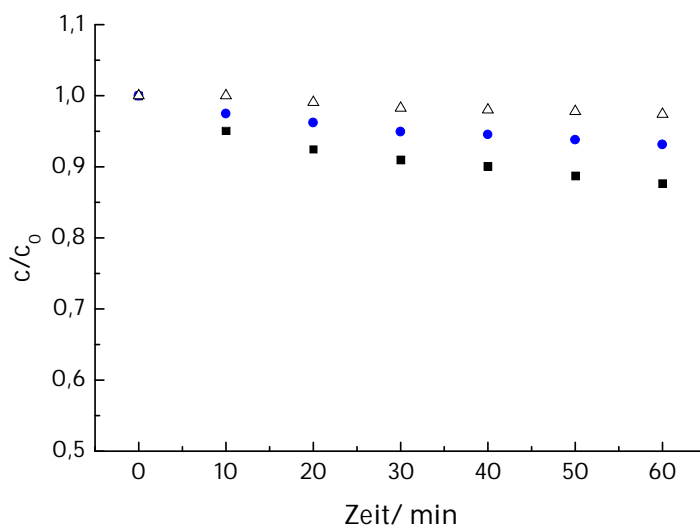


Abbildung 4-89: Abbaukinetik von TH (100 mL, 15 μM TH, luftbegast) durch Filme aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 bei verschiedenen Lichtintensitäten; (■) 1 mW/cm^2 , (●) 0,6 mW/cm^2 , (Δ) 0,2 mW/cm^2

Aus der Abnahme des Spektrums kann man eine gleichmäßige Abnahme des Maximumpeaks erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird aus der Geschwindigkeitskonstanten, bestimmt aus der Auftragung gemäß $\ln(c/c_0)$ gegen t , ermittelt. Es zeigt sich, dass die Abbaurrate mit zunehmender Lichtintensität steigt. Die Abhängigkeit der Abbaurrate von der Lichtintensität ist, wie Abbildung 4-90 zeigt, linear.

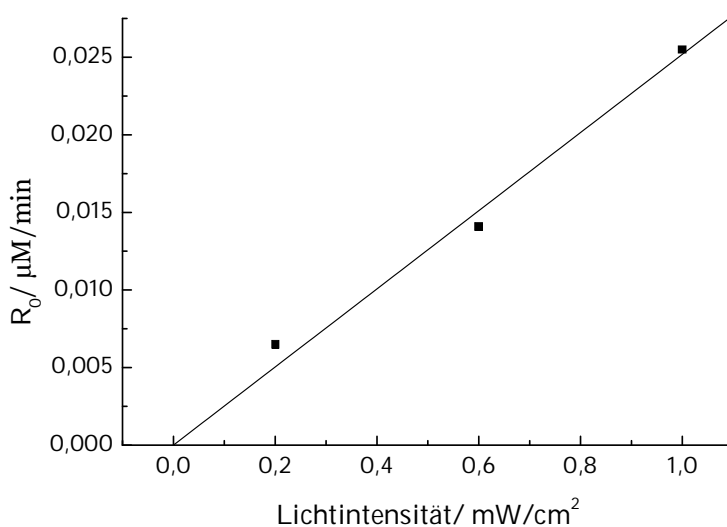


Abbildung 4-90: Abhängigkeit der Abbaurrate von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 , bestimmt durch den Abbau von TH

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 4-90 lässt sich eine durchschnittliche Photoneneffizienz von $0,068 \pm 0,005$ % bestimmen (Zum Vergleich ζ_{MB} bei 100 mL, 15 $\mu\text{mol/L}$, 1 mW/cm^2 : 0,211 % (Tabelle 4-33)).

Tabelle 4-38: Abbauraten und Photoneneffizienzen der Entfärbung TH bei Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 verschiedenen Lichtintensitäten (100 mL, 15 μM TH, 4,5 x 4,5 cm^2 , luftbegast)

Lichtintensität		k	R_0 /	ζ_{TH} /
mW/cm^2	$\mu\text{mol/cm}^2\cdot\text{min}$	min^{-1}	$\mu\text{M/min}$	%
1,0	0,18	0,0020	0,025	0,068
0,6	0,11	0,0009	0,014	0,063
0,2	0,04	0,0004	0,006	0,074

TSCHIRCH et al. [51] fanden sehr viel geringe photokatalytische Aktivitäten für den Abbau von TH an mesoporösen TiO_2 Filmen. Die Photoneneffizienzen lagen dabei zwischen 0,0006 - 0,0012 %, die Aktivität beim Abbau von MB betrug bei diesen Filmen zwischen 0,0093 - 0,0239 %.

Für eine Folgereaktion bedeutet dies, dass der Abbau von TH der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Für diese Art von Reaktion ergibt sich eine vergleichbare Konzentration/Zeitabhängigkeit wie in Abbildung 4-91 gezeigt.

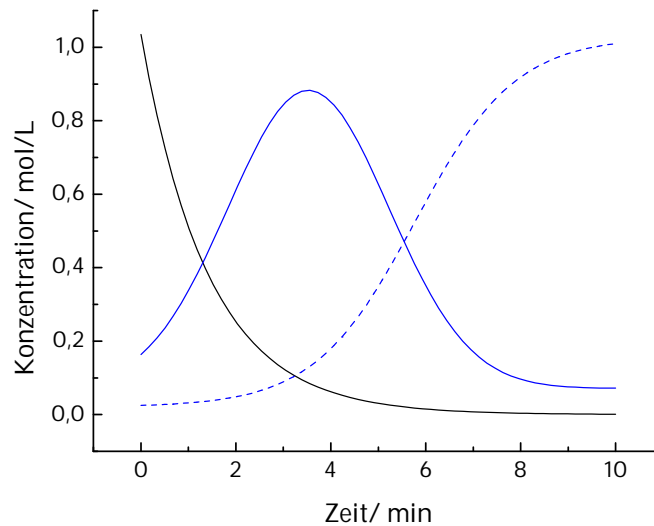


Abbildung 4-91: Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit der Konzentration des Ausgangsstoffes (■), des Zwischenproduktes (●) und des Endproduktes (△) für zwei Folgereaktionen, $k_1 \gg k_2$ [110]

4.3.8.2 Entfärbung von MB/TH-Farbstoffgemischen

Da die Entstehung von TH die Entfärbung von MB limitiert, wurden Abbauprobversuche mit unterschiedlicher Konzentration von MB und TH in der Reaktionslösung durchgeführt.

Dazu wurden 15 μM MB- bzw. TH-Lösungen miteinander im Verhältnis 3:1, 1:1, 1:3 vermischt. Der Abbauersuch wurde im ungerührten und im luftdurchströmten System bei einer Lichtintensität von 1 mW/cm^2 durchgeführt.

Abbildung 4-93 bis Abbildung 4-95 zeigen die Abhängigkeiten der Photoneneffizienzen und der Abbauraten von den Farbstoffkonzentrationen in den ungerührten bzw. luftdurchströmten Testlösungen.

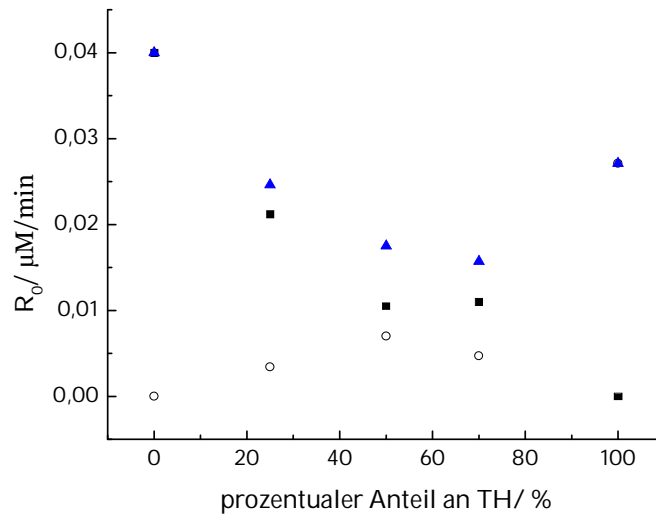


Abbildung 4-92: Abhängigkeit der Abbauraten (100 mL, 1 mW/cm^2 , 15 μM , ungerührt, Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (■) $R_{0\text{MB}}$, (○) $R_{0\text{TH}}$, (▲) $R_{0\text{MB+TH}}$

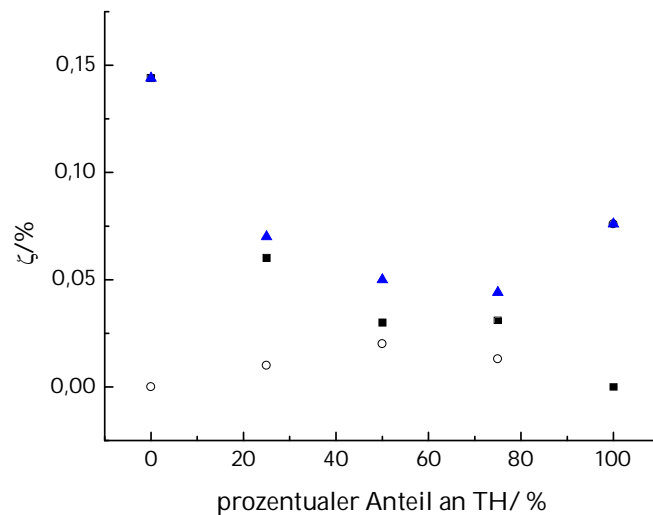


Abbildung 4-93: Abhängigkeit der Photoneneffizienz (100 mL, 1 mW/cm^2 , 15 μM , ungerührt, Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (■) ζ_{MB} , (○) ζ_{TH} , (▲) $\zeta_{\text{MB+TH}}$

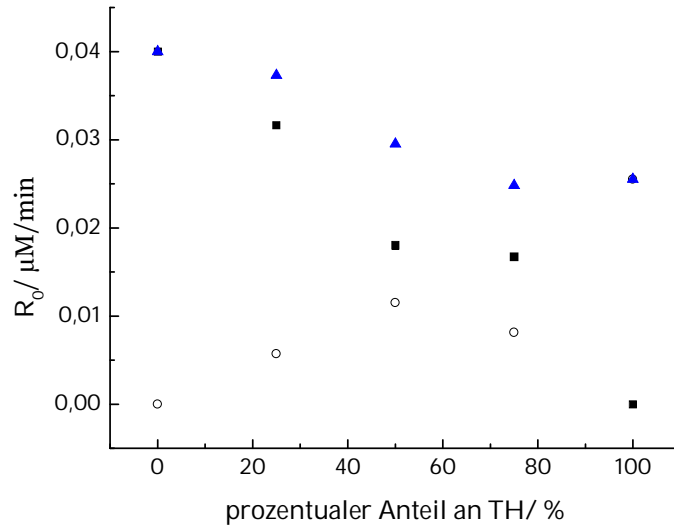


Abbildung 4-94: Abhängigkeit der Abbauraten (100 mL, 1 mW/cm², 15 μM , luftdurchströmt, Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (■) $R_{0\text{MB}}$, (○) $R_{0\text{TH}}$; (▲) $R_{0\text{MB+TH}}$

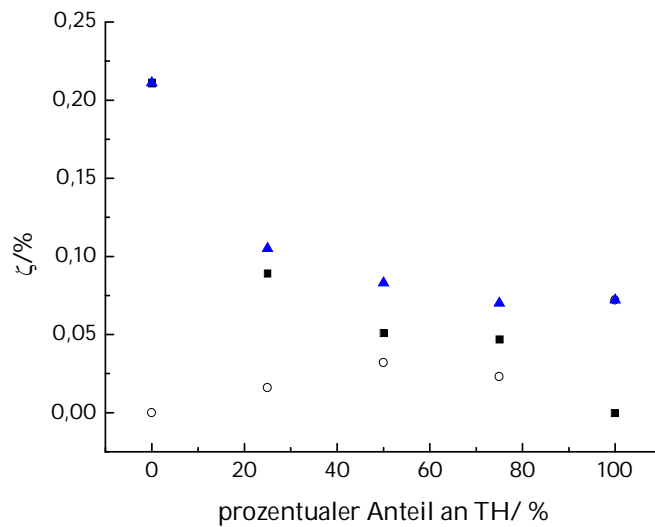


Abbildung 4-95: Abhängigkeit der Photoneneffizienz (100 mL, 1 mW/cm², 15 μM , luftdurchströmt, Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (■) ζ_{MB} , (○) ζ_{TH} , (▲) $\zeta_{\text{MB+TH}}$

Aus den Abbildungen wird deutlich, dass schon geringe Mengen an TH den Abbau von MB inhibieren. Der Grund dafür könnte eine Blockierung von Reaktionsplätzen durch TH an der Katalysatoroberfläche sein. Dadurch können weniger MB-Moleküle abgebaut werden.

4.3.9 MB-Abbau - ein geeignetes Testsystem?

Der Abbau von MB durch die Photokatalyse ist ein weitverbreiteter Test zur Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität von Photokatalysatoren. Dabei sind die einfache Messweise mit geringem Messaufwand und die Farblosigkeit des Moleküls von Vorteil. Zudem gibt es in der Literatur viele Vergleichsdaten, da dieser Test häufig angewendet wird. Den Abbau von MB zur Charakterisierung von selbstreinigenden Oberflächen gibt es schon als Standardmethode auf DIN – Ebene [65], international (ISO) ist er ebenfalls angenommen. Die Durchführung dieser Methode wurde bereits in Kap. 2.4.2 beschrieben.

Wie jedoch die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, ist der Test nicht für hochaktive Systeme geeignet. Bei Abbauversuchen an aktiven Photokatalysatoroberflächen zeigte sich ein Grenzwert in der Photoneneffizienz von 0,08 %. Zudem ergaben systematische Messreihen mit Variation in der Lichtintensität und der Konzentration, dass bei einer höheren MB-Konzentration höhere Aktivitäten gemessen werden können. Außerdem zeigte sich, dass die Anfangsabbaugeschwindigkeit vor allem bei höheren Lichtintensitäten von der Lichtintensität unabhängig ist. Es gibt also verschiedene Gründe, die gegen eine Anwendung von MB als Testmolekül für sehr aktive Katalysatoren sprechen.

Der Abbau von MB scheint, wie in Kap. 4.3.5 gezeigt wurde, einer Diffusionskontrolle zu unterliegen, so dass reale Photoneneffizienzen von hochaktiven Schichten so nicht richtig, sondern als zu niedrig bestimmt werden. Die berechnete maximale Photoneneffizienz lag dabei bei 0,075 %, bei der Entfärbung von MB als Farbstofftinte konnte eine Effizienz von 0,45 % erzielt werden. Durch Bewegung der Reaktionslösung, z.B. durch Rühren oder Begasung, kann die Aktivität gesteigert werden, da sich die Diffusionsschichtdicke verringert. Dabei steigt die Photoneneffizienz auf 0,21 % an. Eine Extrapolation ergab für eine Diffusionsschichtdicke von 0 nm bei einer Lichtintensität von 1 mW/cm² eine Aktivität von 0,28 %. Eine Variation der Konzentration und der Lichtintensität führt nur bedingt zu einer Überwindung der Diffusionshemmung. Dazu müssen sehr hohe Konzentrationen >50 µM und sehr niedrige Lichtintensitäten (0,02 mW/cm²) verwendet werden.

Zudem ändert sich das Adsorptionsverhalten des Farbstoffes unter Bestrahlung. Dessen Desorption kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen sogar direkt beobachtet werden.

Als problematisch erwies sich zudem der Abbauweg von MB (Abbildung 2-14), der über das ebenfalls farbige Zwischenprodukt TH ablaufen kann. Dabei liegen die maximalen Absorptionen von MB (663 nm) und TH (599 nm) sehr nah beieinander. Dies erschwert eine genaue Auswertung der Abbaugeschwindigkeit, da diese an verschiedenen

Wellenlängen des MB-Peaks ausgewertet, unterschiedlich sein kann (Kap. 4.3.8). Welchen Einfluss TH dabei auf den Abbau von MB hat, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die Auswertung der Isosbestischen Punkte des Farbstoffgemische MB/TH und des Punktes beim photokatalytischen Abbau von MB, deuten daraufhin, dass der Abbau nicht eindeutig über TH verläuft, sondern noch andere, noch nicht identifizierte, Produkte daneben entstehen.

Für die unter Kap. 4.2 hergestellten und charakterisierten Filme bedeutet dies, dass die eigentlichen Photoneneffizienzen der Schichten viel höher liegen als die gemessenen Werte von durchschnittlichen $\zeta=0,04\%$. Dies zeigen auch Messungen zur Stapelung von beschichteten Galssubstraten (Abbildung 4-34). Dabei konnten bei einer geringen Lichtintensität ($0,2\text{ mW/cm}^2$) Photoneneffizienzen für eine Schicht von $0,8\%$, für eine Kombination von von fünf Filmen von $1,55\%$ erzielt werden.

Der Farbstoff MB ist also aus den diversen angeführten Gründen nicht das geeignete Testmolekül zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von sehr aktiven Schichten. Für solche Systeme ist der Abbau von DCA (Kap. 3.5.2) die bessere Methode. Diese ist zwar apparativ und zeitlich aufwendiger, läuft aber eindeutig ab.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kostengünstige, photokatalytisch hochaktive Schichten entwickelt, die eine gute Stabilität im wässrigen Medium aufweisen. Als Trägermaterialien wurden neben Glassubstraten auch andere Materialien getestet, die für einen späteren großtechnischen Einsatz in Frage kommen. Dazu gehören Glasformkörper wie z.B. Ringe und Kugeln oder Glasfritten, die eine besonders hohe innere Oberfläche aufweisen.

Als Vergleichsproben wurden die Aktivitäten von unterschiedlichen Pulverkatalysatoren als Suspensionen und als fixierte Filme bestimmt (Kap. 4.1.2 und 4.1.3). Diese Ergebnisse wurden mit den physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren verglichen, um so Abhängigkeiten herauszufinden. Dabei zeigte der Abbau von MB keine Abhängigkeiten von den BET-Oberfläche, der Kristallgröße und dem Porenvolumen der Katalysatoren. Der photokatalytische Abbau von DCA hingegen ist durch die BET-Oberfläche und die Kristallgröße der Photokatalysatoren beeinflussbar. Dabei begünstigt eine hohe Katalysatoroberfläche den photokatalytischen Abbau.

Ein Zusammenhang zwischen den ermittelten photokatalytischen Aktivitäten der einzelnen Abbaumethoden (MB und DCA) ist ebenfalls nicht gegeben (Kap. 4.1.4). Der Grund dafür kann allerdings in der Diffusionslimitierung des MB-Abbaus liegen, der zu niedrigere Photoneneffizienzen liefert. Ein solcher Zusammenhang wäre jedoch für eine spätere großtechnische Anwendung wünschenswert gewesen.

Ausgehend von Beschichtungen auf Basis von TiOSO_4 wurden TiO_2 -Schichten hergestellt, die nanokristallin sind und eine Schichtdicke von etwa 80 nm besitzen (Kap. 4.2.1). Die Filme sind in sich homogen und besitzen eine hohe Reproduzierbarkeit in der photokatalytischen Aktivität, der abgeschiedenen Masse und der Filmhomogenität (Kap. 4.2.2). Im Mittel ergibt sich eine Photoneneffizienz von $0,040 \pm 0,004$ % für den Abbau von MB. Diese ermittelten Photoneneffizienzen sind zwar wie Kap. 4.3 zeigt zu niedrig, allerdings zeigte sich in der Bestimmung eine hohe Reproduzierbarkeit. Es wurden durchschnittlich $3,2 \pm 0,3$ mg TiO_2 auf einer Fläche von 9×9 cm² durch dip-coating abgeschieden. Die Haltbarkeit der TiO_2 -Beschichtungen ohne den Zusatz eines Binders ist für einen technischen Langzeiteinsatz noch nicht ausreichend. Sie wird jedoch deutlich durch den Einsatz eines Silizium-Binders verbessert.

Der Preis für einen Liter Beschichtungslösung liegt bei 10,60 € und ist somit im Vergleich recht kostengünstig. Der geringe Preis der entwickelten Beschichtungslösung beruht im

Wesentlichen auf dem niedrigen Preis des TiOSO_4 als Precursor und auf der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, was deutlich kostengünstiger ist und zudem weniger Gefährdungspotential besitzt als organische Lösemittel (Kap.4.2.9). Außerdem ist die Präparation sehr energiesparend, da die Beschichtungslösung nur bei Raumtemperatur gerührt wird und nicht erhitzt oder gekühlt werden muss. So fallen keine großen Energiekosten an.

Ein weiterer Vorteil der entwickelten Herstellungsmethode ist, dass die Beschichtungen direkt aus Lösung hergestellt werden, und das TiO_2 nicht zunächst ausgefällt und resuspendiert wird.

Die Calcinationsprozedur (Kap. 4.2.4) wurde ebenfalls nach ökonomischen Gesichtspunkten entwickelt. Das Optimum in der Calcinationstemperatur lag dabei bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Bei kleineren Calcinationstemperaturen ist die photokatalytische Aktivität zu gering ($400\text{ }^\circ\text{C}$: $0,008\%$), höhere Temperaturen zeigen keine Steigerung der photokatalytischen Aktivität. Die optimale Haltezeit der Temperatur lag dabei bei zwei Stunden. Eine kürzere Calcinierungszeit verringert die Aktivität, bei einer längeren Calcinationsdauer ergibt sich allerdings keine zusätzliche Steigerung in der Photoneneffizienz, während höhere Energiekosten die Folge wären. Bei einer Vortrocknung für eine Stunde bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Calcinierungstemperatur sogar auf eine Stunde reduziert werden.

Zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität wurde der Einfluss der einzelnen Komponenten der Beschichtungslösung näher untersucht (Kap. 4.2.8). Ebenso wurden Metallimprägnierungen an den TiO_2 -Filmen zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität vorgenommen. Dabei erwies sich die Steigerung der Katalysatormasse als einfachstes Mittel, um die photokatalytische Aktivität zu erhöhen (Kap. 4.2.8.1). Dies kann man durch eine höhere Menge an mehr eingesetztem TiO_2 -Precursor oder durch Mehrfachbeschichtung des Substrates erreichen. Mehrfachbeschichtungen können allerdings durch eine Kompaktierung der Schicht für große Schadstoffmoleküle zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche führen, da diese nicht in die dichte Packung der Katalysatopartikel dringen können. Es ist also am einfachsten den TiO_2 -Gehalt in der Beschichtungslösung zu erhöhen. Das Optimum lag dabei bei $40 - 50\text{ g TiOSO}_4$ in 250 mL der Beschichtungslösung. Ein höherer Gehalt führt zu instabilen Schichten.

Die Bestandteile NH_3 und Pluronic F127 erhöhen die Photoneneffizienz nur wenig. NH_3 wurde zunächst verwendet, um eine Art von N-Dotierung der Filme zu erreichen. Es konnte allerdings keine Erhöhung der Aktivität erreicht werden. Für NH_3 lag das Optimum bei 5 mL in 250 mL Beschichtungslösung. Ein höherer Zusatz führt zu sehr großen einzelnen Partikeln, die keine zusammenhängende Schicht mehr bilden. Eine ausreichende Stabilität (Wischtest) ist daher nicht mehr gegeben. Der Zusatz von Pluronic F127 zeigt bei etwa 12 g in 250 mL die höchste Photoneneffizienz. Der Grund für die

Steigerung der Aktivität kann zum einen ein erhöhter Auftrag von TiO_2 durch eine bessere Benetzung sein. Eine andere Möglichkeit kann eine Vergrößerung der Porosität sein, so dass mehr aktive Oberfläche für die photokatalytische Abbauraktion zur Verfügung steht. Der Zusatz des Si-Binders Silres MP42E erhöht zum einen die Stabilität der Schichten, da die Schichten nicht durch Wasser aufquellen und sich vom Substrat ablösen. Zum anderen wird durch den Einsatz des Binders auch die Photoneneffizienz erhöht. Ein Optimum zeigte sich allerdings nicht. Der Austausch von Anionen in der Beschichtungslösung ist ebenfalls keine geeignete Methode, um die photokatalytische Aktivität zu erhöhen.

In Kap. 4.2.6 wurde die Beschichtung verschiedener Formkörper beschrieben und deren Aktivität bestimmt. Zudem wurde die Photoneneffizienz von gestapelten Formkörpern bestimmt, um die Lichtausbeute zu bestimmen. Dabei zeigten vor allem beschichtete Kugeln die besten Aktivitäten im Abbau von MB, beschichtete Fritten bauten hingegen DCA gut ab. In Wiederholungsmessungen zeigten ebenfalls Kugeln die besten Resultate.

Bei der Kombination von mehreren beschichteten Glassubstraten (7 - 8) konnte eine gute Lichtausnutzung erzielt werden. Eine Stapelung von mehreren Schichten übereinander erzielte im MB-Abbau eine Photoneneffizienz von 1,55 % (Kap. 4.2.7). Dies ist in etwa vergleichbar mit Pulverkatalysatoren, die als Suspension verwendet werden.

Es konnte also gezeigt werden, dass aus dem Precursor TiOSO_4 kostengünstig photokatalytisch aktive Beschichtungen hergestellt werden konnten. Neben den geringen Kosten für die Edukte zeichnet sich die Präparation auch durch niedrigen Energieverbrauch bei der Herstellung der Beschichtungslösung und dem Calcinationsprozess aus. Die Haltbarkeit der TiO_2 -Beschichtungen ohne den Zusatz eines Binders ist für einen technischen Langzeiteinsatz noch nicht ausreichend. Sie wird jedoch deutlich durch den Einsatz eines Si-Binders verbessert.

Für einen großtechnischen Einsatz ist die Kombination von mehreren beschichteten Glassubstraten denkbar. Allerdings kann man die Aktivitäten, die bei dem Abbau eines Schadstoffes erzielt werden, nicht ohne weiteres auf einen anderen Schadstoff übertragen.

Während der Ermittlung der photokatalytischen Aktivität von Standardkatalysatoren und der Entwicklung der photokatalytischen Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 , traten einige Unregelmäßigkeiten beim Abbau von MB auf. Bei photokatalytisch sehr aktiven Schichten ergibt sich immer ein Grenzwert in den Photoneneffizienzen von ca. 0,08 % bei einer Farbstoffkonzentration von $15 \mu\text{M}$ MB und einer Lichtintensität von 1 mW/cm^2 (Tabelle 4-25). Die Entfärbung von MB als Farbstofftinte zeigt aber, dass Photoneneffizienzen um 0,4 % für die Filme erreichbar wären (Kap. 4.3.1). Der Grund für dieses Verhalten könnte in dem Adsorptionsverhalten von MB liegen oder durch eine

Diffusionslimitierung der Abbaureaktion bei sehr aktiven Schichten hervorgerufen werden. Deshalb wurde der Abbau von MB näher untersucht.

Zunächst wurde die Adsorption von MB an Pulverkatalysatoren und TiO₂-Beschichtungen bestimmt (Kap. 4.3.3). Dabei wurden die Adsorptionskoeffizienten und die maximal adsorbierbare Farbstoffmenge ermittelt. Die Adsorptionskoeffizienten liegen im Durchschnitt in einem Bereich bei 0,335 1/μM. UV100 besitzt einen kleineren Wert (0,174 1/μM) und S150 mit 0,719 1/μM einen größeren.

Der Adsorptionskoeffizient und die maximale adsorbierte Farbstoffmenge wurde mit den physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren (BET, Kristallgröße und Porenvolumen) verglichen. Ein Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften konnte nicht gezeigt werden. Ebenso wurde untersucht, ob die photokatalytische Aktivität beim Abbau von MB und dessen Adsorptionseigenschaften auf TiO₂ eine Übereinstimmung zeigen. Eine einfache Abhängigkeit konnte dabei nicht gefunden werden.

Untersuchungen der Farbstoffadsorption an Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ (Kap. 4.3.6) zeigten eine mit den Pulverkatalysatoren vergleichbare Adsorptionskonstante von 0,358 1/μM. Die maximale Farbstoffadsorption betrug 0,00037 μmol/cm². Dies entspricht in etwa einer Monolage von senkrecht auf der Oberfläche angeordneten Molekülen (0,00034 μmol/cm²). Für planar angeordnete Farbstoffmoleküle besteht eine Monolage dagegen lediglich aus 0,00014 μmol/cm².

Bei den Untersuchungen, ob der photokatalytische Abbau von MB diffusionskontrolliert ist, wurde die Farbstoffkonzentration systematisch vergrößert und die Lichtintensität verkleinert. Eine Anströmung der TiO₂-Oberfläche (Kap. 4.3.7.2) soll zudem die Diffusionsschichtdicke verkleinern.

Bei der Entfärbung von MB als Farbstofftinte konnte eine Photoneneffizienz von 0,45 % erzielt werden (Kap. 4.3.1).

Durch zunehmende Bewegung der Reaktionslösung konnte gezeigt werden, dass der photokatalytische Abbau beschleunigt wird (Kap. 4.3.7.2). Der Grund dafür liegt in der Abnahme der Diffusionsschichtdicke, die mit zunehmender Strömung kleiner wird. Die Abnahme der Schichtdicke ist dabei direkt proportional zu Steigerung der photokatalytischen Aktivität. Dabei kann durch Extrapolation bei einer Diffusionsschichtdicke von 0 nm eine Photoneneffizienz von 0,28 % bestimmt werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Reaktionslösung gerührt oder durch Luft bzw. Stickstoff begast wird. Eine Umwandlung von MB zu LMB bei einer Begasung mit N₂ ist nicht zu erwarten, da sich im Versuchsaufbau immer genug Sauerstoff befindet, um die Bildung von LMB zu vermeiden.

Durch eine Erniedrigung der Bestrahlungsstärke im statischen Versuchsaufbau zeigte sich, dass der Abbau von MB diffusionslimitiert ist. Die ermittelten β-Werte liegen bei 0,2 - 0,3 und steigt ebenfalls erst bei einer hohen Konzentration an (Kap. 4.3.5.1). Die

bestimmten Anfangsabbauraten sind in einem Lichtintensitätsbereich von 0,2 bis 1,0 mW/cm² unabhängig von der Lichtintensität. Erst unter 0,2 mW/cm² zeigt sich eine Abhängigkeit von der Lichtstärke. Photoneneffizienzen die aus k_0 bestimmt wurden liegen in einem Bereich von 0,116 % bis 0,283 % in einem Intensitätsbereich zwischen 0,2 und 1,0 mW/cm² (Kap. 4.3.5.2). Bei sehr kleiner Lichtintensität (0,02 mW/cm²) steigt die Aktivität auf 1,910 % an.

Im Vergleich zu Adsorptionskonstanten im Dunkeln ist die Desorption unter Bestrahlung begünstigt. Dies kann sogar unter bestimmten Reaktionsbedingungen direkt beobachtet werden (Kap. 4.3.6).

Eine Änderung der Farbstoffkonzentration und der Lichtintensität in einem dynamischen System zeigte allerdings, dass der Abbau trotzdem noch diffusionslimitiert ist (Kap. 4.3.7.4 und 4.3.7.5). Die β -Werte liegen immer noch unter 0,5 und deuten daraufhin, dass der Abbau durch den Transport des Farbstoffmoleküls an die Oberfläche limitiert ist. Im Gegenteil zum unbewegten System ist die Anfangsabbaugeschwindigkeit schon unter 0,4 mW/cm² von der Lichtintensität abhängig. Die aus k_0 bestimmten Photoneneffizienzen liegen wie schon im unbewegten System zwischen 0,080 % und 0,274 %. Sie steigen ebenfalls bei kleiner werdender Lichtintensität an.

Als problematisch erwies sich ebenfalls der Abbauweg des MB, da dabei das farbige Zwischenprodukt TH entstehen kann. Dabei liegen die maximalen Absorptionen von MB (663 nm) und TH (599 nm) sehr nah beieinander. Dies erschwert eine genaue Auswertung der Abbaugeschwindigkeit. Wird beispielsweise der MB-Peak bei verschiedenen Wellenlängen ausgewertet, ergeben sich unterschiedliche scheinbare Abbauraten (Kap. 4.3.7.4). Welchen Einfluss TH dabei auf den Abbau von MB hat, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die Auswertung der Isosbestischen Punkte des Farbstoffgemische MB/TH und des Punktes beim photokatalytischen Abbau von MB, deuten daraufhin, dass weitere, nichtfarbige Produkte entstehen.

Der Abbau von MB durch die Photokatalyse ist zwar ein weitverbreiteter Test zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität, der wegen seiner einfachen Messweise und dem damit verbundenen relativ geringen Messaufwand häufig verwandt wird, er ist aber aus den verschiedenen angeführten Gründen nicht als Aktivitätstest für hochaktive Beschichtungen geeignet. Die Diffusionskontrolle führt zu niedrigeren Photoneneffizienzen, reale Aktivitäten können so nicht bestimmt werden. Für die unter Kap. 4.2 hergestellten und charakterisierten Filme bedeutet dies, dass die eigentlichen Photoneneffizienzen der Schichten viel höher liegen als die gemessenen durchschnittlichen scheinbaren 0,04 %. Dies zeigen auch Messungen zur Stapelung von beschichteten Galssubstraten (Abbildung 4-34). Dabei konnten bei einer geringen

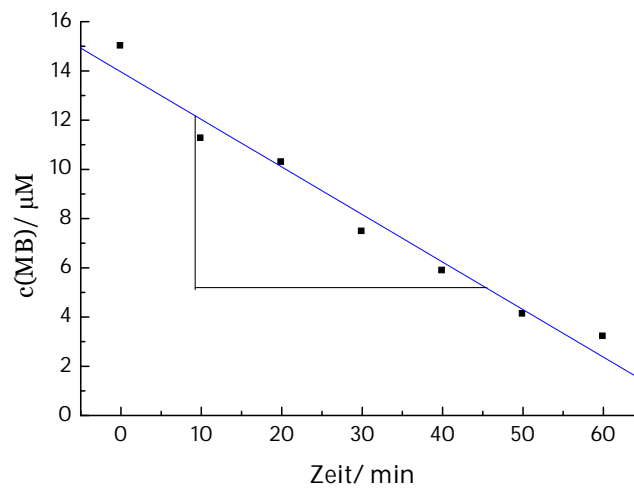
Lichtintensität ($0,2 \text{ mW/cm}^2$) Photoneneffizienzen für eine Schicht von $0,8 \%$, für eine Kombination von von fünf Filmen von $1,55 \%$ erzielt werden.

Für solche Systeme sind andere Testmethoden wie z.B. der Abbau von DCA (Kap. 3.5.2) die bessere Methode, obwohl dieser apparativ und zeitlich aufwendiger ist. Er verläuft jedoch eindeutiger ohne komplizierte Abbauwege und ist bei der hohen Konzentration von 1 mM nicht diffusionskontrolliert.

6 Anhang

6.1 Beispielberechnung der Photoneneffizienz

Gegeben ist folgende Abnahme der MB-Konzentration:



Daraus ergibt sich die Steigung: $-0,19318 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{L}$. Für ein Reaktorvolumen von 100 mL, und einer bestrahlten Fläche von $0,002025 \text{ m}^2$ ergibt sich eine Rate R_0 von $1,16 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}/\text{h}$.

Der Photonenfluss I_0 berechnet für eine Lichtintensität von $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ($10 \text{ W}/\text{m}^2$) ergibt sich mit $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ und $c=2,998 \cdot 10^8 \text{ m}/\text{s}$ bei einer Wellenlänge von 350 nm zu:

$$I_0 = \frac{I \cdot \lambda}{N_A \cdot h \cdot c^*}$$

$E = 5,86 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,76 \cdot 10^{18} \text{ hv}/\text{s} = 2,93 \cdot 10^{-6} \text{ molhv}/\text{s} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ molhn}/\text{m}^2\text{h}$. Auf die Fläche berechnet: $0,000213 \text{ molhv}/\text{h}$

Aus

$$\zeta = \frac{\text{Anzahl der photochemisch umgesetzten Moleküle}}{\text{Anzahl der eingestrahnten Photonen}} = \frac{R_0}{I_0}$$

ergibt sich die Photoneneffizienz zu $0,005451$ bzw. $0,545\%$

6.2 Kostenberechnung der Beschichtungslösungen

Die Preise der Chemikalien wurde dem Sigma-Aldrich Katalog entnommen.

1)

TiOSO₄: 180 €/ 2 kg

Pluronic F127: 134 €/ 1 kg

NH₃: 28,50 €/ 3,75 L

Preis: 2,65 €/ 250 mL Lösung

10,60 €/ 1 L Lösung

2) nach Lit. [99]

TEOT: 159,50 €/ 250 g

Pluronic F127: 134 €/ 1 kg

HCl: 59,20 €/ 2,5 L

Ethanol: 84,30 €/ 1 L

Preis: 16,36 €/ 100 mL Lösung

181,70 €/ 1 L Lösung

3) nach Lit. [100]

TIP: 65,7 €/ 250 mL

HCl: 59,20 €/ 2,5 L

Ethanol: 84,30 €/ 1 L

Preis: 24,1 €/ 250 mL Lösung

104,78 €/ 1 L Lösung

Literaturverzeichnis

- (1) Hollemann; Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. ed.; de Gruyter: Berlin, 1995; 'Vol. 101.
- (2) Sagawe, G.; Brandi, R. J.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E. *Solar Energy* **2004**, *77*, (5), 471-489.
- (3) Sagawe, G.; Brandi, R. J.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E. *Chemical Engineering Science* **2003**, *58*, (12), 2601-2615.
- (4) Sagawe, G.; Brandi, R. J.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E. *Chemical Engineering Science* **2003**, *58*, (12), 2587-2599.
- (5) Riedel, *Anorganische Chemie*. ed.; de Gruyter Verlag: Berlin, 1994; 'Vol.' 3.
- (6) Binnewies, *Allgermeine und Anorganische Chemie*. ed.; Spektrum Verlag: Heidelberg, 2003; 'Vol.' 1.
- (7) Mohamed, M. M.; Al-Esaimi, M. M. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2006**, *255*, (1-2), 53-61.
- (8) Baghriche, O.; Djebbar, K.; Sehili, T.; Rouag, D.; Bouchoul, A. *Asian Journal of Chemistry* **2006**, *18*, (3), 2136-2144.
- (9) <http://www.roempp.com/prod/index1.html>.
- (10) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, (1), 69-96.
- (11) Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, (1), 82-86.
- (12) Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, (19), 4545-4549.
- (13) Bacsa, R. R.; Kiwi, J. *Applied Catalysis B-Environmental* **1998**, *16*, (1), 19-29.
- (14) Ohtani, B. In *What ist Degussa P25? Crystal Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles, and Photocatalytic Activity Test*, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sydney, Australia, 2008; Sydney, Australia, 2008; p. 37.
- (15) Hidalgo, M. C.; Bahnemann, D. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005**, *61*, (3-4), 259-266.
- (16) Ge, L.; Xu, M. X.; E, L.; Tian, Y. M.; Fang, H. B., Preparation of TiO₂ thin films using inorganic peroxo titanate complex and autoclaved sols as precursors. In *High-Performance Ceramics Iii, Pts 1 And 2*, ed.; 2005; 'Vol.' 280-283, p. 809-812.

- (17) Tolchev, A. V.; Pervushin, V. Y.; Kleshchev, D. G. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2001**, 74, (10), 1631-1635.
- (18) Dörfler, *Grenzflächen und Kolloischemie*. ed.; Wiley VCH: Weinheim, 1994; 'Vol.' 1, p 190.
- (19) Choi, B. C.; Xu, L. H.; Kim, H. T.; Bahnemann, D. W. *Journal of Industrial And Engineering Chemistry* **2006**, 12, (5), 663-672.
- (20) Hidalgo, M. C.; Sakthivel, S.; Bahnemann, D. *Applied Catalysis A-General* **2004**, 277, (1-2), 183-189.
- (21) Messina, P. V.; Schulz, P. C. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 299, (1), 305-320.
- (22) Landau, L. D.; Levich, B. G. *Acta Physiochim* **1942**, (17), 42 - 54.
- (23) Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. *Chemistry of Materials* **1999**, 11, (8), 2132-2140.
- (24) Yu, J. G.; Yu, J. C.; Ho, W. K.; Jiang, Z. T. *New Journal of Chemistry* **2002**, 26, (5), 607-613.
- (25) Kim, D. J.; Hahn, S. H.; Oh, S. H.; Kim, E. J. *Materials Letters* **2002**, 57, (2), 355-360.
- (26) Lee, H. J.; Hahn, S. H.; Kim, E. J.; You, Y. Z. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, (11), 3683-3688.
- (27) Hufschmidt, D.; Liu, L.; Selzer, V.; Bahnemann, D. *Water Science and Technology* **2004**, 49, (4), 135-140.
- (28) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, (5358), 37-+.
- (29) Herrmann, J. M. *Catalysis Today* **1999**, 53, (1), 115-129.
- (30) Bahnemann, D. *Solar Energy* **2004**, 77, (5), 445-459.
- (31) Gratzel, M.; Frank, A. J. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, (15), 2964-2967.
- (32) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2005**, 44, (12), 8269-8285.
- (33) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *Environmental Science & Technology* **1991**, 25, (3), 494-500.
- (34) Mills, A.; Wang, J. S.; Ollis, D. F. *Journal of Catalysis* **2006**, 243, (1), 1-6.
- (35) Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. *Applied Catalysis B-Environmental* **2004**, 49, (1), 1-14.
- (36) Kominami, H.; Murakami, S.; Kato, J.; Kera, Y.; Ohtani, B. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (40), 10501-10507.
- (37) Dillert, R.; Siemon, U.; Bahnemann, D. *Chemical Engineering & Technology* **1998**, 21, (4), 356-+.

- (38) Haarstrick, A.; Kut, O. M.; Heinzle, E. *Environmental Science & Technology* **1996**, 30, (3), 817-824.
- (39) Subramanian, V.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M. *Clean Products and Processes* **2000**, 2, (3), 149-156.
- (40) Lindner, M.; Bahnemann, D. W.; Hirthe, B.; Griebler, W. D. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* **1997**, 119, (2), 120-125.
- (41) Sakthivel, S.; Kisch, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (40), 4908-4911.
- (42) Sakthivel, S.; Janczarek, M.; Kisch, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (50), 19384-19387.
- (43) Tachikawa, T.; Tojo, S.; Kawai, K.; Endo, M.; Fujitsuka, M.; Ohno, T.; Nishijima, K.; Miyamoto, Z.; Majima, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (50), 19299-19306.
- (44) Chan, S. C.; Barteau, M. A. *Langmuir* **2005**, 21, (12), 5588-5595.
- (45) Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C.; Labou, D.; Neophytides, S. G.; Falaras, P. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, 42, (2), 187-201.
- (46) Serpone, N.; Salinaro, A. *Pure and Applied Chemistry* **1999**, 71, (2), 303-320.
- (47) Proft, In ed.; 'Ed.'^'Eds.' 2006; 'Vol.' p^pp.
- (48) Marugan, J.; Hufschmidt, D.; Sagawe, G.; Selzer, V.; Bahnemann, D. *Water Research* **2006**, 40, (4), 833-839.
- (49) Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Cozzoli, P. D.; Mascolo, G.; Passino, R.; Agostiano, A. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005**, 55, (2), 81-91.
- (50) Ou, Y.; Lin, J. D.; Zou, H. M.; Liao, D. W. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2005**, 241, (1-2), 59-64.
- (51) Tschirch, J.; Bahnemann, D.; Wark, M.; Rathousky, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2008**, 194, (2-3), 181-188.
- (52) Prah, S. <http://omlc.ogi.edu/spectra/mb/index.html>.
- (53) <http://de.wikipedia.org/wiki/Methylenblau>.
- (54) Zhang, T. Y.; Oyama, T.; Horikoshi, S.; Hidaka, H.; Zhao, J. C.; Serpone, N. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, 73, (3), 287-303.
- (55) Yu, Z. Q.; Chuang, S. S. C. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (37), 13813-13820.
- (56) Mills, A.; Wang, J. S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1999**, 127, (1-3), 123-134.
- (57) Lee, S. K.; Mills, A. *Chemical Communications* **2003**, (18), 2366-2367.
- (58) Mills, A.; McFarlane, M. *Catalysis Today* **2007**, 129, (1-2), 22-28.
- (59) Mills, A.; McGrady, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2008**, 193, (2-3), 228-236.

- (60) Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, 31, (2), 145-157.
- (61) Yang, Y.; Wu, Q. Y.; Guo, Y. H.; Hu, C. W.; Wang, E. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2005**, 225, (2), 203-212.
- (62) Toyoda, M.; Nanbu, Y.; Nakazawa, Y.; Hirano, M.; Inagaki, M. *Applied Catalysis B-Environmental* **2004**, 49, (4), 227-232.
- (63) Wu, C. H.; Chern, J. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, (19), 6450-6457.
- (64) Yan, X. L.; Ohno, T.; Nishijima, K.; Abe, R.; Ohtani, B. *Chemical Physics Letters* **2006**, 429, (4-6), 606-610.
- (65) DIN52980-2007-11, Photocatalytic activity of surfaces- Determination of photocatalytic activity in aqueous medium by degradation of methylene blue; 2007.
- (66) JISR1703-2, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for self-cleaning performance of photocatalytic materials -- Part 2: Decomposition of wet methylene blue; 2007.
- (67) Li Puma G., Y. P. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (9), 3246 - 3254.
- (68) Peill, N. J.; Hoffmann, M. R. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* **1997**, 119, (3), 229-236.
- (69) Peill, N. J.; Bourne, L.; Hoffmann, M. R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1997**, 108, (2-3), 221-228.
- (70) Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R.; Goslich, R. *Catalysis Today* **2000**, 58, (2-3), 199-230.
- (71) Van Gerven, T.; Mul, G.; Moulijn, J.; Stankiewicz, A. *Chemical Engineering and Processing* **2007**, 46, (9), 781-789.
- (72) Lim, T. H.; Kim, S. D. *Chemosphere* **2004**, 54, (3), 305-312.
- (73) Hamill, N. A.; Weatherley, L. R.; Hardacre, C. *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, 30, (1-2), 49-60.
- (74) Hossain, M.; Ameen, M. M.; Raupp, G. B. *Advances in Environmental Research* **1999**, 3, (1).
- (75) Andersson, M.; Birkedal, H.; Franklin, N. R.; Ostomel, T.; Boettcher, S.; Palmqvist, A. E. C.; Stucky, G. D. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (6), 1409-1415.
- (76) Falaras, P.; Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bernard, M. C. *International Journal of Photoenergy* **2003**, 5, (3), 123-130.
- (77) Stathatos, E.; Lianos, P. *Langmuir* **2000**, 16, (5), 2398-2400.
- (78) Bahnemann, D. W.; Kholuiskaya, S. N.; Dillert, R.; Kulak, A. I.; Kokorin, A. I. *Applied Catalysis B-Environmental* **2002**, 36, (2), 161-169.
- (79) Kun, R.; Szekeres, M.; Dekany, I. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, 68, (1-2), 49-58.

- (80) <http://de.wikipedia.org/wiki/Young-Laplace-Gleichung>. (17.11.2008),
- (81) Wu, C. H. *Chemosphere* **2004**, 57, (7), 601-608.
- (82) Tang, J. W.; Zou, Z. G.; Yin, J.; Ye, J. *Chemical Physics Letters* **2003**, 382, (1-2), 175-179.
- (83) Fetterolf, M. L.; Patel, H. V.; Jennings, J. M. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2003**, 48, (4), 831-835.
- (84) Ryu, J.; Choi, W. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, (1), 294-300.
- (85) Blasius, J., *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. ed.; S. Hirzel Verlag: Stuttgart, 1995; 'Vol.' 14.
- (86) Horst, F.; Rueda, E. H.; Ferreira, M. L. *Enzyme and Microbial Technology* **2006**, 38, (7), 1005-1012.
- (87) Yang, H. F.; Fu, P. F. *Surface Review and Letters* **2008**, 15, (4), 337-344.
- (88) Enriquez, R.; Agrios, A. G.; Pichat, P. *Catalysis Today* **2007**, 120, (2), 196-202.
- (89) Kim, S. W.; Kang, M.; Choung, S. J. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2005**, 11, (3), 416-424.
- (90) <http://www.hoenle.de/uv-produkte/uv-anlagen-messtechnik/uv-messgeraet/>. (28.10.2008),
- (91) Chun, H.; Tang, Y. C.; Lin, L. Y.; Hao, Z. P.; Wang, Y. Z.; Tang, H. X. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004**, 79, (3), 247-252.
- (92) http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll/Infobase/uberschrift42518?f=templates&fn=_main-h.htm&2.0. (11.11.2008),
- (93) Hahner, G.; Marti, A.; Spencer, N. D.; Caseri, W. R. *Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, (19), 7749-7757.
- (94) <http://chemie.fb2.fh-frankfurt.de/ACH-Vorlesung/394Bindungslaen.htm>.
- (95) Anderson, C.; Bard, A. J. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, (24), 9882-9885.
- (96) Anderson, C.; Bard, A. J. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, (51), 17963-17963.
- (97) Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2002**, 77, (1), 102-116.
- (98) Wang, C. Y.; Pagel, R.; Dohrmann, J. K.; Bahnemann, D. W. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9, (5-6), 761-773.
- (99) Wark, M.; Tschirch, J.; Bartels, O.; Bahnemann, D.; Rathousky, J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 84, (1-3), 247-253.
- (100) Alam, M. J.; Cameron, D. C. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2002**, 25, (2), 137-145.

- (101) Alberius, P. C. A.; Frindell, K. L.; Hayward, R. C.; Kramer, E. J.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (8), 3284-3294.
- (102) Namin, H. E.; Hashemipour, H.; Ranjbar, M. *International Journal of Modern Physics B* **2008**, 22, (18-19), 3210-3215.
- (103) Langmuir, I. *Journal of American Chemical Society* **1918**, 40, 1361.
- (104) Karaca, S.; Gurses, A.; Acikyildiz, M.; Ejder, M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 115, (3), 376-382.
- (105) Kapinus, E. I.; Khalyavka, T. A.; Viktorova, T. I. *Russian Journal of Physical Chemistry* **2006**, 80, (8), 1240-1243.
- (106) Chen, F.; Zhao, J. C.; Hidaka, H. *Research on Chemical Intermediates* **2003**, 29, (7-9), 733-748.
- (107) Kapinus, E. I.; Khalyavka, T. A.; Shimanovskaya, V. V.; Viktorova, T. I.; Strelko, V. V. *International Journal of Photoenergy* **2003**, 5, (3), 159-166.
- (108) Hufschmidt, D.; Bahemann, D.; Testa, J. J.; Emilio, C. A.; Litter, M. I. *Journal of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry* **2002**, 148, (1-3), 223-231.
- (109) http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/ilr/tfd/studium/dateien/Thermofluidodynamik_U.pdf. (14.11.2008),
- (110) Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1997; 'Vol.' 4.
- (111) Ollis, D. F. *Topics in Catalysis* **2005**, 35, (3-4), 217-223.
- (112) Lu, G. Q.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. *Journal of Chemical Physics* **1995**, 102, (11), 4657-4662.
- (113) Choo, K. H.; Tao, R.; Kim, M. J. *Journal of Membrane Science* **2008**, 322, (2), 368-374.
- (114) Mendive, C. B. Effects of the UV(A) light on chemical reactions at the interface metal oxide/aqueous solution. Universidad Nacional de San Martin, San Martin, 2007.
- (115) Hamann, V., *Elektrochemie*. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998; 'Vol.' 3.
- (116) <http://de.wikipedia.org/wiki/Reynolds-Zahl>. (14.11.2008),

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Ansatzberechnung der hergestellten Filme	- 29 -
Tabelle 4-1: Charakteristische Eigenschaften der Pulverkatalysatoren: BET-Oberfläche, Langmuir-Oberfläche, Kristallgröße und kristalline Phase	- 42 -
Tabelle 4-2: Herstellerangaben [54, 81-83] der BET-Oberfläche, Kristallgröße und kristallinen Phase der Standardkatalysatoren	- 43 -
Tabelle 4-3: Vergleich von Photoneneffizienzen für Pulverkatalysatoren in Suspensionen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen bestimmt über den Abbau von DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO ₃ , pH=3, sauerstoffgesättigt) und den Abbau MB (100 mL, 15 μM, 1 mW/cm ²)	- 45 -
Tabelle 4-4: Photoneneffizienzen aus Lit. [27] # und berechnet nach Lit. [84] *	- 46 -
Tabelle 4-5: Bestimmtheitsmaße der linearen Korrelationen der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA und der physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren	- 47 -
Tabelle 4-6: Vergleich von Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB bei Filmen aus 3,3 mg/cm ² Katalysator mit und ohne Si-Binder (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt)	- 48 -
Tabelle 4-7: Vergleich der Photoneneffizienz des MB-Abbaus von Schichten aus verschiedenen Katalysatoren mit unterschiedlichen Konzentrationen bei Zugabe von Silres MP42E (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt)	- 49 -
Tabelle 4-8: Photoneneffizienzen von verschiedenen Katalysatorfilmen für den Abbau von DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO ₃ , pH=3, sauerstoffgesättigt)	- 51 -
Tabelle 4-9: Auswertung der ermittelten Photoneneffizienzen in % (MB-Abbau: 10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt) von sechs verschiedenen Ansätzen aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/NH ₃ , Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung	- 57 -
Tabelle 4-10: Auswertung der ermittelten Photoneneffizienzen in % (MB-Abbau: 10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt) von Vorder- und Rückseite von Beschichtungen aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/NH ₃ , Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung	- 57 -
Tabelle 4-11: Auswertung der abgeschiedenen TiO ₂ -Masse von Beschichtungen aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/NH ₃ von vier verschiedenen Ansätzen, Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung	- 58 -
Tabelle 4-12: Überblick über das Partikelwachstum in einer Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO ₄ / Pluronic F127/ NH ₃	- 61 -
Tabelle 4-13: Abbauraten und Photoneneffizienzen des MB-Abbaus (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt) von Filmen aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/ NH ₃ , die bei unterschiedlicher Calcinationstemperatur (Calcinationszeit: 2 h, Aufheizrate: 7,5 °C/min) hergestellt wurden -	62 -
Tabelle 4-14: Zusammenhang zwischen der abgewaschenen Masse der Filme aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/ NH ₃ und der Photoneneffizienz ermittelt über den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt) von der Aufheizrate (Calcinationszeit: 2 h, Calcinationstemperatur: 500 °C)	- 64 -
Tabelle 4-15: Abhängigkeit der abgewaschenen Masse bei Filmen aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/ NH ₃ und der Photoneneffizienz ermittelt durch den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt) von der Calcinationszeit bei 500 °C (Aufheizrate: 7,5 °C/min)	- 65 -
Tabelle 4-16: Abhängigkeit der abgewaschenen Masse von Filmen aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/ NH ₃ und der Photoneneffizienz ermittelt durch den Abbau von MB (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt) bei einer Trocknung von 1 h bei 100 °C und anschließender Calcination bei 500 °C, Calcinationszeit: 2 h, Aufheizrate: 7,5 °C/min	- 66 -
Tabelle 4-17: Vergleich des Kontaktwinkel von Filmen aus g TiOSO ₄ / Pluronic 127/ NH ₃ ohne und mit Si-Binder unter UV-Bestrahlung (1 mW/cm ² , Messung nach 24 h)	- 70 -
Tabelle 4-18: Photoneneffizienzen von MB-Abbau Wiederholungsmessungen (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm ² , 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung) an Filmen aus a) Filme aus TiOSO ₄ /Pluronic F127/NH ₃ , b) Filme aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/NH ₃ / Silres MP42E	- 71 -

- Tabelle 4-19: Abhängigkeit zwischen der aufgetragenen Menge an TiO_2 und der photokatalytischen Aktivität (MB: 10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt; DCA: 1 mM DCA, 10 mM KNO_3 , pH=3, sauerstoffgesättigt), - 72 -
- Tabelle 4-20: Photoneneffizienzen von MB-Abbau Wiederholungsmessungen (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung) an Filmen auf Kugeln und Fritten- 73 -
- Tabelle 4-21: Übersicht über die Zunahme der abgeschiedenen Katalysatormenge und der Schichtdicke (gemessen über Profilometrie) von Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 - 82 -
- Tabelle 4-22: Zunahme der Dichte der TiO_2 -Beschichtung aus TiOSO_4 als Precursor bei Mehrfachbeschichtungen (berechnet mit Werten aus Tabelle 4-21)..... - 82 -
- Tabelle 4-23: Photoneneffizienzen des MB-Abbaus (10 mL 15 μM MB, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt) von Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 vor und nach der Imprägnierung mit Metallen..... - 89 -
- Tabelle 4-24: Abbauraten und Photoneneffizienzen der Entfärbung von MB-Tinte bei Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei verschiedenen Lichtintensitäten (Fläche: 2,5 x 2,5 cm^2)- 94 -
- Tabelle 4-25: Photoneneffizienzen von aus Standardpulverkatalysatoren hergestellten Schichten (3,3 mg/cm^2) auf Glas, bestimmt über den Abbau von MB mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (15 μM und 50 μM MB, 1 mW/cm^2 , unbewegt, Fläche: 12,56 cm^2) . - 96 -
- Tabelle 4-26: Aus Abbildung 4-55 bestimmte LANGMUIR Adsorptionskoeffizienten und maximale adsorbierte Farbstoffbeladung (10 g/L, 24 h Adsorption, RT, pH 6,5) - 99 -
- Tabelle 4-27: Bestimmtheitsmaße der linearen Korrelationen der maximalen Farbstoffbeladung und des Adsorptionskoeffizienten von MB von den physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren - 102 -
- Tabelle 4-28: Geschwindigkeitskonstanten des MB-Abbaus bei verschiedenen Konzentrationen und Lichtintensitäten (10 mL, ungerührt, Fläche: 12,56 cm^2) - 105 -
- Tabelle 4-29: Abbauraten und Photoneneffizienzen des MB-Abbaus bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen und Lichtintensitäten (10 mL, ungerührt, Fläche: 12,56 cm^2) - 106 -
- Tabelle 4-30: Aus Gl. 4-12 und Abbildung 4-62 kalkulierte \square -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB bei verschiedenen Lichtintensitäten und Konzentrationen - 108 -
- Tabelle 4-31: Aus Gl.4-14 und Abbildung 4-66 kalkulierte k_0 und K_{LH} -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB an Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei verschiedenen Lichtintensitäten (10 mL c_0 : 10, 15, 20, 50 μM ; Fläche 12,56 cm^2 , ungrührt) ... - 111 -
- Tabelle 4-32: Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeiten des Abbaus von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Stickstoff, Luft und bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten - 119 -
- Tabelle 4-33: Photoneneffizienzen des Abbaus von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Stickstoff, Luft und bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten..... - 120 -
- Tabelle 4-34: Bestimmung der Re-Zahl aus dem Winkelgeschwindigkeiten, dem Radius des Reaktors (3,25 cm) und der Viskosität (Wasser: 0,01 cm^2/s) und Bestimmung der Diffusionsschichtdicken für den Abbau von MB an Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 unter Rühren..... - 120 -
- Tabelle 4-35: Nach Gl. 4-12 berechneten \square -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB bei verschiedenen Lichtintensitäten und Konzentrationen für unterschiedliche Arten der Durchführung (100 mL, $I = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$)..... - 125 -
- Tabelle 4-36: Berechnete k_0 und K_{LH} -Werte für den photokatalytischen Abbau von MB an Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 bei verschiedenen Lichtintensitäten (100 mL c_0 : 10, 15, 20, 50 μM ; Fläche: 20,25 cm^2 , verschiedene Durchführung)..... - 126 -
- Tabelle 4-37: Scheinbare Abbauraten von MB ermittelt bei drei verschiedenen Wellenlängen im statischen und im mit Luft begasten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2) - 129 -
- Tabelle 4-38: Abbauraten und Photoneneffizienzen der Entfärbung TH bei Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 verschiedenen Lichtintensitäten (100 mL, 15 μM TH, 4,5 x 4,5 cm^2 , luftbegast)..... - 133 -

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Kristallstrukturen von a) Brookit, b) Rutil und c) Anatas [8]	6 -
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration [18] ..	9 -
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des spin-coating-Verfahrens, a) Auftragen der Beschichtungslösung, b) Rotation des Substrats, c) Schichtdickeneinstellung durch Variation der Drehzahl und Drehdauer	10 -
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des dip-coating-Verfahrens, a) Eintauchen in die Beschichtungslösung, b) Herausziehen des Substrates mit definierter Geschwindigkeit, c) Verdampfen des Lösungsmittels.....	11 -
Abbildung 2-5: REM-Aufnahmen von reinen TiO ₂ -Filmen hergestellt bei verschiedenen Calcinationstemperaturen; a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C [26]	13 -
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung von Redox-Potentialen und dem Mechanismus der Photokatalyse [29,30].....	14 -
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsrate von der eingestrahlten Lichtintensität.....	16 -
Abbildung 2-8: Elektronenübertragung von TiO ₂ -Photokatalysatoren auf Edelmetallen	17 -
Abbildung 2-9: Emissionsspektrum der in dieser Arbeit verwendeten Osram Eversun Lampen [47] -	18 -
Abbildung 2-10: pH-Wertabhängigkeit der Oxidation von DCA [40]	20 -
Abbildung 2-11: a) Methylenblau (MB); b) Leuko-Methylenblau (LMB).....	20 -
Abbildung 2-12: Absorptionsspektrum des photokatalytischen MB-Abbaus (Absorptionsmaximum bei 664 nm) zu Thionin (Absorptionsmaximum bei etwa 600 nm) an mesoporösen TiO ₂ -Filmen; das eingefügte Bild zeigt den Abbau von MB an Pilkington Active® [51]	21 -
Abbildung 2-13: Möglicher photokatalytischer Abbau von Methylenblau [60].....	22 -
Abbildung 2-14: Photokatalytischer Abbau von Methylenblau zu Thionin über eine N-Demethylierung [55]	23 -
Abbildung 2-15: a) DSSR Pilotanlage bei der Volkswagen AG in Wolfsburg, b) TFFBR Pilotanlage auf dem Gelände einer Textilfabrik in Tunesien [30]	25 -
Abbildung 2-16: Schematische Darstellung eines a) Rohrreaktors [72] und eines b) Spiralreaktor ..	26 -
Abbildung 2-17: Schematische Darstellung eines a) rotierenden Scheibenreaktors [73] und eines b) Photoreaktors mit honigwabenartigen Trägermaterialien [74].....	26 -
Abbildung 3-1: Hergestellter Film aus TiO ₂ -Pulverkatalysator	28 -
Abbildung 3-2: Hergestellter TiO ₂ -Film aus TiOSO ₄ / Pluronic F127/ NH ₃	30 -
Abbildung 3-3: Schematischer Versuchsaufbau zur photokatalytischen Oxidation von Methylenblau	31 -
Abbildung 3-4: Schematischer Versuchsaufbau zur dynamischen photokatalytischen Oxidation von Methylenblau	32 -
Abbildung 3-5: Filmhalterung zur Bestrahlung und Messung der Absorption von Farbstofftinten auf beschichteten Oberflächen.....	33 -
Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau zur photokatalytischen Oxidation von Dichloressigsäure -	33 -
Abbildung 3-7: Transmissionsspektrum des verwendeten Filters (50 %T bei 320 nm)	34 -
Abbildung 3-8: Dreiphasenpunkt des Kontaktwinkels	35 -
Abbildung 3-9: REM-Probenträger mit beschichtetem Glassubstrat, fixiert mit Silberleitlack ..	40 -
Abbildung 4-1: Bestimmung der Abbaurrate aus der Anfangsgeschwindigkeit der zutitrierten Menge an NaOH beim Abbau von DCA (1 mM DCA, 10 mM KNO ₃ , pH=3, sauerstoffgesättigt) ...	44 -
Abbildung 4-2: Bestimmung der Abbaurrate aus der Abnahme der Methylenblau-Konzentration (100 mL, 15 µM, 1 mW/cm ²)	44 -
Abbildung 4-3: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA von der BET-Oberfläche der Pulverkatalysatoren	46 -

- Abbildung 4-4: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA von der Kristallgröße der Pulverkatalysatoren..... - 47 -
- Abbildung 4-5: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen des photokatalytischen Abbaus von MB und DCA von dem Porenvolumen der Pulverkatalysatoren - 47 -
- Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Photoneneffizienz von Filmen von der Katalysatorkonzentration bestimmt über den Abbau von MB (10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt); (■) P25, (○) PC50, (▲) PC500, (▽) S150, (◆) UV100..... - 50 -
- Abbildung 4-7: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen zwischen photokatalytischem MB- und DCA-Abbau in unterschiedlichen Katalysatorsuspensionen - 52 -
- Abbildung 4-8: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen zwischen photokatalytischem MB- und DCA-Abbau in unterschiedlichen Katalysatorfilmen - 52 -
- Abbildung 4-9: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen a) BF-TEM Querschnittsaufnahme eines Filmes aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, b) Aufnahme des Films in höheren Auflösung, c) SAED - Aufnahme..... - 55 -
- Abbildung 4-10: XRD-Diffraktogramm von Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, ungewaschene Oberfläche, (—) Anatasreflexe, (—) Natriumsulfatreflexe - 56 -
- Abbildung 4-11: XRD-Diffraktogramm von Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, gewaschene Oberfläche, (—) Anatasreflexe - 56 -
- Abbildung 4-12: Transmissionsspektren eines Films aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃, gemessen an fünf verschiedenen Stellen auf dem Film..... - 58 -
- Abbildung 4-13: Alterung von Lösungen aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ (1 - 14 d) - 59 -
- Abbildung 4-14: Alterung von Lösungen aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic F127/ NaOH (1 - 14 d)..... - 59 -
- Abbildung 4-15: Veränderung der Transmissionsspektren der Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ mit der Zeit; (—) 1 d, (---) 6 d, (—) 9 d, (---) 14 d..... - 60 -
- Abbildung 4-16: Partikelwachstum in einer Beschichtungslösung aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ als Funktion der Zeit bestimmt über DLS..... - 60 -
- Abbildung 4-17: Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus einer Beschichtung vom Alter der Coating-Lösung (10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt), (□) Beschichtungslösung aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃; (●) Beschichtungslösung aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NaOH..... - 61 -
- Abbildung 4-18: Abnahme der Transparenz von Filmen aus TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres bei verschiedenen Calciniertemperaturen (Calcinationszeit: 2 h, Aufheizrate: 7,5 °C/min); 500 °C: (—) TiOSO₄/NH₃/Pluronic, (---) TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres, 400 °C: () TiOSO₄/NH₃/Pluronic, (---) TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres, 300 °C: (—) TiOSO₄/NH₃/Pluronic, (---) TiOSO₄/NH₃/Pluronic/Silres..... - 63 -
- Abbildung 4-19: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Filmen aus TiOSO₄/ Pluronic F127/ NH₃ hergestellt mit unterschiedlichen Aufheizraten (0,2 – 20 °C), (Calcinationszeit: 2 h, Calcinationstemperatur: 500 °C)..... - 64 -
- Abbildung 4-20: Darstellung des Gewichtsverlusts bei der Lagerung von Filmen aus TiOSO₄/Pluronic/NH₃ in Wasser unter Bestrahlung und bei Lagerung im Dunkeln; Filme lassen sich nach 112 Tagen abwischen; 20 g TiOSO₄: (□) Bestrahlung, (□) im Dunkeln, 40 g TiOSO₄: (●) Bestrahlung, (□) im Dunkeln..... - 67 -
- Abbildung 4-21: Darstellung des Gewichtsverlusts bei der Lagerung von Filmen aus TiOSO₄/Pluronic/NH₃/ Silres MP42E in Wasser unter Bestrahlung und bei Lagerung im Dunkeln; 20 g TiOSO₄: (□) Bestrahlung, (□) im Dunkeln, 40 g TiOSO₄: (●) Bestrahlung, (□) im Dunkeln..... - 67 -
- Abbildung 4-22: Transmissionsspektren von Filmen aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic 127/ NH₃ bei Lagerung in Wasser, (—) 0 Tage, (—) 7 Tage, (—) 14 Tage, (—) 70 Tage..... - 68 -
- Abbildung 4-23: Transmissionsspektren von Filmen aus 20 g TiOSO₄/ Pluronic 127/ NH₃/ Silres MP42E bei Lagerung in Wasser, (—) 0 Tage, (—) 7 Tage, (—) 14 Tage, (—) 70 Tage..... - 69 -
- Abbildung 4-24: a) Natriumsulfat auf TiO₂-Beschichtung, b) TiO₂-Schicht, c) Aufquellen der TiO₂-Schicht durch Wassereinlagerung ; ● TiO₂, ● Wasser, Na₂SO₄..... - 69 -
- Abbildung 4-25: a) Natriumsulfat auf SiO₂/TiO₂-Beschichtung, b) SiO₂/TiO₂-Netzwerk, c) das Netzwerk vermindert das Eindringen des Wasser in die Beschichtung; ● TiO₂, ● SiO₂, ● Wasser, Na₂SO₄..... - 70 -
- Abbildung 4-26: MB-Abbau Wiederholungsmessungen an Filmen (10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung), (□) Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/NH₃, (□) Filme aus TiOSO₄/ Pluronic F127/NH₃/ Silres MP42E..... - 71 -
- Abbildung 4-27: MB-Abbau Wiederholungsmessungen an Formkörpern (10 mL 15 μ M MB, 1 mW/cm², 60 min bestrahlt, Austausch der Abbaulösung), (□) Fritte, (□) Kugel..... - 73 -
- Abbildung 4-28: Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus von der Höhe der Stapelung von Kugellagen bei unterschiedlichen MB-Konzentrationen; (□) 15 μ M, (□) 50 μ M - 74 -

- Abbildung 4-29: Abhängigkeit der absorbierten Lichtmenge bei einer Wellenlänge von 350 nm von der Anzahl der beschichteten Glassubstrate aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 , (\square) 1 mW/cm^2 , (\square) $0,2 \text{ mW/cm}^2$ - 75 -
- Abbildung 4-30: Darstellung der transmittierten Lichtintensität (1 mW/cm^2) von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 gegen die Extinktion zur Überprüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes..... - 76 -
- Abbildung 4-31: Darstellung der transmittierten Lichtintensität ($0,2 \text{ mW/cm}^2$) von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 gegen die Extinktion zur Überprüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes..... - 76 -
- Abbildung 4-32: Abhängigkeit der reflektierten Lichtmenge bei einer Wellenlänge von 350 nm von der Anzahl der unbeschichteten Glassubstrate, (\square) 1 mW/cm^2 , (\square) $0,2 \text{ mW/cm}^2$ - 77 -
- Abbildung 4-33: Zusammenhang zwischen der Photoneneffizienz (MB-Abbau, $15 \mu\text{M}$, 1 mW/cm^2 , luftdurchströmt) von Schichten hergestellt aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 Filmen und der absorbierten Lichtmenge; (\square) Photoneneffizienz, (\bullet) absorbierte Lichtmenge bei einer Lichtintensität von 1 mW/cm^2 - 77 -
- Abbildung 4-34: Zusammenhang zwischen der Photoneneffizienz (MB-Abbau, $15 \mu\text{M}$, 1 mW/cm^2 , luftdurchströmt) von Schichten hergestellt aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 Filmen und der absorbierten Lichtmenge; (\square) Photoneneffizienz, (\bullet) absorbierte Lichtmenge bei einer Lichtintensität von $0,2 \text{ mW/cm}^2$ - 78 -
- Abbildung 4-35: Schematischer Aufbau eines möglichen Photoreaktors mit gestapelten beschichteten Glassubstraten und UV-Bestrahlung..... - 79 -
- Abbildung 4-36: Zusammenhang zwischen der Photoneneffizienz, der Schichtdicke von TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 Filmen (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) und dem Gehalt an TiOSO_4 (MB-Test: $10 \text{ mL } 15 \mu\text{M MB}$, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt) - 80 -
- Abbildung 4-37: Transmissionspektren von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) mit unterschiedlichen Ausgangsgehalt an TiOSO_4 ; (—) 20 g, (---) 40 g; (—) 50 g, (---) 100 g.- 80 -
- Abbildung 4-38: Vergleich der Photoneneffizienz von mehrfach beschichteten Filmen aus $100 \text{ g } \text{TiOSO}_4$ durch den Abbau von MB ($10 \text{ mL } 15 \mu\text{M MB}$, 1 mW/cm^2) und DCA (1 mM DCA , 10 mM KNO_3 , $\text{pH}=3$, sauerstoffgesättigt), MB-Abbau: (\square) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, (\square) TiO_2 , DCA-Abbau: (\square) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, (\square) TiO_2 - 81 -
- Abbildung 4-39: Schematische Darstellung der Zunahme der Kompaktierung der hergestellten TiO_2 -Filme bei Mehrfachbeschichtungen (a bis c: Beschichtungsschritte), (\bullet) TiO_2 - 82 -
- Abbildung 4-40: Einfluss von unterschiedlichen Pluronic-Gehalten von Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) auf die Photoneneffizienz bestimmt über den Abbau von MB ($10 \text{ mL } 15 \mu\text{M MB}$, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt) - 83 -
- Abbildung 4-41: Einfluss von unterschiedlichen NH_3 -Gehalten bei Schichten aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) auf die Photoneneffizienz bestimmt über den Abbau von MB ($10 \text{ mL } 15 \mu\text{M MB}$, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt) - 84 -
- Abbildung 4-42: REM-Aufnahmen von TiO_2 -Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$), gezogen auf FTO, bei verschiedenen pH-Werten (0,8; 1,0; 1,5)..... - 85 -
- Abbildung 4-43: Transmissionsspektren von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$), bei unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen (—) $300 \text{ }^\circ\text{C}$; (---) $400 \text{ }^\circ\text{C}$; (---) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ - 85 -
- Abbildung 4-44: Abhängigkeit der Photoneneffizienz für den Abbau von MB ($10 \text{ mL } 15 \mu\text{M MB}$, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt) vom Gehalt an Silres MP42E bei Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Calcinierungstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) - 86 -
- Abbildung 4-45: Transmissionspektren von Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 (Calcinierungszeit: 2 h, Aufheizrate $7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, Calcinationstemperatur: $500 \text{ }^\circ\text{C}$) mit unterschiedlichen Gehalt von Silres MP42E; (—) 0 mL , (—) 5 mL , (—) 10 mL , (—) 15 mL , (---) 20 mL , (---) 25 mL , (---) 30 mL , (---) 35 mL , (---) 40 mL - 86 -
- Abbildung 4-46: Einfluss verschiedener Anionen (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , OH^-) auf die Photoneneffizienz des MB-Abbaus ($10 \text{ mL } 15 \mu\text{M MB}$, 1 mW/cm^2 , 60 min bestrahlt) - 87 -
- Abbildung 4-47: REM-Aufnahmen von Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 a) vor der Abscheidung und b) nach der Abscheidung von Pd- Metallpartikel durch Photodeposition- 88 -

- Abbildung 4-48: HAADF-STEM Aufnahmen von Filmquerschnitten a) TiO_2 -Schicht mit Ag-Partikeln, b) TiO_2 -Schicht mit Pd-Partikeln - 89 -
- Abbildung 4-49: a) Gewünschte Abscheidung von kleinen Metallpartikel auf TiO_2 -Partikeln, b) Größenverhältnis der abgeschiedenen Metall auf TiO_2 -Partikeln aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 (○ TiO_2 , ● Metall) - 90 -
- Abbildung 4-50: Photokatalytische Entfärbung von MB-Farbstofftinte durch Filme aus TiOSO_4 unter UV Bestrahlung (4,5 mW/cm², Bestrahlungszeitraum: 80 s)..... - 93 -
- Abbildung 4-51: Entfärbungskinetik von MB durch einen Film aus TiOSO_4 bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessen bei einer Wellenlänge von 666 nm; (■) 4,5 mW/cm², (○) 3,5 mW/cm², (▲) 2,5 mW/cm², (▽) 1,5 mW/cm², (◆) 1 mW/cm² - 94 -
- Abbildung 4-52: Abhängigkeit der Abbaurrate von der Lichtintensität für Filme aus TiOSO_4 /Pluronic F127/ NH_3 , bestimmt durch den Abbau von MB als Farbstofftinte (Fläche: 2,5 x 2,5 cm²) - 95 -
- Abbildung 4-53: Adsorptionsisotherme von MB an Rutil 34 nm (10 g/L, 24 h Adsorption, RT, pH 6,5); Isotherme kalkuliert mit Werten aus Tabelle 4-26 - 97 -
- Abbildung 4-54: Adsorptionsisothermen von MB an verschiedene Pulverkatalysatoren (10 g/L, 24 h Adsorption, RT, pH 6,5), Isothermen kalkuliert mit Werten aus Tabelle 4-26; (—■—) P25, (—○—) UV100, (—▲—) PC50, (—▽—) PC500, (—◆—) S150 - 98 -
- Abbildung 4-55: lineare Auswertung der Abbildung 4-53 und Abbildung 4-54 zur Bestimmung der Adsorptionskoeffizienten K und der maximalen Farbstoffbeladung a_{max} ; (—■—) P25, (—○—) UV100, (—▲—) PC50, (—▽—) PC500, (—◆—) S150, (—■—) Rutil34 nm - 99 -
- Abbildung 4-56: Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche, maximaler adsorbierter Farbstoffkonzentration und Adsorptionskoeffizienten; (□) a_{max} , (●) K..... - 101 -
- Abbildung 4-57: Zusammenhang zwischen Kristallgröße, maximaler adsorbierter Farbstoffbeladung und Adsorptionskoeffizienten; (□) a_{max} , (●) K..... - 101 -
- Abbildung 4-58: Zusammenhang zwischen Porenvolumen, maximaler adsorbierter Farbstoffbeladung und Adsorptionskoeffizienten; (□) a_{max} , (●) K..... - 102 -
- Abbildung 4-59: Abhängigkeit der Photoneneffizienz von Katalysatorsuspensionen (Tabelle 4-3) bestimmt über den Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm²) von der maximalen adsorbierten Farbstoffbeladung und dem Adsorptionskoeffizienten..... - 103 -
- Abbildung 4-60: Bestimmung der Reaktionsordnung bei einer Konzentration von 10 μM MB und verschiedenen Lichtintensitäten; (—■—) 1 mW/cm², (—○—) 0,8 mW/cm², (—▲—) 0,6 mW/cm², (—▽—) 0,4 mW/cm², (—◆—) 0,2 mW/cm², (—●—) 0,02 mW/cm² - 105 -
- Abbildung 4-61: Abhängigkeit der Anfangsabbaurate von der Lichtintensität bei verschiedenen Konzentrationen bei Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic/ NH_3 (Werte aus Tabelle 4-29); (■) 10 μM , (○) 15 μM , (▲) 20 μM , (▽) 50 μM - 107 -
- Abbildung 4-62: Lineare Auswertung zur Bestimmung von \square nach Gl. 4-13 (Werte aus Tabelle 4-29); (■) 10 μM , (○) 15 μM , (▲) 20 μM , (▽) 50 μM - 108 -
- Abbildung 4-63: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität - 109 -
- Abbildung 4-64: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der MB-Konzentration bei verschiedenen Lichtintensität bei Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic/ NH_3 ; (■) 1 mW/cm², (○) 0,8 mW/cm², (▲) 0,6 mW/cm², (▽) 0,4 mW/cm², (◆) 0,2 mW/cm², (●) 0,02 mW/cm²- 110 -
- Abbildung 4-65: Abhängigkeit der Photoneneffizienz von der MB-Konzentration bei verschiedenen Lichtintensität bei Filmen aus TiOSO_4 /Pluronic/ NH_3 ; (■) 1 mW/cm², (○) 0,8 mW/cm², (▲) 0,6 mW/cm², (▽) 0,4 mW/cm², (◆) 0,2 mW/cm², (●) 0,02 mW/cm²..... - 110 -
- Abbildung 4-66: Lineare Auswertung zur Bestimmung von k und K nach Gl.; (—■—) 1 mW/cm², (—○—) 0,8 mW/cm², (—▲—) 0,6 mW/cm², (—▽—) 0,4 mW/cm², (—◆—) 0,2 mW/cm², (—●—) 0,02 mW/cm² - 111 -
- Abbildung 4-67: Abhängigkeit der aus k_0 berechneten Photoneneffizienzen von der Lichtintensität- 112 -
- Abbildung 4-68: Adsorptionsisotherme von MB an Filmen aus TiOSO_4 (unterschiedliche Katalysatorkonzentration, 100 mL, Fläche 40,5 cm², 24 h Adsorption) - 113 -
- Abbildung 4-69: Lineare Auswertung der Abbildung 4-68 nach Langmuir zur Bestimmung von K und a von MB an Filmen aus TiOSO_4 / Pluronic F127/ NH_3 ; K:0,358 1/ μM , a=0,00037 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ - 114 -
- Abbildung 4-70: Photodesorption beim Abbau von MB (Voradsorption 3 h, 50 μM , 0,2 mW/cm²); (□) Statisch, (●) Rühren, (△) Luft - 115 -
- Abbildung 4-71: Photoinduzierte Desorption von MB an TiO_2 -Oberflächen durch Brechung von elektrostatischen Bindungen bei einer Zunahme von Vibrationsschwingungen, die durch Licht induziert wird; ● MB..... - 116 -

- Abbildung 4-72: Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen; (\square) ungerührt, (\bullet) Rühren, (\triangle) Stickstoff, (∇) Luft, (\diamond) Luft + Rühren, (\blacksquare) Stickstoff + Rühren..... - 117 -
- Abbildung 4-73: Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten; (\blacksquare) ungerührt, (\circ) 220 rpm, (\blacktriangle) 330 rpm, (\diamond) 550 rpm, (\blacktriangledown) 1100 rpm..... - 118 -
- Abbildung 4-74: Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Luft; (\blacksquare) ungerührt, (\circ) 90 Blasen/min, (\blacktriangle) 180 Blasen/min, (∇) mäßige Begasung, (\blacklozenge) starke Begasung..... - 118 -
- Abbildung 4-75: Abbau von MB (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Stickstoff; (\blacksquare) ungerührt, (\circ) 90 Blasen/min, (\blacktriangle) 180 Blasen/min, (∇) mäßige Begasung, (\blacklozenge) starke Begasung... - 119 -
- Abbildung 4-76: Abhängigkeit der Photoneneffizienz des MB-Abbaus (100 mL, 15 μM , 1 mW/cm^2) durch Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ von der Diffusionsschichtdicke..... - 121 -
- Abbildung 4-77: Zusammenhang zwischen dem MB-Abbau im statischen, gerührten und mit Luft bzw. Stickstoffbegasteten System und der Sauerstoffkonzentration; ($\square\square$) ungerührt, ($\bullet\bullet$) gerührt, ($\triangle\triangle$) luftbegast, ($\blacklozenge\blacklozenge$) stickstoffbegast..... - 122 -
- Abbildung 4-78: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) ohne Bewegung der Reaktionslösung; (\blacksquare) 10 μM , (\circ) 15 μM , (\blacktriangle) 20 μM , (∇) 50 μM .. - 123 -
- Abbildung 4-79: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) mit Rühren der Reaktionslösung; (\blacksquare) 10 μM , (\circ) 15 μM , (\blacktriangle) 20 μM , (∇) 50 μM - 124 -
- Abbildung 4-80: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) mit Luftbegasung der Reaktionslösung; (\blacksquare) 10 μM , (\circ) 15 μM , (\blacktriangle) 20 μM , (∇) 50 μM - 124 -
- Abbildung 4-81: Abhängigkeit der Anfangsabbaugeschwindigkeit von der Lichtintensität für Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, bestimmt durch den Abbau von MB (100 mL, 60 min) mit Stickstoffbegasung der Reaktionslösung; (\blacksquare) 10 μM , (\circ) 15 μM , (\blacktriangle) 20 μM , (∇) 50 μM - 125 -
- Abbildung 4-82: Abhängigkeit der Photoneneffizienzen (Tabelle 4-36) von der Lichtintensität für Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$; (\blacksquare) unbewegt, (\circ) gerührt, (\blacktriangle) luftbegast, (∇) stickstoffbegast - 127 -
- Abbildung 4-83: Intensitätsabnahme von MB gemessen bei verschiedenen Wellenlängen im ungerührten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2); (\blacksquare) 618 nm, (\circ) 664 nm, (\blacktriangle) 680 nm - 128 -
- Abbildung 4-84: Intensitätsabnahme von MB gemessen bei verschiedenen Wellenlängen im dynamischen mit Luft begasteten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2); (\blacksquare) 618 nm, (\circ) 664 nm, (\blacktriangle) 680 nm..... - 128 -
- Abbildung 4-85: Abbauspektrum von MB im ungerührten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2) - 129 -
- Abbildung 4-86: Abbauspektrum von MB im dynamischen mit Luft begasteten System (100 mL, 15 μM MB, 1 mW/cm^2), blauer Kreis: Isosbestischer Punkt - 130 -
- Abbildung 4-87: Absorptionsspektren von Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsanteilen von MB und TH; (—) 100 % MB/ 0 % TH, (—) 75 % MB/ 25 % TH, (—) 50 % MB/ 50 % TH, (—) 25 % MB/ 75 % TH, (—) 0 % MB/ 100 % TH; Isosbestischer Punkt bei 613 nm..... - 130 -
- Abbildung 4-88: Abbauspektrum von TH im dynamischen mit Luft begasteten System (100 mL, 15 μM TH, 1 mW/cm^2) an Filmen aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ - 131 -
- Abbildung 4-89: Abbaukinetik von TH (100 mL, 15 μM TH, luftbegast) durch Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$ bei verschiedenen Lichtintensitäten; (\blacksquare) 1 mW/cm^2 , (\bullet) 0,6 mW/cm^2 , (\triangle) 0,2 mW/cm^2 - 132 -
- Abbildung 4-90: Abhängigkeit der Abbaurate von der Lichtintensität für Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$, bestimmt durch den Abbau von TH - 132 -
- Abbildung 4-91: Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit der Konzentration des Ausgangsstoffes (\blacksquare), des Zwischenproduktes (\bullet) und des Endproduktes (\triangle) für zwei Folgereaktionen, $k_1 \gg k_2$ [¹⁰]..... - 133 -
- Abbildung 4-92: Abhängigkeit der Abbaurate (100 mL, 1 mW/cm^2 , 15 μM , ungerührt, Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (\blacksquare) $R_{0\text{MB}}$, (\circ) $R_{0\text{TH}}$, (\blacktriangle) $R_{0\text{MB+TH}}$ - 134 -
- Abbildung 4-93: Abhängigkeit der Photoneneffizienz (100 mL, 1 mW/cm^2 , 15 μM , ungerührt, Filme aus $\text{TiOSO}_4/\text{Pluronic F127}/\text{NH}_3$) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (\blacksquare) \square_{MB} , (\circ) \square_{TH} , (\blacktriangle) $\square_{\text{MB+TH}}$ - 134 -

- Abbildung 4-94: Abhängigkeit der Abbauraten (100 mL, 1 mW/cm², 15 μM, luftdurchströmt, Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (■)R_{0 MB}, (○)R_{0 TH}; (▲) R_{0 MB+TH} - 135 -
- Abbildung 4-95: Abhängigkeit der Photoneneffizienz (100 mL, 1 mW/cm², 15 μM, luftdurchströmt, Filme aus TiOSO₄/Pluronic F127/ NH₃) von MB und TH vom prozentualen Anteil an TH in der Reaktionslösung; (■)□_{MB}, (○)□_{TH}, (▲) □_{MB+TH} - 135 -

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Jessica Tschirch
Geburtstag: 30.09.1976
Geburtsort: Hameln
Familienstand: ledig

Berufliche Ausbildung

05/2008 Forschungsaufenthalt an der University of Strathclyde, Glasgow in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Mills
ab 09/2005 Doktorarbeit mit dem Thema „Entwicklung optimierter photokatalytisch aktiver Schichten und verbesserter Photokatalysatoren“ im AK von Prof. Bahnemann, Institut für Technische Chemie, LUH
08/2005 Forschungsaufenthalt am J. Heyrovsky-Institut für Physikalische Chemie der Academy of Sciences der Tschechischen Republik
12/2004 – 07/2005 Diplomarbeit mit dem Thema „Mesoporöse Titandioxidfilme als Photokatalysatoren“ im Arbeitskreis von Prof. Caro, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, LUH
10/2003 – 11/2004 studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, LUH
10/1999 - 09/2003 studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie, LUH
10/1999 Beginn des Studiums der Chemie an der LUH
08/1996 – 06/1999 Ausbildung zur Chemielaborantin bei Riedel-de Haën, Seelze

Schulische Ausbildung

1989 - 1996 Schillergymnasium Hameln
1987 - 1989 Orientierungsstufe Bad Münder
1983 - 1987 Grundschule Bad Münder

Publikationsliste

Vorträge

- „Nanotechnologie- auch für das Denkmal?“ Bauen 2006, Leipzig, **26.10.2006**
- „Properties of nanocrystalline surface coatings with photocatalytic and super-hydrophilic activity“ Nano at Surface, Wels, **09.11.2006**

Posterbeiträge

- Wark, Tschirch, Bahnemann, Caro, Rathouský, "Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous titania thin films", 16. Deutsche Zeolithtagung **03/2004** in Dresden
- Wark, Tschirch, Rathouský, "Optical properties and photoactivity of transparent mesoporous silica and titania thin films containing semiconductor nanoparticles", 4. International Mesostructured Materials Symposium, **05/2004** in Capetown
- Tschirch, Dillert, Bahnemann, "Photodegradation of Methylene Blue in water: A standard method to determine the activity of photocatalytic coatings?" 2. International Conference on Semiconductor Photochemistry **07/2007** in Aberdeen
- Tschirch, Dillert, Bahnemann, "Photocatalytic degradation of Methylene Blue on fixed layers: which limitations are to be considered" Solar '08 **02/2008** in Kairo
- Wark, Tschirch, Bahnemann, Rathouský, "A comparative study into the photocatalytic properties of thin mesoporous layers of TiO₂ with controlled mesoporosity" in 6th International Mesostructured Materials Symposium, **09/2008** in Namur

Veröffentlichungen

- Wark M., Tschirch J., Bartels O., Bahnemann D., Rathouský J., *Microporous Mesoporous Material.* 84 (**2005**) p. 247.
- Tschirch J., *Internationales Journal für Technologie und Praxis der Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege* 1 (**2007**) p. 53.
- Tschirch J., *Metamorphose* 6 (**2007**) p. 60.
- Tschirch J., Bahnemann D., Wark M., Rathouský J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (**2008**) 1-3, p. 181.
- Tschirch J., Dillert R., Bahnemann D., Proft B., Biedermann A., Goer B. *Research on Chemical Intermediates*, 34 (**2008**) 4, p. 381.
- Tschirch J., Dillert R., Bahnemann D., *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11 (**2008**), 2, p. 193-198.
- Kalousek V., Tschirch J., Bahnemann D., Rathouský J., *Superlattices and Microstructures*, 44 (**2008**), 4-5, p. 506.