

## Untersuchung der photokatalytischen Wirkung von TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Schichten

K. Endres, M. Mennig, M. Amlung, H. Schmidt  
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

### Einleitung und Zielsetzung

Die photokatalytische Aktivität von Titandioxid ist auf dessen Halbleitereigenschaften zurückzuführen, wobei von den Modifikationen des TiO<sub>2</sub> Anatas die photokatalytisch aktivste Form darstellt. Durch UV-Bestrahlung werden dabei Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband promoviert, was zur Bildung von hochreaktiven Elektron (e<sup>-</sup>)-Loch (h<sup>+</sup>)-Paaren führt. Diese reagieren mit Molekülen an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel z. B. bei Anwesenheit von O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O unter Bildung von O<sub>2</sub><sup>-</sup>- bzw. OH-Radikalen. In weiteren Reaktionen sind die Radikale in der Lage, organische Verbindungen zu oxidieren, so daß sie bis zur Stufe des CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abgebaut werden [1,2]. Diese an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel ablaufenden Reaktionen werden für vielfältige Anwendungen genutzt. Häufigste Einsatzgebiete von partikulärem TiO<sub>2</sub> sind die UV-aktivierte Degradation von organischen Substanzen (Abfallprodukte, Pflanzenschutzmittel) in Klär- und Wasseraufbereitungsanlagen, die Reinigung von Luft [3] sowie der Einbau von TiO<sub>2</sub>-Partikeln in organische Polymere [4] zur Beschleunigung der Verwitterung unter natürlicher UV-Strahlung. In weiteren Arbeiten [5-9] werden TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen beschrieben, die nach UV-Bestrahlung hydrophile Eigenschaften aufweisen und als Antibeschlagschichten bzw. als selbstreinigende Schichten eingesetzt werden.

Vor diesem Hintergrund war es das Ziel der hier beschriebenen Arbeiten, die photokatalytische Aktivität von am INM entwickelten TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Schichten [10-12] und damit deren Eignung als selbstreinigende Oberflächenbeschichtung zu untersuchen. Mit diesen Solen können glasartige SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Edelstahl- und anderen Substraten hergestellt werden, die sich von anderen durch ihre hohe

Schichtdicke (1 - 10  $\mu\text{m}$ ) auszeichnen, was für verschiedene praktische Anwendungen von Vorteil ist.

### Experimentelles

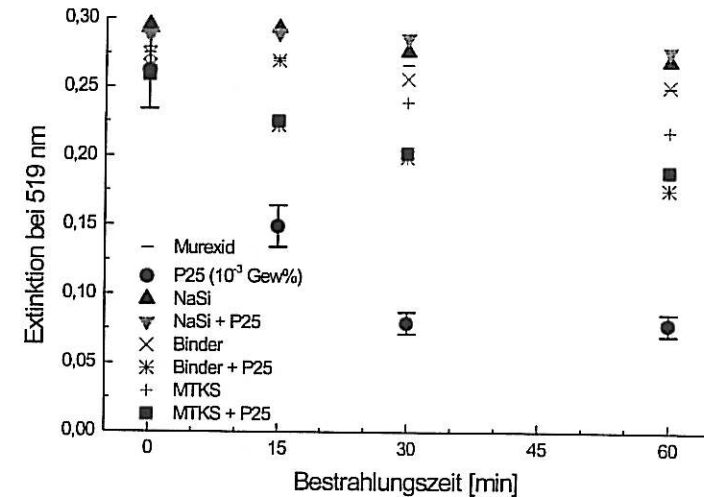
Es wurden 3 verschiedene  $\text{SiO}_2$ -Sole nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften [10-12] hergestellt, wobei als  $\text{TiO}_2$  Komponente P25 (Degussa, 70 % Anatas, 30 % Rutil) mit einem mittleren primären Teilchendurchmesser von 21 nm verwendet wurde. Es wurden Edelstahlsubstrate (1.4301) über Tauchen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 4 mm/s beschichtet. Nach Trocknung bei 100 °C für 1 h wurden die Schichten bei 500 °C (1 h) verdichtet (Aufheizrate 100 K/h).

Die Messung der photokatalytischen Aktivität der anorganischen Schichten erfolgte in einem Photoreaktor (200 ml Volumen) mit Intensivrührer und Kühler. Dazu wurden die beschichteten Substrate (2,5 cm x 2,5 cm) auf dem Rührer plaziert und der Reaktor wurde mit einer  $10^{-3}$  gew. %igen, wässrigen Murexidlösung (rotviolett) gefüllt. Als Vergleichsprobe diente eine Murexidlösung, der  $10^{-3}$  Gew. % an  $\text{TiO}_2$  zugegeben wurden, so daß eine wässrige Murexid- $\text{TiO}_2$ -Suspension entstand. Die Änderung der Extinktion im Absorptionsmaximum von Murexid (519 nm) wurde am Omega-Spektralphotometer (Quarzglasküvette, Küvettendicke 0,5 cm) bestimmt.

Unmittelbar nach Einschalten der Photolyselampe (Philips HPK 125) sowie nach 15, 30 und 60 Minuten wurden weitere Proben genommen und die Extinktionen gemessen.

### Ergebnis

Die Ergebnisse der Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -freien und  $\text{TiO}_2$ -dotierten ca. 2  $\mu\text{m}$  dicken transluzenten Schichten, die anhand der Abnahme der Extinktion der Murexidlösung nach unterschiedlich langer UV-Bestrahlung durchgeführt wurde, sind in Bild 1 dargestellt.



**Bild 1:** Extinktionen bei 519 nm der untersuchten Systeme Murexidlösung-MTKS- $\text{TiO}_2$ ; Murexidlösung-Binder- $\text{TiO}_2$ ; Murexidlösung-NaSi- $\text{TiO}_2$  nach 0-, 15-, 30- und 60minütiger UV-Bestrahlung (Photolyselampe Philips HPK 125, 125 W); Substrate aus Edelstahl; Vergleichsprobe wässrige  $10^{-3}$  gew. %ige P25-Suspension

Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, zeigen die  $\text{TiO}_2$ -freien Proben (MTKS, NaSi, Binder) eine Abnahme der Extinktion nach UV-Bestrahlung für 60 min, die im Bereich von  $\Delta E = 0,05$  liegt. Die Abnahme der Extinktion der reinen  $10^{-3}$  gew. %igen  $\text{TiO}_2$  (P25) Suspension wurde nach gleicher Bestrahlungszeit zu 0,184 bestimmt, was den photokatalytischen Abbau des sauren Ammoniumpurpurates (Murexid) anzeigt. Die vor Bestrahlung intensiv rotviolette Lösung (Absorptionsmaximum bei 519 nm) wird dabei entfärbt. Die theoretisch maximale, photokatalytisch wirksame Oberfläche an  $\text{TiO}_2$  beträgt bei der  $10^{-3}$  gew. %igen Suspension im 200 ml Reaktor und einem Teilchendurchmesser von 21 nm rund 1000  $\text{cm}^2$ . Durch den unbekanntem Agglomerationsgrad der Teilchen (es entstehen Partikel bis zu einer Größe von ca. 100 nm [13]), wird dieser Wert jedoch deutlich gesenkt. Geht man davon aus, daß 10 % der Oberfläche der beschichteten Substrate (0,6  $\text{cm}^2$  der 6  $\text{cm}^2$ ) mit P25 Partikeln be-

legt sind, so läßt sich sagen, daß in der P25-Suspension trotz Agglomeration eine deutlich größere Oberfläche zur Photokatalyse zur Verfügung steht, als auf den Beschichtungen.

Durch Dotierung der anorganischen Sol-Gel-Schichten mit 10 Gew.% P25 wird während der UV-Bestrahlung eine stetige Abnahme der Extinktion gemessen, die nach 60 min für das System MTKS+P25 0,07 und für das System Binder+P25 0,09 beträgt. Bei diesen Beschichtungen handelt es sich um CH<sub>3</sub>-modifizierte SiO<sub>2</sub>-Schichten. In der TiO<sub>2</sub>-haltigen NaO-SiO<sub>2</sub>-Schicht (NaSi) konnte keine photokatalytische Aktivität nachgewiesen werden, was auf den in der Literatur [6] beschriebenen, hemmenden Einfluß des Natriums zurückgeführt wird. Die Ergebnisse zeigen, daß die TiO<sub>2</sub>-Partikel in den MTKS+P25- und in den Binder+P25-Schichten in der Lage sind, mit Molekülen (O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O) unter Bildung von O<sub>2</sub><sup>-</sup>- bzw. OH-Radikalen zu reagieren, die in weiteren Reaktionen organische Verbindungen (in diesem Falle Murexid) oxidieren und abbauen.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit die photokatalytische Wirkung von der Teilchengröße, der verwendeten Matrix und dem zu beschichtenden Substrat abhängig ist.

## Literatur

- [1] G. Adams, B. Michael; Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1171
- [2] E. J. Land, M. Ebert; Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1181
- [3] D. Bocklemann, R. Goslich, D. Weichgrebe, D. Bahnemann; in D. F. Ollis, H. Al-Ekabi "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air" Elsevier 1993, 301
- [4] B. Ohtani, S. Adzuma, S. Nishimoto, T. Kagiya; Pol. Degr. Stab. (1992) 35, 53-60
- [5] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto; ICCG 1998 Saarbrücken, Germany, to be published
- [6] N. Negishi, k. Takeuchi; ICCG 1998 Saarbrücken, Germany, to be published
- [7] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe; Nature 388 (1997) 431-432
- [8] US 5755867
- [9] US 5849200
- [10] EP 729442 B1
- [11] EP 642475 B1
- [12] DE 19647368 A1
- [13] Degussa; Schriftenreihe Pigmente: Hochdispersive Metalloxide nach dem AEROSIL-Verfahren, Nummer 56 (1989) 7