

# **Herstellung undotierter und dotierter TiO<sub>2</sub>-Partikel und Untersuchung Ihrer photokatalytischen Aktivität**

Dissertation

Zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

Murat Akarsu

Saarbrücken

2006

Tag des Kolloquiums:.....  
Dekan: .....  
Berichtersteller: .....

## **Danksagungen**

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Helmut Schmidt für die interessante Themenstellung sowie sein förderndes Engagement und bei Herrn Prof. Dr. Ertuğrul Arpaç für die Unterstützung und Ermutigung zur Anfertigung meiner Dissertation.

Diese Dissertation entstanden aus der Mitwirkung der aus folgenden Personen bestehenden Mannschaft, in der die Arbeit mir großes Vergnügen gemacht hat, am Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH:

Dr. Thomas Krajewski, Dr. Ulf Werner, Dr. Marcus Koch

Rudolf Karos

Dr. Gerd Schäfer, Dr. Stefan Gerbes, Dr. Matthias Wittmar

Karsten Moh, Dr. Thomas S. Müller

Andrea Jung (Ries), Sarah Schumacher

Ich bedanke mich bei Bruno Schäfer und Dr. Mario Quilitz für die Korrektur der Arbeit.

## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary units
AB 29	Acid Blue 29
acac	Acetylacetonat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BFT3040	Einer Lack aus GLYMO, TEOS, Böhmit und Aluminiumalkoholat
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DOP	Grad der Photodegradation
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlung
et al.	et alii (und andere)
FTS	1-H,1-H,2-H, 2-H-Perfluorooctyltriethoxysilan
GLYMO	(3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan
GLYMO <sub>H</sub>	GLYMO-Hydrolysat
HDTMS	Hexadecyltrimethoxysilan
ICP	Induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma
IR	Infrarotstrahlung
ITO	Indiumzinnoxid
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LB	Leitungsband
MB	Methylenblau
MEK	Methylethylketon
MG	Malachitgrün
MTEOS	Methyltriethoxysilan
MTKS	Einer Lack aus MTEOS, TEOS und Kieselöl
OAc	Acetoxy
OEthOMe	Methoxyethoxid
OEt	Ethoxy
OMe	Methoxy
OPr <sup>i</sup>	Isopropoxy
OTCS	Octyltrichlorosilan
PC	Polykarbonat
PEG/EG	Polyethylenglykol/Ethylenglykol
PET	Polyethylenterephthalat
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung

RB	Rhodamin B
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
RH	Luftfeuchtigkeit
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
TBT	Tetrabutyl-ortho-titanat
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
TPT	Tetraisopropyl-ortho-titanat
UV-Vis.	Ultraviolet-visible
VB	Valenzband
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektrometrie
XRD	Röntgen-Diffraktometrie
$\nu$	Schwingung
$\nu_{as}$	asymmetrische Schwingung

## **Kurzfassung**

In Rahmen dieser Arbeit wurden nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel unter Rückfluss und durch Autoklavbehandlung hergestellt. Diese nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel bestehen aus agglomeratfreien Anatas. Sie können ohne zusätzliche Dispergierhilfsmittel in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und auch im Wasser dispergiert werden.

Dotierungen des TiO<sub>2</sub> sind durch Autoklavbehandlung mit unterschiedlichen Dotiermitteln und Dotiermittelmengen durchgeführt worden. Die photokatalytischen Aktivitäten der dotierten nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel sind durch Photodegradationen der vier unterschiedlichen Farbstoffe Rhodamin B, Acid Blue 29, Methylenblau und Malachitgrün unter Belichtung mit einem Sonnensimulator mit/ohne Kantenfilter ermittelt worden. Ein Hochdurchsatzverfahren zur schnellen Ermittlung der photokatalytischen Aktivitäten der hergestellten undotierten und dotierten nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel wurde entwickelt. Die verwendeten Farbstoffe wurden meistens durch dotierte nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel schneller photodegradiert als durch undotierte nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel. Die Photodegradationsraten der Farbstoffe durch Nd(OEtOMe)<sub>3</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, MoCl<sub>4</sub><sup>-</sup> und Ce(OEtOMe)<sub>4</sub>-dotierte nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden, besonders unter Belichtung mit sichtbarem Licht, erheblich verbessert.

Wurden die unter Rückfluss hergestellten nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Substanzen 1-H,1-H,2-H,2-H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS), Hexadecyltrimethoxysilan (HDTMS) und Palmitinsäure) Oberflächen modifiziert und die modifizierten nano-TiO<sub>2</sub>-Partikel anschließend in verschiedene NANOMER<sup>®</sup>-Systeme eingebaut, so sind TiO<sub>2</sub>-Gradienten innerhalb einer Schicht entstanden. Diese Gradientenbildung modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in den Schichten aus FTS-modifizierten nano-TiO<sub>2</sub>-Partikeln und verschiedenen Lacksystemen sind mittels SIMS-Tiefenprofil- und EDX/TEM-Analysen nachgewiesen worden. Wenn eine Schicht mit TiO<sub>2</sub>-Gradient belichtet wird, zeigt sie Superhydrophilie bzw. Selbstreinigungsfähigkeit.

## **Abstract**

In this study firstly the TiO<sub>2</sub>-nanoparticles were synthesized by reflux and autoclave treatment. These nanoparticles were composed of agglomerate-free anatase. They could be dispersed in nonpolar solvent such toluene and also in water without any dispersion additive.

In order to enhance the photoactivity of the TiO<sub>2</sub> the particles of TiO<sub>2</sub> were doped with various metalions by means of hydrothermal process. A high-throughput activity testing for

the redispersed photocatalyst samples based on photometric monitoring of the photodegradation of three different organic dyes (Rhodamine B, Malachite Green, Acid Blue 29, Methylene Blue) after illumination by sun-tester light and cut-off filter (400 nm and 420 nm) restricted light was established. The photoactivity of the TiO<sub>2</sub> under UV-illumination was enhanced by most of the used doping metalions. A greatest enhancements of the daylight photocatalytic activity were found for the samples doped with Nd(OEthOMe)<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>4</sub> and Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>.

The surface of highly dispersed TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the reflux treatment has been modified with 1-H,1-H,2-H, 2-H-Perfluorooctyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan und Palmitic acid. The surface-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles have been suspended in the various NANOMER® systems. After applications of the suspensions on substrate by dip coating and subsequent curing the layer, the photocatalytically active layers were obtained. The analytical and microscopical investigations – SIMS-analysis and direct TEM imaging, supplemented by EDX have offered the formation of TiO<sub>2</sub> gradients by modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles within the composites during layer growth and curing. After the illumination of the layers with the TiO<sub>2</sub>-gradient were superhydrophilic respectively self-cleaning.

1. Einleitung und Problemstellung.....	5
2. Stand der Technik .....	6
2.1. Halbleiter.....	6
2.2. Heterogene Photokatalyse .....	6
2.3. Photokatalyse durch TiO <sub>2</sub> .....	9
2.3.1. Einfluss der Kristallstruktur auf die Photokatalyse .....	10
2.3.2. Einfluss der Partikelgröße auf die Photokatalyse.....	12
2.4. Superhydrophile und amphiphile Eigenschaften des TiO <sub>2</sub> .....	17
2.5. Dotierung des TiO <sub>2</sub> .....	19
2.6. Herstellung des TiO <sub>2</sub> -Pulvers.....	22
2.7. Herstellung photokatalytisch aktiver Schichten .....	24
2.8. Photodegradation organischer Farbstoffe .....	26
2.9. Anwendungen des TiO <sub>2</sub> .....	29
2.10. Sol-Gel-Verfahren.....	32
2.11. Hochdurchsatzverfahren in der Photokatalyse .....	33
3. Zielsetzung .....	35
4. Experimenteller Teil.....	37
4.1. Verwendete Substanzen.....	37
4.2. Herstellung der TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	39
4.2.1. Herstellung der TiO <sub>2</sub> -Partikel unter Rückfluss.....	39
4.2.2. Herstellung der TiO <sub>2</sub> -Partikel durch Autoklavbehandlung .....	40
4.2.2.1. Anfertigung der Ausgangssole .....	40
4.2.2.2. Autoklavbehandlung der Ausgangssole .....	41
4.2.2.3. Trocknung der erhaltenen TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	41
4.3. Herstellung der mit Metallionen dotierten TiO <sub>2</sub> -Partikel durch Autoklavbehandlung ...	42
4.4. Paralleles Screening der Photodegradation von organischen Farbstoffen mittels undotierter und dotierter TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	43
4.5. Herstellung von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten.....	44
4.5.1. Modifizierungen der TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	44
4.5.1.1. Modifizierung der TiO <sub>2</sub> -Partikel mit FTS, HDTMS und OTCS .....	44
4.5.1.2. Modifizierung der TiO <sub>2</sub> -Partikel mit Palmitinsäure .....	44
4.5.2. Herstellung der verwendeten Lacksysteme .....	45
4.5.2.1. GLYMO-Hydrolysat-Lacksystem .....	45
4.5.2.2. MTKS-Lacksystem .....	45
4.5.2.2.1. Basis Lacksystem .....	45
4.5.2.2.2. MTKS-Sol.....	45
4.5.2.3. BFT3040-Lacksystem.....	45

4.5.3. Einbau der modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in Lacksysteme .....	46
4.5.3.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in GLYMO <sub>H</sub> und dessen Beschichtung .....	46
4.5.3.2. Einbau der modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen .....	46
4.5.3.2.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen .....	46
4.5.3.2.1.1. Optimierung der bei Modifizierungen verwendeten FTS- Mengen ....	46
4.5.3.2.1.2. Herstellung der Schichten mit unterschiedlichen TiO <sub>2</sub> -Anteilen im MTKS-System .....	47
4.5.3.2.2. Einbau der mit HDTMS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen .....	48
4.5.3.2.3. Einbau der mit OTCS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen .....	49
4.5.3.2.4. Einbau der mit Palmitinsäure modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen .....	49
4.5.3.3. Einbau der modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins BFT3040-Lacksystem .....	50
4.5.3.3.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins BFT3040-Lacksystem und deren Beschichtungen. ....	50
4.5.3.3.1.1. Herstellung von Schichten für EDX- und SIMS-Analysen .....	50
4.5.3.3.1.2. Herstellung der Schichten mit unterschiedlichen TiO <sub>2</sub> -Anteilen im BFT3040-System .....	50
4.5.3.3.2. Einbau der mit HDTMS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in BFT3040-Lacksystem und deren Beschichtungen .....	51
4.5.3.3.3. Einbau der mit OTCS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins BFT3040 und deren Beschichtungen .....	51
4.5.3.3.4 Einbau der mit Palmitinsäure modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel ins BFT3040 und deren Beschichtungen .....	52
4.6. Verwendete Geräte und Apparate .....	52
4.6.1. Autoklavapparate .....	52
4.6.2. BET-Oberfläche-Messung.....	53
4.6.3. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) .....	53
4.6.4. Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM), Energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) .....	54
4.6.5. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse .....	55
4.6.6. Chlorid-Analyse .....	55
4.6.7. UV-Vis-Spektroskopie .....	55

4.6.8. Laborroboter (Liquid-Handling System) .....	55
4.6.9. IR-Spektroskopie.....	56
4.6.10. Schichtdickenbestimmungen .....	56
4.6.11. Kontaktwinkelmessungen .....	56
4.6.12. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) .....	56
4.6.13. Belichtung der Schichten .....	57
4.6.14. ICP-Emissionsspektrometrie .....	57
4.6.15. Andere verwendete Geräte .....	58
5. Ergebnisse und Diskussion .....	59
5.1. Charakterisierung der unter Rückfluss hergestellten TiO <sub>2</sub> -Partikel.....	59
5.1.1. Bestimmung der Kristallitphasen und -größen der TiO <sub>2</sub> -Partikel mittels XRD-Diffraktometrie .....	59
5.1.2. TEM Untersuchungen .....	60
5.1.3. Bestimmung der BET-Oberflächen .....	65
5.1.4. IR-Untersuchungen an TiO <sub>2</sub> -Partikeln.....	66
5.1.4. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorid-Analyse .....	68
5.1.5. Zusammenfassung der Charakterisierung der unter Rückfluss hergestellten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	69
5.2. Charakterisierung der durch Autoklavieren hergestellten TiO <sub>2</sub> -Partikel.....	73
5.2.1. TEM-Untersuchungen der durch Autoklavieren hergestellten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	73
5.2.2. XRD-Untersuchungen der durch Autoklavieren hergestellten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	79
5.2.3. Kohlenstoffanalysen.....	81
5.2.4. Zusammenfassung der Charakterisierung der durch Autoklavieren hergestellten TiO <sub>2</sub> -Partikel.....	85
5.3. Charakterisierung der durch Autoklavbehandlung hergestellten dotierten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	87
5.3.1. XRD-Untersuchungen der dotierten TiO <sub>2</sub> -Partikel.....	87
5.3.2. TEM- und EDX-Untersuchungen der dotierten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	96
5.3.3. UV-Vis Spektren der dotierten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	101
5.3.4. ICP-Analyse .....	106
5.3.5. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse .....	107
5.3.6. Zusammenfassung der Charakterisierung der durch Autoklavbehandlung hergestellten dotierten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	109
5.4. Paralleles Screening der Photodegradation von organischen Farbstoffen mittels dotierter und undotierter TiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	110
5.4.1. Untersuchungen der Photodegradationen organischer Farbstoffe durch dotierte Partikel .....	115

5.4.2. Untersuchungen der Photodegradationen der Farbstoffe von über Autoklavbehandlung hergestellten undotierten TiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	142
5.5. Untersuchungen von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten ....	146
5.5.1. Untersuchungen modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	146
5.5.1.1. Untersuchungen der Silan-modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	146
5.5.1.2. Untersuchungen der Palmitinsäure-modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel .....	149
5.5.2. Charakterisierung der Selbstorganisation modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in unterschiedlichen Lack-Systemen .....	155
5.5.2.1. Untersuchungen selbstorganisierender Schichten mit FTS-modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel im GLYMO <sub>H</sub> -Lacksystem .....	155
5.5.2.2. Untersuchungen selbstorganisierender Schichten mit FTS-modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikeln im BFT-Lacksystem .....	160
5.5.2.3. TEM-EDX-Untersuchungen selbstorganisierender Schichten mit FTS-modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikeln im MTKS-Lacksystem .....	164
5.5.3. Einbau modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in verschiedene Lacksysteme .....	167
5.5.3.1. Einbau modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in das MTKS-Lacksystem .....	168
5.5.3.1.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in das MTKS-Lacksystem .....	168
5.5.3.1.2. Einbau der mit HDTMS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in das MTKS-Lacksystem .....	176
5.5.3.1.3. Einbau der mit OTCS modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in das MTKS-Lacksystem .....	176
5.5.3.1.4. Einbau der mit Palmitinsäure modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in MTKS-Lacksystem .....	177
5.5.3.2. Einbau modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in das BFT3040-Lacksystem .....	178
5.5.3.2.1. Einbau mit FTS modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in das BFT3040-Lacksystem .....	178
5.5.3.2.2. Einbau der mit HDTMS-modifizierten TiO <sub>2</sub> -Partikel in das BFT3040-Lacksystem .....	180
5.5.3.2.3. Einbau mit OTCS-modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in das BFT3040-Lacksystem .....	182
5.5.3.2.4. Einbau mit Palmitinsäure modifizierter TiO <sub>2</sub> -Partikel in das BFT3040-Lacksystem .....	182
5.5.4. Zusammenfassung der Untersuchungen von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten .....	184
6. Zusammenfassung .....	188
7. Anhang .....	190
8. Literaturverzeichnis .....	195

## 1. Einleitung und Problemstellung

Im täglichen Leben verursacht die Reinigung der verschiedenen Oberflächen - wie Fliesen, Fassaden, Fensterglas usw. - beträchtliche Schwierigkeiten, hohen Energieverbrauch, den Einsatz chemischer Reinigungsmittel und somit hohe Kosten. Um eine Selbstreinigung der Oberflächen (self-cleaning) zu ermöglichen, sind zwei unterschiedliche Methoden, die auf der Manipulation der Oberflächeneigenschaften einer Schicht basieren, entwickelt worden: hydrophobe und hydrophile Schichten [1].

Die Selbstreinigungseigenschaft der hydrophoben Schichten wird durch einen hohen Kontaktwinkel des Wassers ( $> 90^\circ$ ) an der Schicht hervorgerufen. Das Wasser bildet an der hydrophoben Schicht ein kugelförmiges Tröpfchen. Das gebildete Tröpfchen rollt leicht von der Oberfläche und nimmt dabei vorhandenen Staub und Schmutzpartikel auf. Das Wegrollen des Tröpfchens spielt eine wichtige Rolle in der Selbstreinigung und der gesamte Prozess erfolgt physisch [2-4].

In der Selbstreinigung durch hydrophile Schichten ist der Kontaktwinkel des Wassers an der hydrophilen Schicht im Gegensatz zu dem an der hydrophoben Schicht sehr klein, i.A. unter  $10^\circ$ . Wenn eine hydrophile Schicht auf photokatalytischer Basis belichtet wird, bildet sich eine dünne Schicht aus OH-Gruppen mit adsorbierten Wassermolekülen an der Schichtoberfläche und der Schmutz kann mit fließendem Wasser weggespült werden. Außerdem werden organische Komponenten an der Schichtoberfläche chemisch durch den sogenannten „Photokatalyse“-Prozess oxidiert. Zur Herstellung solcher photokatalytischen Schichten wird fast ausschließlich der  $\text{TiO}_2$ -Photohalbleiter eingesetzt [5-7].

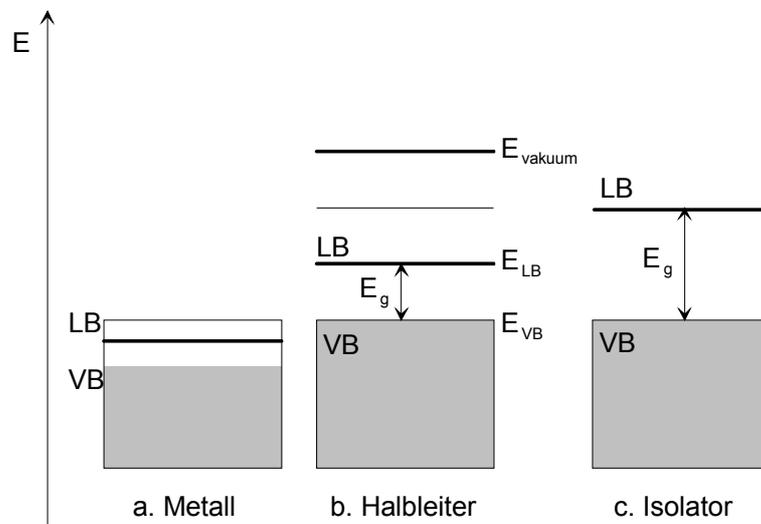
Da die Selbstreinigung durch hydrophile Schichten mit Hilfe der Belichtung erfolgt, spielt auch die eingesetzte Lichtquelle - das ist in den meisten Fällen die Sonne - in dem Selbstreinigungsprozess eine sehr wichtige Rolle. Wenn die Schicht mit reinem  $\text{TiO}_2$  hergestellt wird, ist Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda < 400 \text{ nm}$  nötig, um den Selbstreinigungsprozess in Gang zu bringen. Der UV-Anteil des Sonnenlichtes auf der Erdoberfläche beträgt nur etwa 3-5% des gesamten Spektrums (siehe Bild 79). Diese Menge reicht jedoch für die Photokatalyse der Schichten, die direkt dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, aus. Für die Schichten, die sich im Innenraum befinden, oder an Tagen, an denen die Sonne nicht scheint, steht kein genügender UV-Anteil zur Verfügung. Dieses Problem kann durch eine geeignete Dotierung des  $\text{TiO}_2$ , wobei die Fremdionen in die kristalline Struktur des  $\text{TiO}_2$  eingebaut werden, überwunden werden. Durch Dotierung kann z.B. Absorptionskante des  $\text{TiO}_2$  ins sichtbare Licht ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) verschoben werden. Dadurch kann die Photodegradationsrate des  $\text{TiO}_2$  erhöht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Herstellung photokatalytisch aktiver Schichten durchgeführt, die Selbstreinigungseigenschaften mit sichtbarem Licht zeigen und transparent sind.

## 2. Stand der Technik

### 2.1. Halbleiter

Metalle sind durch teilweise besetzte Leitfähigkeitsbänder, in denen die Elektronen den Metallen elektrische Leitfähigkeit verleiht, charakterisiert. Isolatoren haben unbesetzte Leitfähigkeitsbänder und die Bandlücke ist so groß, dass sie bei Umgebungsbedingungen nicht überwunden wird. Die Halbleiter stellen schließlich eine Position zwischen Metallen und Isolatoren dar. Sie haben voll besetzte Valenzband (VB), aber die Bandlücke zwischen VB und nächst höherem unbesetzten Band, das Leitungsband (LB) genannt wird, ist im Gegensatz zu den Isolatoren klein. Die Bandlücke im Halbleiter kann durch Zufuhr von relativ wenig Energie, wie Wärmenergie oder Strahlungsenergie, überwunden werden (siehe Bild 1) [8, 9].

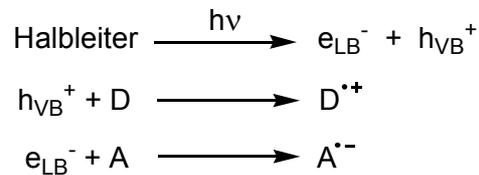


**Bild 1. Die Energiebänder von a. Metallen b. Halbleitern, wo die VB und LB durch kleine Bandlücken ( $E_g$ ) von einander getrennt sind. c. Isolator, mit großer Bandlücke.**

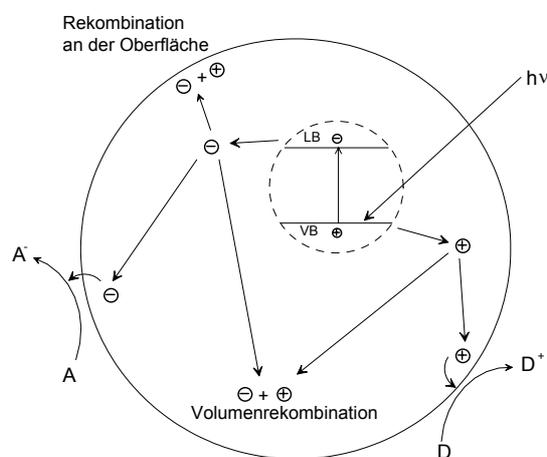
### 2.2. Heterogene Photokatalyse

Durch die Strahlung werden die Ladungsträger ( $e_{\text{LB}}^-$  und  $h_{\text{VB}}^+$ ) (Elektron-Loch-Paaren) generiert. Die entstehenden Ladungsträger können an die Oberfläche des Halbleiters wandern und dort Redoxreaktionen bewirken, dies wird „heterogene Photokatalyse“ genannt [9-12]. Der Elektrontransfer an der Oberfläche findet von Elektron-Loch-Paaren an

adsorbierten Spezies, wie organischen oder anorganischen Substanzen oder Lösungsmitteln, statt. Während ein Elektronenakzeptor durch  $e_{LB}^-$  reduziert wird, kann sich wiederum  $h_{VB}^+$  mit dem Elektronendonator zusammenschließen, um den Elektronendonator zu oxidieren:



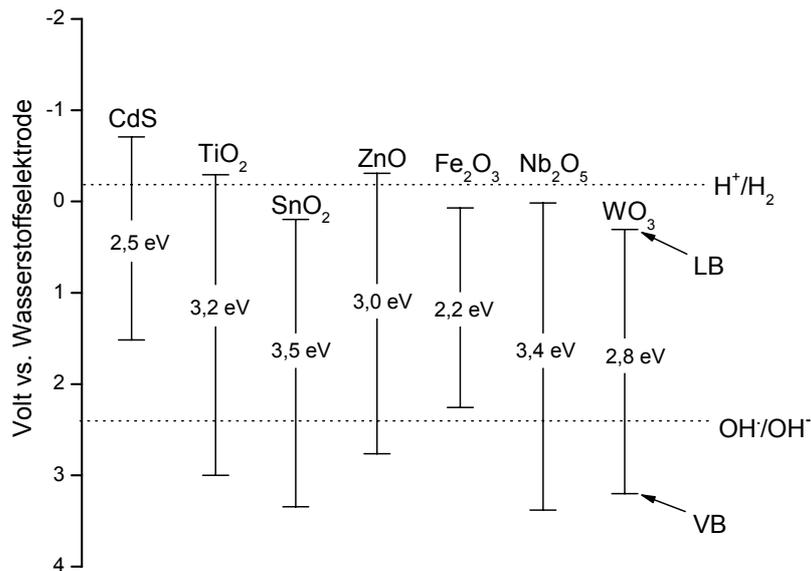
Die Wahrscheinlichkeit und die Rate der Ladungstransferprozesse für Elektronen und Löcher hängen von jeweiligen Positionen der Absorptionskanten von VB und LB, und Redoxpotenzialniveaus der adsorbierten Spezies an der Oberfläche des Halbleiters ab.



**Bild 2. Die schematische Darstellung der Ereignisse im Halbleiter nach Anregung durch Strahlung [12].**

Außerdem konkurriert die Rekombination der Elektron-Loch-Paare mit dem Ladungstransfer an den adsorbierten Spezies. Die Rekombinationen der generierten Elektronen und Löcher können entweder im Volumen oder an der Oberfläche der Halbleiterpartikel auftreten. Dabei wird Wärmeenergie freigesetzt [11, 12].

In der Photokatalyse spielt die Bandlücke des eingesetzten Halbleiters eine große Rolle. Der Elektronentransfer von einem Halbleiter an eine adsorbierte Spezies hängt von der Bandlückenposition des Halbleiters und dem Redoxpotenzial des Adsorbats ab. Das relevante Potenzialniveau des Elektronenakzeptors muss thermodynamisch unter dem Leitungsbandniveau des Halbleiters liegen. Andererseits muss das Potenzialniveau des Elektronendonors oberhalb der Valenzbandsposition des Halbleiters liegen, um den Elektronentransfer vom Elektronendonator in ein generiertes Loch verwirklichen zu können [13]. Die Bandlückenenergien der typischen Halbleiter sind in Bild 3 abgebildet.



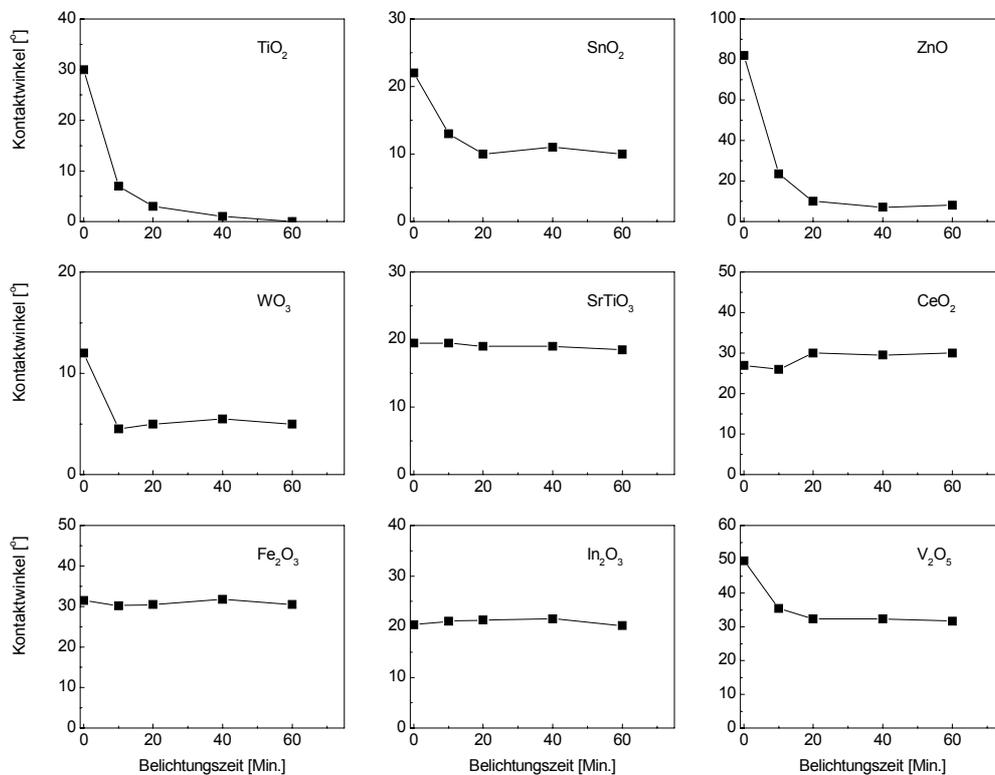
**Bild 3. Bandlückenenergien der typischen Halbleiter bei pH = 7 [6, 14].**

Die heterogene Photokatalyse kann in unterschiedlichen Medien wie in Gasphasen, in rein organischen flüssigen Phasen und sowie in wässrigen Lösungen durchgeführt werden. Der heterogene Photokatalyseprozess kann klassisch in folgenden Teilschritte gegliedert werden [15]:

1. Transfer der Reaktanten an die Oberfläche des Photokatalysators
2. Adsorption der Reaktanten an die Oberfläche
3. Reaktion an der adsorbierten Phase
4. Desorption der Produkte
5. Entfernung der Produkte von der Grenzfläche

Die photokatalytischen Eigenschaften der folgenden Metalloxide und -sulfide wurden untersucht: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SnO<sub>2</sub> (ITO) [16], Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17], Polyoxometallate wie Na<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (homogene Photokatalyse) [18-20], ZnO [21, 22], CdS [23], ZrO<sub>2</sub> [24], ZnS [25], CeO<sub>2</sub> [6], WO<sub>3</sub> [6], TiO<sub>2</sub> [26], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24], CdO [24]. Die beste photokatalytische Leistung mit der maximalen Quantenausbeute, die die Anzahl an erfolgten Reaktionen pro absorbierte Photonen darstellt [12], wird durch TiO<sub>2</sub> erzielt. Die restlichen Metalloxide und -sulfide zeigen entweder gar keine photokatalytische Aktivität, sind gesundheitsschädlich, benötigen Licht mit sehr niedrigerer Wellenlänge zur Photokatalyse (so entstehen hohe Kosten) oder zersetzen sich mit der Strahlung („Photokorrosion“) (z.B. ZnO, CdS). Das TiO<sub>2</sub> ist preisgünstig, nicht gesundheitsschädlich und hat eine passende Bandlücke und Bandlückenposition, um nahezu alle organische Substanzen bis zu CO<sub>2</sub> aufzuspalten. Außerdem zeigt das TiO<sub>2</sub>

durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht superhydrophilie (siehe Bild 4), die bei der Herstellung selbstreinigender Schichten sehr wichtig ist.



**Bild 4. Veränderungen der Kontaktwinkel gegen Wasser an Schichten aus unterschiedlichen Materialien durch UV-Belichtung (2 mW/cm<sup>2</sup>, 295 K, RH 60%, Luft) [6].**

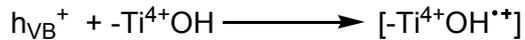
### 2.3. Photokatalyse durch TiO<sub>2</sub>

Nach der Entdeckung der photokatalytischen Eigenschaft des TiO<sub>2</sub> von Formenti *et al.* [26], wurde der Mechanismus dieses Effektes vor allem unter UV-Strahlung intensiv untersucht. Wenn die Ladungsträger an die Oberfläche diffundiert sind, kann der Mechanismus in folgende Schritte gegliedert werden [27]:

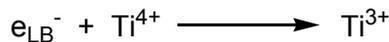
Erzeugung der Ladungsträger



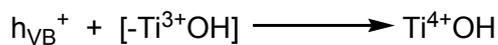
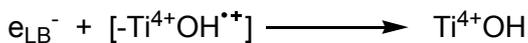
Einfang der Ladungsträger



oder



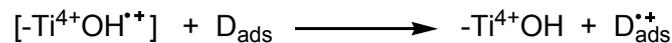
Rekombination der Ladungsträger an der Oberfläche



Rekombination der Ladungsträger in den TiO<sub>2</sub>-Partikeln



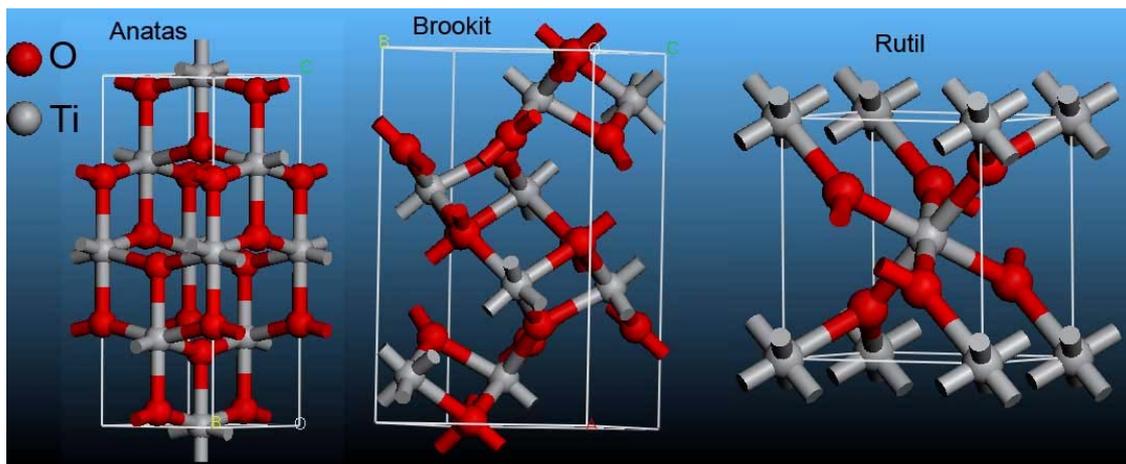
Ladungstransfer durch die Grenzfläche



Hierbei stellt  $\text{-Ti}^{4+}\text{OH}$  eine OH-Gruppe an dem TiO<sub>2</sub>-Partikel dar. So werden ein Kationradikal durch den Locheneinfang ( $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$  oder  $\text{OH}^\bullet$  im wässrigen Medium oder in der Luft) und ein Anionradikal durch den Elektroneneinfang ( $\text{O}_2^{\bullet-}$  im wässrigen Medium oder in der Luft) generiert [11]. Der gesamte Prozess ist - wie am Mechanismus zu erkennen - abhängig von Faktoren, wie der Kristallstruktur des TiO<sub>2</sub>, der Reduktionsreaktions- und Oxidationsreaktionsrate der Adsorbanten und den Rekombinationsraten von  $e_{\text{LB}}^-$  und  $h_{\text{VB}}^+$ . Um mehr Reduktions- und Oxidationsreaktionen zu ermöglichen, müssen die Rekombinationen von  $e_{\text{LB}}^-$  und  $h_{\text{VB}}^+$  unterdrückt oder verzögert werden.

### 2.3.1. Einfluss der Kristallstruktur auf die Photokatalyse

TiO<sub>2</sub> existiert in der Natur in drei verschiedenen Kristallformen: Anatas (tetragonal), Brookit (orthorhombisch) und Rutil (tetragonal). Die Kristallstrukturen sind in Bild 5 abgebildet. Rutil ist die häufigste und thermodynamisch stabilste Kristallform. Anatas und Brookit wandeln sich bei Temperaturen von 700-900 °C in Rutil um. Die Bandlücken betragen 3,05 eV für Rutil und 3,2 eV für Anatas [28, 29].

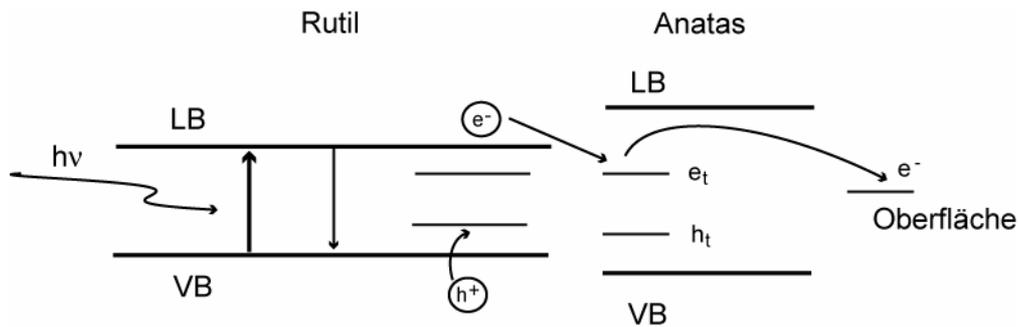


**Bild 5. Kristallstrukturen von Anatas, Brookit und Rutil.**

Es ist zu erwarten, dass kein Unterschied in der Photokatalyse zwischen amorphem und kristallinem  $\text{TiO}_2$  existieren sollte, da die Oberflächenstruktur von der Eigenschaft des dünnen, oberflächennahen Bereiches des Partikels abhängt. Das amorphe  $\text{TiO}_2$  aber zeigt im Vergleich zu Anatas mit gleicher Partikelgröße eine unbedeutende photokatalytische Aktivität. Es enthält die Störstellen, nicht abgesättigte Bindungen oder Mikrofehlstellen, die zu den Elektronenzuständen in der Bandlücke führen. Diese Stör- oder Mikrofehlstellen dienen als Rekombinationszentren für  $e_{\text{LB}}^-$  und  $h_{\text{VB}}^+$  [30, 31]. Wenn der Anteil von Anatas in amorphem  $\text{TiO}_2$  durch die Kalzination des amorphen  $\text{TiO}_2$  erhöht wird, nimmt die photokatalytische Aktivität rasch zu [32].

Die photokatalytische Aktivität von Brookit ist identisch oder leicht geringer als von Anatas [33, 34]. Wahrscheinlich liegt der Grund hierfür in den nahezu gleichen Bandlücken.

Von den beiden Kristallformen Anatas und Rutil zeigt Anatas grundsätzlich höhere photokatalytische Aktivität [35]. Die Positionen der VB bzw. die treibende Kraft für die Oxidation der beiden Kristallformen sind annähernd gleich. Der Unterschied zwischen ihren photokatalytischen Aktivitäten kann dadurch erklärt werden, dass das Leitungsband von Anatas ca. 0,3 eV positiver ist. Das bewirkt, dass das Niveau des Reduktionspotenzials von Rutil nicht ausreicht, um durch einfallendes Licht generierte  $e_{\text{LB}}^-$  bei der Reduktion des Elektronenakzeptors (d.h.  $\text{O}_2$  in wässrigen Lösungen oder in der Luft) zu verbrauchen, wodurch die Rekombinationsrate der Ladungsträger erhöht wird [36]. Zusätzlich ist die Adsorptionskapazität von  $\text{O}_2$  an Rutil aufgrund der Kristallstruktur niedriger als an Anatas. Das führt auch zu einer erhöhten Rekombinationsrate von  $e_{\text{LB}}^-$  und  $h_{\text{VB}}^+$  [11].



**Bild 6. Der vorgeschlagene Mechanismus der Lichtabsorption von Rutil im Gemisch aus Anatas und Rutil mit folgender Ladungstrennung [37].**

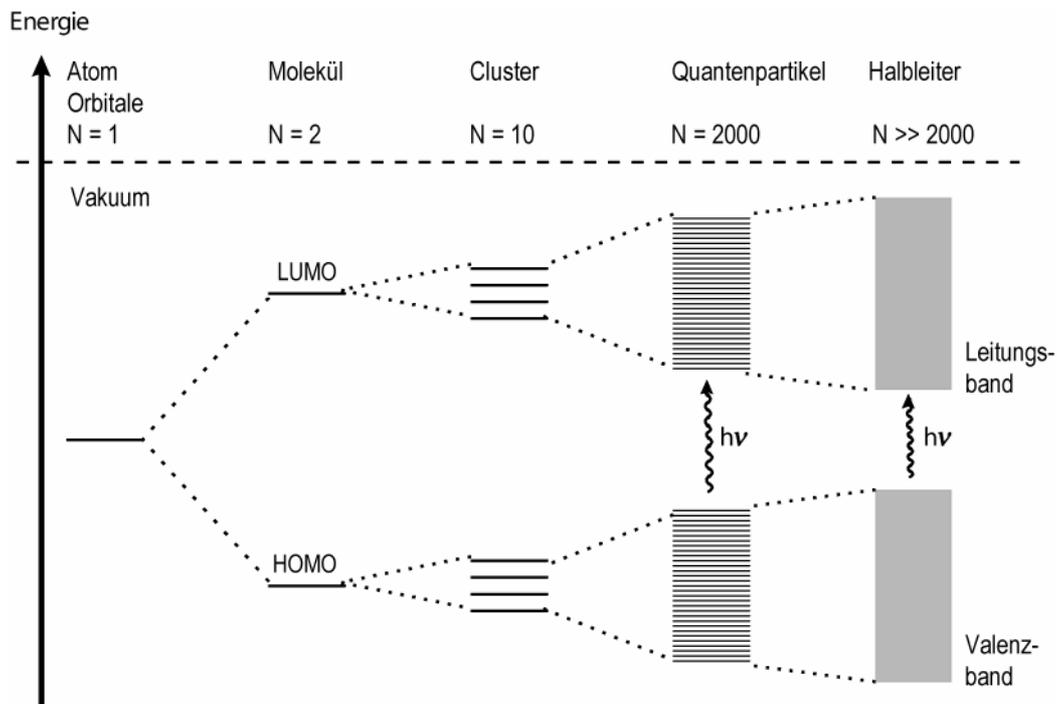
Wenn ein Gemisch aus Rutil und Anatas hergestellt wird, zeigt das Gemisch eine höhere photokatalytische Aktivität als die reinen Kristallmodifikationen Anatas und Rutil selbst. Die Steigerung der photokatalytischen Aktivität wird deutlich, wenn das Gemisch aus 30% Rutil und 70% Anatas - z.B. beim kommerziell erhältlichen AEROXIDE® P25 (Partikelgröße < 50 nm) der Fa. Degussa - besteht [38-40]. Die drei Gründe dieser Steigerung durch das Gemisch der beiden Modifikationen: a. Aufgrund der kleineren Bandlücke von Rutil wird ein höherer Anteil des Tageslichts absorbiert. b. Die Stabilisierung der Ladungstrennung durch Elektronentransfer von Rutil in Anatas verzögert die Rekombination der Ladungsträger. c. Die kleinere Partikelgröße von Rutil erleichtert den Elektronentransfer, worauf „hot spots“ an der Rutil/Anatas-Grenzfläche erzeugt werden. Der gesamte Prozess ist kritisch abhängig von der Grenzfläche zwischen Kristallmodifikationen und deren Partikelgrößen. Die untypische Partikelgröße von Rutil in AEROXIDE® P25 und der enge Kontakt mit Anatas ist entscheidend für die Erhöhung der photokatalytischen Aktivität des Produktes. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Bild 6 dargestellt [37].

### 2.3.2. Einfluss der Partikelgröße auf die Photokatalyse

Die Faktoren, die durch die Veränderung der Partikelgröße verursacht werden, beeinflussen die photokatalytische Aktivität des  $\text{TiO}_2$ : a. die Verschiebung der Bandlücke, b. die Oberfläche des Pulvers, c. die Zugänglichkeit zur Oberfläche und d. die Haftstelle für die Ladungstrennung [41].

Die Nanopartikel mit den Partikelgrößen von 1-10 nm besitzen eine Eigenschaft, die in die Übergangsregion zwischen Moleküle und Festkörper (Bulk) fällt. In Bulk kann ein durch die Lichtabsorption angeregtes Elektron mit verschiedenen kinetischen Energien existieren, da es eine hohe Dichte an möglichen Bandzuständen im Leitungsband gibt. Im Fall des Nanopartikels jedoch ist die Partikelgröße gleich oder kleiner als der erste angeregte Zustand des Leitungsbands. Deshalb können die generierten Ladungsträger in solche Nanopartikel passen, ohne dass sie sich im Zustand mit höherer kinetischen Energie

befinden. Daher, wenn die Partikelgröße des Halbleiters unter der kritischen Größe liegt, lässt der räumliche Einschluss der Ladungsträger im „Potenzialkasten“ sie sich quantenmechanisch verhalten, d.h. ihre Energieniveaus sind gequantelt. Somit haben die Elektronenzustände diskreten Charakter und die Nanopartikel verhalten sich wie ein riesiges Atom, wodurch die Bandlücke vergrößert wird („Quanten-Size-Effekt“) [42] (siehe Bild 7).



**Bild 7. Aufspaltung besetzter und nichtbesetzter Energieniveaus vom Atom zum Bulk-Festkörper [27].**

Der Quanten-Size-Effekt findet statt, wenn die Größe des Partikels kleiner als der Bohreradius des ersten angeregten Zustandes ist. Es gibt Widersprüchlichkeiten in der Literatur hinsichtlich der berichteten kritischen Partikelgrößen, bei denen der Quanten-Size-Effekt für  $\text{TiO}_2$  auftritt.

Chae *et al.* [43] haben  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen durch die Hydrothermalbehandlung, hergestellt, wobei Titanalkoholat in Ethanol-Wasser Lösung hydrolysiert worden ist und die Absorptionskanten von wässrigen Solen der erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Partikel mittels UV-Vis Spektrometrie bestimmt. Sie haben beim  $\text{TiO}_2$  mit einer Partikelgröße von 7 nm eine Blauverschiebung bei der Absorptionskante beobachtet. Sie behaupteten dass diese Blauverschiebung aufgrund des Quanten-Size-Effektes aufgetreten ist.

Gao und Zhang [44] haben von TiO<sub>2</sub>-Pulvern mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Kristallphasen, die durch die Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub> hergestellt worden sind, UV-Vis-Spektren aufgenommen und eine klare Blauverschiebung bei der Absorptionskante von Rutil mit der Partikelgröße von 7 nm gegenüber größeren Partikel festgestellt. Auch sie haben diese Blauverschiebung als Auftreten des Quanten-Size-Effektes interpretiert.

Lie *et al.* [45] haben TiO<sub>2</sub>-Pulver durch Hydrolyse von Tetrabutylorthotitanat in Anwesenheit von Wassers im Überschuss und Salzsäure als Katalysator hergestellt und den Quanten-Size-Effekt nach dem UV-Diffusenreflexionsgrad beurteilt. Sie haben eine Verschiebung der Absorptionskante des TiO<sub>2</sub> mit Partikelgrößen von < 10 nm festgestellt.

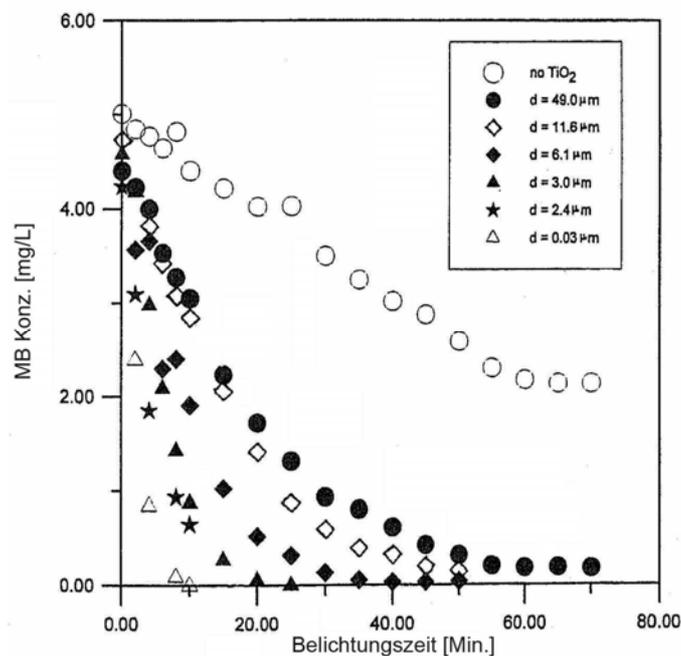
In einer weiteren Literaturstellen wurden TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel durch ein „nichthydrolytisches“ Verfahren hergestellt, wobei die Titanalkoholate in Anwesenheit von Tri-n-Octylphosphinoxid bei höheren Temperaturen behandelt sind wurden. Hier behaupteten Parala *et al.* [46], dass die Verschiebungen in UV-Vis-Spektren des TiO<sub>2</sub> mit Partikelgrößen von < 4 nm aufgrund des Quanten-Size- Effektes aufgetreten sind.

Almquist und Bismas [47] haben TiO<sub>2</sub>-Pulver mit Partikelgrößen von 5 bis 165 nm durch unterschiedliche Verfahren („flame aerosol“ Prozess und Kalzination des kommerziell erhältlichen TiO<sub>2</sub>) hergestellt und eine Blauverschiebung der Absorptionskanten von TiO<sub>2</sub>-Pulver mit Partikelgrößen von < 14 nm mittels UV-Vis-Messungen festgestellt.

Im Gegensatz zu den oben besprochenen Behauptungen, wird berichtet dass die Blauverschiebungen der Absorptionskanten in oben besprochenen Untersuchungen nicht durch den Quanten-Size Effekt hervorgerufen sein könnten [48, 49]. Serpone *et al.* [48] haben die spektrometrisch festgestellten Blauverschiebungen der Absorptionskanten von TiO<sub>2</sub> mit Partikelgrößen von 2, 13, und 26 nm untersucht, wobei die TiO<sub>2</sub>-Partikel durch die Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub> unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt worden sind. In dieser Arbeit wird die Ansicht vertreten, dass manche Blauverschiebungen der Absorptionskanten aus direktem Elektronentransfer im TiO<sub>2</sub>, das ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke ist, verursacht sein könnten. Nach den Absorptions- und Photolumineszenzuntersuchungen von TiO<sub>2</sub>-Partikeln haben sie festgestellt, dass eine erwartete lineare Korrelation der indirekten Bandlücken des TiO<sub>2</sub>-Halbleiters zwischen Absorptionskoeffizienten nicht existiert. Sie sind zum Ergebnis gekommen, dass die untersuchten Partikelgrößen auf die Relaxionsdynamik Einfluss haben, dies jedoch nicht mit dem Quanten-Size-Effekt in Verbindung gebracht werden kann.

Die Verschiebung der Bandlücke im VB oder LB kann die Reduktions- oder Oxidationsreaktionsrate erhöhen. Andererseits verschiebt sich die Absorptionskante des  $\text{TiO}_2$  durch den Quanten-Size-Effekt zu niedrigeren Wellenlängen. Da der UV-Anteil im Sonnenlicht zu klein ist, wird die photokatalytische Aktivität des  $\text{TiO}_2$  durch die Belichtung mit Sonnenlicht aufgrund des Quanten-Size-Effektes abnehmen [41].

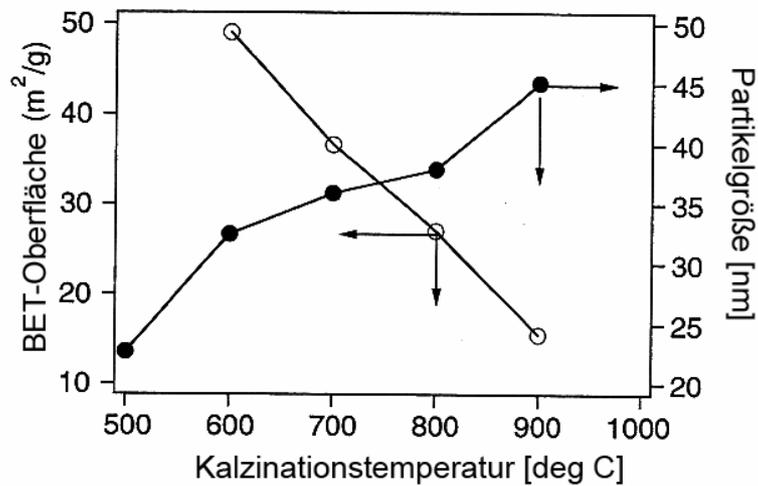
Die photokatalytischen Reaktionen finden an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel statt. Daher steigt die photokatalytische Aktivität mit zunehmender Oberfläche bzw. mit sinkender Partikelgröße an. Das wird durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt (siehe Bild 8) [50-56].



**Bild 8. Photodegradation von Methylenblau durch  $\text{TiO}_2$  mit unterschiedlichen Partikelgrößen [50].**

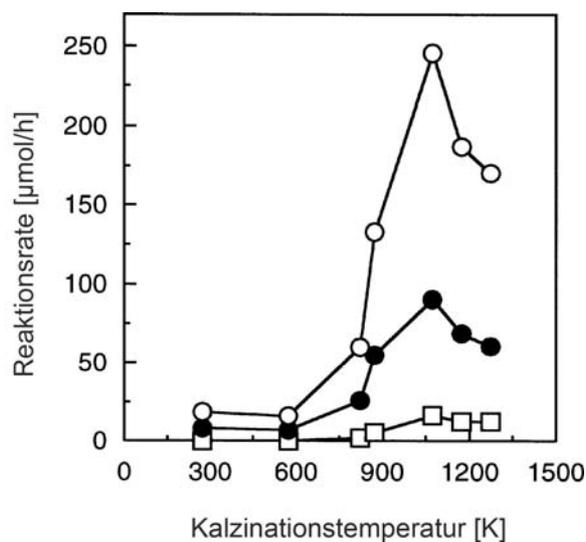
Wenn die photokatalytische Aktivität nur von der Menge der adsorbierten Reaktanten abhängt, ist die Oberfläche der entscheidende Faktor bei den Photodegradationen. Die Menge der OH-Gruppen an der Oberfläche beeinflusst auf unterschiedliche Weise die photokatalytische Aktivität. Wenn die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche durch OH-Gruppen besetzt ist, verhindern die OH-Gruppen die Adsorption der Reaktanten an der Oberfläche. Dadurch wird weniger Ladungstransfer durch die Grenzfläche stattfinden bzw. werden weniger Ladungsträger verbraucht. Die wiederum führt zur Erniedrigung der photokatalytischen Aktivität [57]. Wenn die Menge der OH-Gruppen durch die Kalzination des  $\text{TiO}_2$ -Pulvers reduziert wird, nimmt die photokatalytische Aktivität zu. Sie nimmt jedoch ab einer bestimmten Temperatur und/oder Behandlungszeit bei der Kalzination der mit OH-Gruppen vollbesetzten  $\text{TiO}_2$ -Partikel wieder ab, weil die OH-Gruppen an der Oberfläche komplett

entfernt werden. Außerdem wird die Oberfläche mit zunehmender Kalzinationstemperatur und/oder Kalzinationszeit auch reduziert (siehe Bild 9) [58, 59].



**Bild 9. Der Einfluss der Kalzinationstemperatur auf BET-Oberfläche und Partikelgröße des TiO<sub>2</sub>-Partikels [60].**

Die OH-Gruppen an der Oberfläche des Partikels werden durch den Einfang der Ladungsträger in OH-Radikale umgewandelt, die sich direkt an Photooxidationsreaktionen beteiligen. So wird die Rekombinationsrate der Ladungsträger vermindert. Daher muss die Menge der OH-Gruppen an der Oberfläche und die Oberfläche des Pulvers optimiert werden, um eine höhere photokatalytische Aktivität erzielen zu können. Diese Optimierung erfordert eine präzise Kontrolle des Kalzinationsprozesses (Bild 10) [54, 60-62].



**Bild 10. Einfluss der Kalzinationstemperatur auf photokatalytische Reaktionsraten von Ag (○), Aceton (●) und Sauerstoff (□) in der wässrigen Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (25 mM) in Anwesenheit von Isopropanol (0,5 mmol) [54].**

Die Modifizierung des TiO<sub>2</sub>-Partikels (z.B. mit Alkylsilan, SiO<sub>x</sub> usw.) erleichtert die Adsorption der Reaktanten an die Oberfläche. Das führt auch zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität [63, 64].

Die Oberfläche eines kristallinen Partikels ist in gewisser Hinsicht ein defekter Bereich, in dem die Kontinuität der Kristallstruktur endet. z.B. liegen 60% der 17000 Zelleinheiten im Grenzflächenbereich eines TiO<sub>2</sub>-Partikels mit der Partikelgröße von 5 nm wogegen es bei einem TiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer Partikelgröße von 11 nm nur 5% sind. Daher haben die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit kleineren Partikelgrößen nicht nur eine größere Oberfläche sondern auch mehr Defekte bzw. Haftstellen für die Ladungsträger im Bulk des Kristalls.

Die Volumenrekombination ist im TiO<sub>2</sub>-Kristall mit großen Partikelgrößen der dominierende Prozess. Die Wahrscheinlichkeit einer Volumenrekombination sinkt mit abnehmender Partikelgröße. Die Abnahme der Partikelgröße führt auch zur Vergrößerung der Oberfläche bzw. zum Anstieg der Zahl der Aktivzentren an der Oberfläche. Dadurch wird die Ladungstransferrate durch die Grenzfläche bzw. die photonische Effizienz erhöht. Da die Partikel jedoch - bei einer Größe von einigen Nanometern - extrem klein sind, nimmt die Zahl der Rekombinationen der Ladungsträger an der Oberfläche zu. Bei Nanopartikel werden die meisten Ladungsträger nahe der Oberfläche des Partikels generiert. Sie können die Oberfläche schnell erreichen und dort aufgrund der Existenz der vielen Defekte (Haftstellen) und des Mangels an Triebkraft für die Ladungstrennung rekombinieren. Da die typische Zeitdauer für die Rekombination der Ladungsträger kürzer ist als für den Ladungstransfer durch die Grenzfläche, wird der Anstieg der Ladungstransferrate durch die Grenzfläche bei Nanopartikeln unterhalb einer bestimmten Größe von einer erhöhten Rekombinationsrate überwogen. Deshalb existiert für die maximale photokatalytische Effizienz eine optimale Partikelgröße bei Nanopartikeln [31, 41, 62, 65].

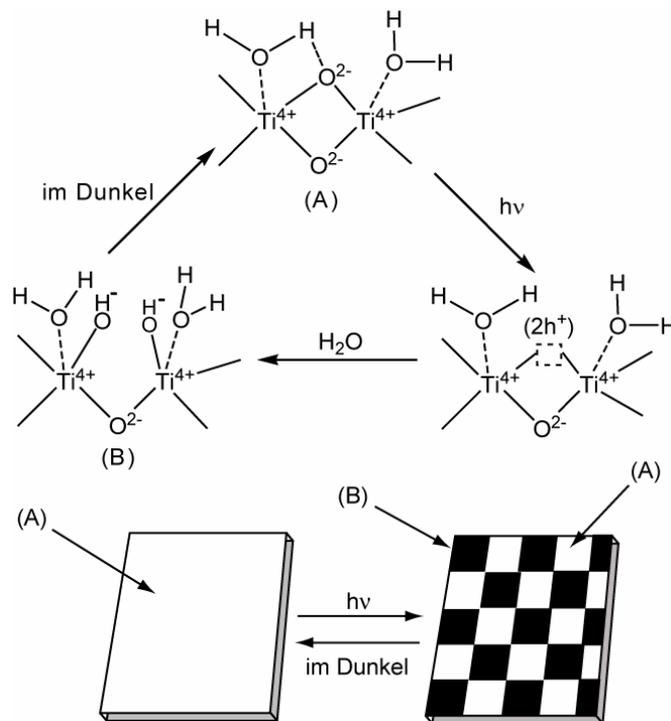
Wakasa *et al.* [66] haben den Einfluss des Magnetfelds auf die photokatalytische Aktivität der TiO<sub>2</sub>-Partikel untersucht. Sie haben herausgefunden, dass die photokatalytische Aktivität unter der Applikation eines Magnetfelds von 1,5 T bis zu 10% erhöht werden kann. Der Grund könnte in einer magnetisch induzierten Blockierung der Rekombination der Ladungsträger liegen.

#### **2.4. Superhydrophile und amphiphile Eigenschaften des TiO<sub>2</sub>**

Wenn eine TiO<sub>2</sub>-Schicht belichtet wird, sinkt der Kontaktwinkel gegen Wasser von ca. 70° unter 5°. Der Kontaktwinkel gegen Wasser steigt nach der Aufbewahrung der TiO<sub>2</sub>-Schicht im Dunkeln über lange Zeit allmählich wieder auf den alten Wert an. Jedoch kann die

superhydrophile Schicht durch die Belichtung wieder hergestellt werden. Diese superhydrophile Eigenschaft kann auch mit einer amorphen Schicht mit hohem OH-Gruppenanteil an der Oberfläche, die durch chemische Gasphasenabscheidungsverfahren hergestellt wurde, erzielt wurden [67]. Das weist darauf hin, dass die superhydrophile Eigenschaft nicht aufgrund der Zersetzung der organischen Substanzen an der Schicht (Photokatalyse), sondern durch strukturelle Veränderungen an der Oberfläche des Einkristalls oder der Schicht auftritt. Außerdem zeigen TiO<sub>2</sub>-Schichten aus Anatas, Brookit oder Rutil durch die Belichtung auch eine oleophile Eigenschaft [5, 68].

Durch Reibungskraftmikroskopie [68], bei der die verwendete hydrophile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Spitze des Instruments unterschiedlich auf hydrophile und hydrophobe Oberflächen reagiert, IR-Spektrometrie [5, 69] und Röntgenphotoelektronen-Spektrometrie (XPS) [5, 70] wurde herausgefunden, dass sich bei Belichtung der TiO<sub>2</sub>-Schicht oder des Einkristalls die photogenerierten Elektronen von Ti<sup>4+</sup> auf Ti<sup>3+</sup> reduzieren und andererseits photogenerierte Löcher mit den Sauerstoffatomen an Brückenstellen in der Kristallstruktur reagieren, wodurch Sauerstoffleerstellen in der Struktur erzeugt werden. Die Wassermoleküle in der atmosphärischen Luft füllen diese Leerstellen, worauf chemisorbierte OH-Gruppen entstehen. So werden hydrophile Domänen an der Oberfläche eines Einkristalls oder einer Schicht gebildet, wobei die restliche Schichtoberfläche oder Kristallfläche unverändert d.h. oleophil bleibt. Weil ein Tröpfchen wesentlich größer als die hydrophile respektive oleophile Domäne ist, breitet es sich sofort auf solch einer Schichtoberfläche oder Kristallfläche aus (2-dimensionaler Kapillareffekt). Diese hydrophilen und oleophilen Domänen sind mikroskopisch unterscheidbar, aber die Schichtoberfläche oder die Einkristalloberfläche zeigt insgesamt eine makroskopisch amphiphile Eigenschaft (siehe Bild 11). Jedoch, wenn die TiO<sub>2</sub>-Schicht oder der Einkristall für lange Zeit, besonders mittels Licht mit hohem UV-Anteil, belichtet wird, werden mehr hydrophile Domänen entstehen. Somit wird der 2-dimensionale Kapillareffekt zerstört und der Kontaktwinkel der Schicht oder des Einkristalls gegen Öl oder ölartige Substanzen (Hexadekan) steigt leicht an [71]. Wenn die TiO<sub>2</sub>-Schicht oder der Einkristall im Dunkel für lange Zeit aufbewahrt wird, werden die chemisorbierten OH-Gruppen durch Sauerstoff in der atmosphärischen Luft ersetzt und die TiO<sub>2</sub>-Schicht oder der Einkristall wird wieder hydrophob (70° gegen Wasser).



**Bild 11. Der Mechanismus der amphiphilen Eigenschaft der TiO<sub>2</sub>-Schicht oder des TiO<sub>2</sub>-Einkristalls [41].**

Da die Sauerstoffatome an Brückenstellen (siehe Bild 11) beim genannten Mechanismus eine wichtige Rolle spielen, hängt die Verbesserung der amphiphilen Eigenschaft von der Kristallfläche des TiO<sub>2</sub>-Kristalls ab, z.B. wird eine (001)-Rutil Oberfläche, an deren Kristallfläche kaum Sauerstoffatome an Brückenstellen vorhanden sind, langsamer superhydrophil als eine (110)-Rutil Einkristalloberfläche, an deren Oberfläche reichlich Sauerstoffatome an Brückenstellen existieren [7]. Aus diesem Grund hat auch der Brookit eine höhere Superhydrophilie als der Anatas [33].

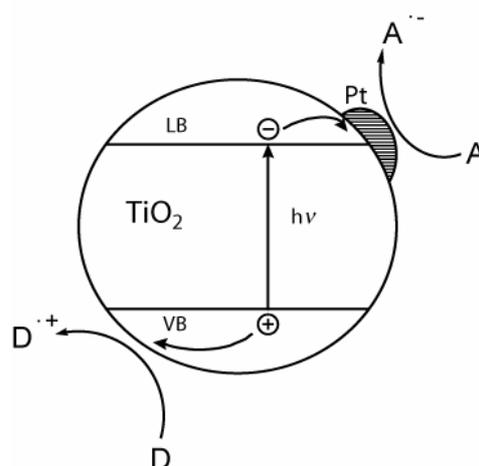
Die Benetzbarkeit einer Schicht wird nicht nur durch die chemischen Eigenschaften der Schichtoberfläche, sondern auch durch deren Geometrie beeinflusst. Durch geeignete Einstellung der Oberflächenmikrostruktur kann die Superhydrophilie der porösen TiO<sub>2</sub>-Schicht verbessert und die Umwandlung vom hydrophilen in den hydrophoben Zustand verlangsamt werden [72, 73].

## 2.5. Dotierung des TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> kann bei Photokatalyse durch Belichtung mit Licht von  $\lambda > 400\text{nm}$  aufgrund der großen Bandlücke nicht eingesetzt werden und absorbiert ca. 3-5% des Sonnenlichts, das die Erdoberfläche erreicht. Deshalb ist ein Photokatalysator nötig, der das UV- und/oder sichtbare Licht absorbiert mit hoher Effizienz. Das kann durch Dotierung des TiO<sub>2</sub> erfolgen. In Form An- oder Einlagerung der Fremdatome in das Gitter durch oder Ersetzen der

Gitteratome geschehen. Durch die Dotierung wird die Rekombination der Ladungsträger verzögert oder/und die Bandlücke des Photokatalysators verringert. Zahlreiche unterschiedliche Elemente und Substanzen wurden bei der Dotierung des  $\text{TiO}_2$  verwendet: Fe [74-78], Ce [79, 80], W [81-84], Mo [84-86], Nd [80, 87-90], Be [91], Ca und Ba [92], Cr [84, 93-96], V [93, 94, 97], Eu [89, 98-100], Pb [101, 102], La und Pr [89], Ag [96, 103, 104], Sn [105-107], Co [94, 108], Mn [108], Sb [109], Zn [110], Cu [94], N [111-114], C [115], S [116, 117],  $\text{CO}_3^{2-}$  [118], I [119].

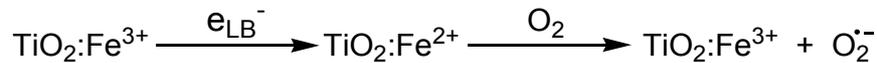
Bei der ersten Variante der Dotierung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit einem Metall wird der photokatalytische Prozess infolge der Modifizierung der Oberfläche verändert. Es kann hierbei sowohl die Reaktionsrate, als auch die Produktbildung beeinflusst werden. Im Falle von mit Pt-geladenen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln werden die photogenerierten Elektronen zuerst von dem  $\text{TiO}_2$ -Partikel an Pt-Partikel transferiert und dabei bleiben die photogenerierten Löcher am  $\text{TiO}_2$ -Partikel, wodurch die Ladungstrennung ermöglicht wird. Infolgedessen finden die Reduktionsreaktionen durch photogenerierte Elektronen an Pt-Partikeln und die Oxidationsreaktionen durch photogenerierte Löcher an  $\text{TiO}_2$ -Partikel statt. Wenn  $\text{RuO}_2$  statt Pt-Partikel an das  $\text{TiO}_2$ -Partikel abgeschieden wird, bleiben die photogenerierten Elektronen an dem  $\text{TiO}_2$ -Partikel und die photogenerierten Löcher werden an  $\text{RuO}_2$  transferiert usw. (siehe Bild 12) [12]. Das amorphe  $\text{TiO}_2$  kann auch durch Oberflächenmodifizierung mit passendem Dotierstoff photokatalytische Aktivität zeigen. Kisch *et al.* haben amorphe  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit Dinatriumhexachloroplatinat dotiert und durch die Dotierung unter Belichtung mit Licht von  $\lambda > 400 \text{ nm}$  photokatalytische Aktivität erzielt [120].



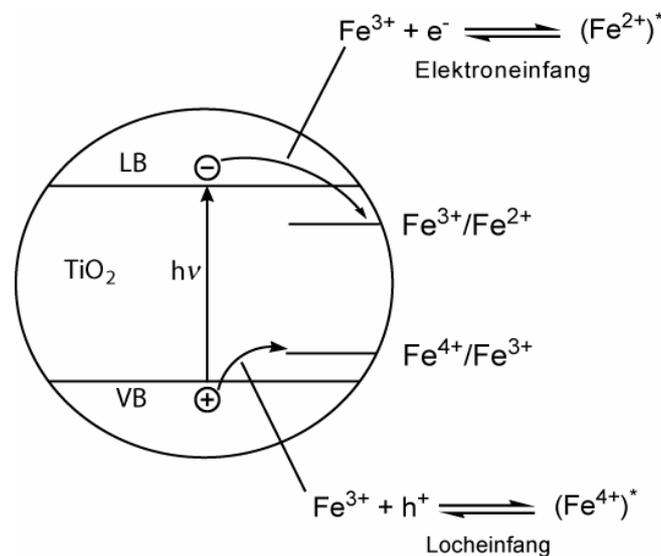
**Bild 12. Schematische Darstellung des photokatalytischen Mechanismus bei einem  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit Pt-Partikel an der Oberfläche.**

Bei der zweiten Variante der Dotierung wird das Dotiermittel in die Kristallstruktur eingelagert und dadurch Defekte (Haftstellen) in der Kristallstruktur erzeugt. Diese Defekte verzögern die

Rekombination der Ladungsträger. Bei dieser Dotierungsvariante kommt es nicht zu einer Verschiebung der Absorptionskante. Stattdessen erscheint aufgrund der Bildung eines Energieniveaus durch das Dotieratom in der Bandlücke des TiO<sub>2</sub> ein Absorptionsband im sichtbaren Bereich ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) [95]. Werden Ti<sup>4+</sup> mit einem Dotiermittel, z.B. Fe<sup>3+</sup>, besetzt, wird das photogenerierte Elektron schneller als beim undotierten TiO<sub>2</sub> an den

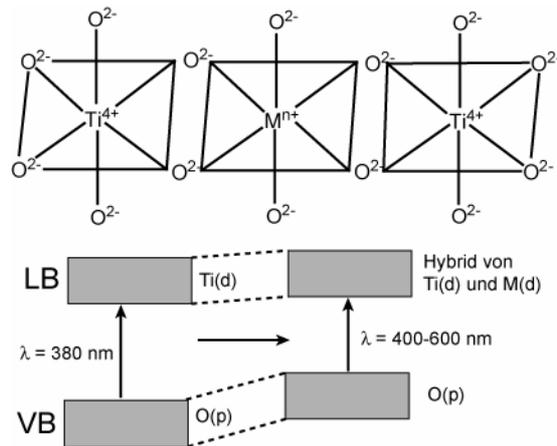


Elektronenakzeptor (z.B. O<sub>2</sub>) transferiert [76]. Aber wenn die Dotiermittelmenge weiter gesteigert wird, beginnt das eingelagerte Dotiermittel als Rekombinationszentrum für die Ladungsträger zu dienen (siehe Bild 13). Deshalb existiert ein Optimum für die Dotiermittelmenge [74, 85, 89, 97, 99, 102, 103].



**Bild 13. Mechanismus der Dotierung des TiO<sub>2</sub> durch Einlagerung des Dotiermittels in die Kristallstruktur [76].**

Wenn das Ti-Atom in der Kristallstruktur durch Fremdatom ersetzt wird (Substitution), entsteht ein neues VB zwischen VB und LB des TiO<sub>2</sub>. Dadurch wird die Bandlücke bzw. für die Photokatalyse die benötigte Energie verringert und die Absorptionskante des dotierten TiO<sub>2</sub> ins Spektrum des Tageslichtes ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) verschoben (siehe Bild 14) [121]. Auch kann O-Atom in der Kristallstruktur durch Fremdatome, z.B. N [111-114] und C [115, 122], ersetzt werden. Dadurch verbessert sich die photokatalytische Aktivität des TiO<sub>2</sub> im Tageslicht durch die Entstehung der neuen Bandlücke.



**Bild 14. Verschiebung der Absorptionskante des TiO<sub>2</sub> durch die Substitutionsdotierung [123].**

## 2.6. Herstellung des TiO<sub>2</sub>-Pulvers

Das TiO<sub>2</sub>-Pulver wird industriell durch zwei Verfahren hergestellt, das sogenannte Sulfat- und sogenannte Chlorid-Verfahren.

Beim Sulfatverfahren wird Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) oder TiO<sub>2</sub>-Schlacke in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und danach mit einer Lauge neutralisiert. Nach der Neutralisation entsteht Titandioxid-Hydrat TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. Um kristalline Anatas oder Rutil Partikel herzustellen, wird das Titandioxid-Hydrat bei höheren Temperaturen von 800 bis 1000 °C kalziniert [28]. Das mit dem Sulfatverfahren hergestellte TiO<sub>2</sub> ist meist weniger photoaktiv aufgrund der Kontamine sowie aus dem verwendeten Rohmaterialien stammendem Eisen und übriggebliebenen Sulfationen, die die Rekombination der Ladungsträger beschleunigen [41].

Beim Chloridverfahren (Aerosolverfahren) wird das Rutil-Mineral bei höherer Temperatur mit Koks und Chlor zu TiCl<sub>4</sub> umgesetzt. Anschließend wird das TiO<sub>2</sub> durch thermische Degradation (oder Verbrennung) des TiCl<sub>4</sub>-Dampfes, der aus TiCl<sub>4</sub> und Sauerstoff besteht, bei 900 bis 1400 °C aus folgender Reaktion hergestellt:  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ . Das entstehende Chlor wird erneut zur Herstellung von TiCl<sub>4</sub> verwendet. Aufgrund der höheren Prozesstemperatur erfolgt die Umwandlung der Zwischenprodukte in Rutil oder/und Anatas [28].

Außer den oben beschriebenen industriellen Herstellungsprozessen, sind Prozesse bei denen TiO<sub>2</sub> aus unterschiedlichen Titanverbindungen hergestellt wird, entwickelt worden. Jedoch sind diese noch nicht für die industrielle Herstellung ausgereift. Hier spielt das Sol-Gel-Verfahren eine wichtige Rolle. Beim Sol-Gel-Verfahren wurden die Titanverbindungen wie Titanethylat [124, 125], Titanisopropylat [126-128], Titanbutylat [129-131], TiCl<sub>4</sub> [44, 132,

133], Titansäure [92, 134], ein Titanfluorokomplex [135, 136], Ammoniumcitratoperoxotitanat [137], Titantriethanolamin [138], Titanylнитrat [139] oder Bis(cyclooctatetraene)titan [140] hydrolysiert und kondensiert. Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der jeweilig verwendeten Titanverbindung können durch vielen Faktoren, wie die eingesetzte Wassermenge [141, 142], den pH-Wert [143-146], den verwendete Katalysator (Säure, Lauge usw.) [147-149], die Konzentration der Titanverbindung [150-152], die zusätzlichen Komplexbildner (Essigsäure, Acetylaceton usw.) [153-156] sowie die Anwesenheit eines Tensides [157-159] oder Salzionen [146, 160] beeinflusst werden. In Abhängigkeit von den gewählten Parametern kann die Morphologie und Kristallstruktur des  $\text{TiO}_2$  verändert werden. Anschließend wird das entstandene Gel oder das Sol, in dem das  $\text{TiO}_2$  nur in der amorphen Form vorhanden ist, in einem geschlossenen System (Hydrothermal oder Autoklav) oder unter Rückfluss thermisch behandelt und/oder kalziniert. Die Dotierungen erfolgen durch Zugabe des Dotiermittels während der Hydrolyse oder Kondensation der Titanverbindung [74, 76]. Weil die Zahl der Faktoren, die auf die Hydrolyse und Kondensation der Titanverbindung Einfluss haben, sehr hoch ist, sind zahlreiche spezielle Methoden entwickelt worden. Davon sind einige Weitere unten beschrieben.

Titanisopropylat (TPT) wurde in überschüssigem 2-Propanol verdünnt, um die Agglomeration der entstehenden  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu verhindern. Das verdünnte TPT wurde durch langsame Zugabe des leicht überschüssigen Wassers hydrolysiert. Das erhaltene  $\text{TiO}_2$ -Sol wurde auf  $85\text{ }^\circ\text{C}$  in einem aufgeschlossenen Behälter unter Rühren erhitzt und dort für vier Stunden gehalten. Der Verlust an 2-Propanol durch Erhitzen wurde mit der Wasserzugabe ausgeglichen. Es wurde durch Röntgen-Diffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Untersuchungen herausgefunden, dass das erhaltene  $\text{TiO}_2$ -Pulver aus (Anatas mit einer Partikelgröße von 5 bis 9 nm) besteht und eine BET-Oberfläche von  $250\text{ m}^2/\text{g}$  hat [161].

Es wurden bestimmte Mengen vom Tensid (Span-Tween 80) und Wasser gemischt, danach Toluol ins Gemisch unter Rühren zugegeben und weitergerührt, bis das Gemisch klar wurde. So wurde die Mikroemulsion zubereitet. Diese wurde mit einer TPT-Lösung in 2-Propanol versetzt. Aus diesem Gemisch wurden die  $\text{TiO}_2$ -Partikel gefällt und ausschließlich kalziniert. Wird das Verhältnis Wasser zu Tensid variiert, so wird damit auch die Umwandlungstemperatur von Anatas zu Rutil bei der Kalzination verändert. Bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis  $> 50$  begann die Umwandlung ab  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , betrug hingegen das Wasser/Tensid-Verhältnis 50 schon war sie schon bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  beendet („microemulsion-mediated process“) [162].

TiCl<sub>4</sub> wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Alkohol versetzt und im geschlossenen Tefloneinsatz bei 100 bis 160 °C für 24 Stunden behandelt. Nach den Behandlungen wurden TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen erhalten. In Abhängigkeit von der Kettenlänge des verwendeten Alkohols wurden größere Partikel von TiO<sub>2</sub> erhalten. (8 nm für Ethanol, 31 nm für 1-Propanol) und die Kristallphasen des erhaltenen TiO<sub>2</sub> wurden von Anatas zu Rutil umgewandelt (Anatas in Ethanol, Rutil in 1-Octanol) („solvothermal synthetic method“) [163].

Titanbutylat in einem organischen Lösungsmittel wurde im Autoklav in Anwesenheit von Wasser, ohne direkten Kontakt zwischen Wasser und Titanbutylatlösung auf 300 °C für zwei Stunden hydrolysiert. Der Wasserdampf löste sich während der thermischen Behandlung im organischen Lösungsmittel und das hydrolysierte Titanbutylat. Die Kristallisation des TiO<sub>2</sub> fand unter hydrothermalen Bedingungen statt. Durch diese Methode hergestellte TiO<sub>2</sub>-Partikel haben höhere Anteile an kristalliner Phase und kleinere Partikelgrößen. Deshalb zeigen sie bessere photokatalytische Aktivitäten („hydrothermal crystallization in organic media“) [56].

Zur Dotierung des TiO<sub>2</sub> haben Anpo et.al. die TiO<sub>2</sub>-Partikel durch mit Hochenergie (ca. 30 keV) beschleunigte Metallionen bombardiert und dadurch die elektronischen Eigenschaften des TiO<sub>2</sub> verändert. Sie haben herausgefunden, dass die Implantation der Metallionen durch die Bombardierung mit den Übergangsmetallen, wie V, Cr, Mn, Fe und Ni, die Verschiebung der Absorptionskante des TiO<sub>2</sub> ins Tageslicht mit unterschiedlichen Effizienzen für die photokatalytische Aktivität ermöglicht (Ionen-Implantation und Ionenstrahl-Verfahren) [164].

## **2.7. Herstellung photokatalytisch aktiver Schichten**

Für die Anwendung der selbstreinigenden photokatalytisch TiO<sub>2</sub>-Schichten müssen die TiO<sub>2</sub>-Partikel auf das Substrat gebracht und dort fixiert oder eine TiO<sub>2</sub>-Schicht direkt auf dem Substrat erzeugt werden. Die direkte Erzeugung der TiO<sub>2</sub>-Schicht auf dem Substrat kann durch eine Reihe verschiedener Verfahren erfolgen: AC/DC-Sputtern [165, 166], Magnetron-Sputtern [167, 168], Mikroplasma-Oxidation [169], Plasma-Sprüh-Verfahren [170], Sprüh-Pyrolyse [171], Molekularstrahl-Epitaxie [172-174], Plasma-Immersionen-Ionenimplantation [175], chemische und physikalische Gasphasenabscheidung (CVD und PVD) [176-179] und Sol-Gel-Verfahren [180-184].

Da zur Beschichtung über CVD und PVD ein System benötigt wird, das die Einstellung der Herstellungsbedingungen (Temperatur und Druck) ermöglicht, sind die Prozesskosten hoch und die Substratgröße und -form ist begrenzt. Jedoch haben sich CVD und PVD für großflächige Applikationen in der Industrie durchgesetzt. Die Firmen Pilkington, PPG, Saint-

Gobain und AFG Ind. haben die Glasscheiben, die durch CVD oder PVD mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet sind, unter den kommerziellen Namen Activ<sup>®</sup>, SunClean<sup>®</sup>, Bioclean<sup>®</sup> und Radiance Ti<sup>®</sup> auf den Markt gebracht.

Beim Sol-Gel-Verfahren wird das Sol, bei dem unterschiedliche Titanverbindungen teilweise oder vollständig hydrolysiert und kondensiert sind, durch Tauchbeschichtung, Sprühen oder Spin-Coating auf das Substrat gebracht und kalziniert. Substrate unterschiedlicher Größen und Formen können mit diesem Verfahren einfacher als durch CVD und PVD beschichtet werden. Da die  $\text{TiO}_2$ -Schicht bei höheren Temperaturen kalziniert werden muss, um kristallines  $\text{TiO}_2$  zu erhalten, hitzebeständige Substrate, wie z.B. Folien aus Polykarbonat, PET usw., nicht beschichtet werden.

Wenn die auf dem Natronkalkglas applizierte  $\text{TiO}_2$ -Schicht bei Temperaturen ab 250 °C kalziniert wird, findet Natrium- und Kalziumionendiffusion vom Natronkalkglas in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht statt [185-187]. Die Natriumionen bilden eine  $\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{TiO}_2$ -Phase. Aufgrund dieser Phasenbildung wird die Umwandlung des amorphen  $\text{TiO}_2$  zu Anatas verzögert, der ab 400 °C entsteht. Ist die  $\text{TiO}_2$ -Schicht dünner als 0,3  $\mu\text{m}$ , so entsteht sogar bei 500 °C keine Anatasphase, [187, 188]. Deshalb wird die photokatalytische Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -Schicht, bei der die Natriumionen als Rekombinationszentren für die Ladungsträger dienen, verringert [185, 187-189]. Um die Diffusion der Natrium- und Kalziumionen zu verhindern, muss entweder eine Barrierschicht zwischen  $\text{TiO}_2$ -Schicht und Substrat appliziert [186, 187, 190] oder das Substrat, z.B. mit Schwefelsäure (Ionenaustauschprozess) [185] vorbehandelt werden. Die photokatalytische Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -Schicht kann nach der Kalzination durch die Säurebehandlung nachgebessert werden. Durch die Behandlung mit der Salzsäurelösung wird die Natriumkonzentration in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht reduziert [191].

Das beschichtete Substrat beeinflusst ebenfalls die photokatalytische Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Wenn die  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf  $\text{SnO}_2$ - oder ITO- beschichtetem Natronkalkglas appliziert wird, erfolgt eine effektive Ladungstrennung durch die  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$ -Grenzfläche. Dadurch wird die Rekombination der Ladungsträger verzögert und somit die photokatalytische Aktivität erhöht [187, 192, 193]. Andererseits nimmt die photokatalytische Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgrund des Ladungstransfers zwischen Substrat und Schicht ab wenn ein monokristallines p-Silizium als Substrat verwendet wird [194].

Zhu *et al.* [195] haben bei einer Sol-Gel-Applikation und anschließenden Kalzination einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf Edelstahl eine Diffusion von Eisen in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht festgestellt. Sie

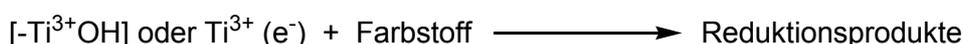
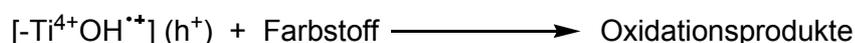
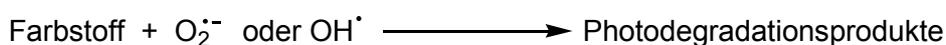
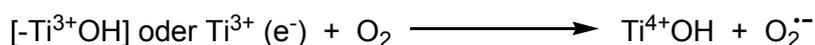
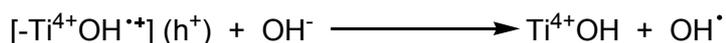
fanden ferner heraus, dass das diffundierte Eisen mit dem Sauerstoff aus der Luft reagierte und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht entstand.

Die andere Alternative zur Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten besteht in der Applikation einer stabilen Dispersion der  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Bei dieser Methode wird die photokatalytische Aktivität bei einer Schichtdicken von 50 nm nicht reduziert. Ist die  $\text{TiO}_2$ -Partikel klein genug, kann im Prinzip eine transparente  $\text{TiO}_2$ -Schicht hergestellt werden [196, 197].

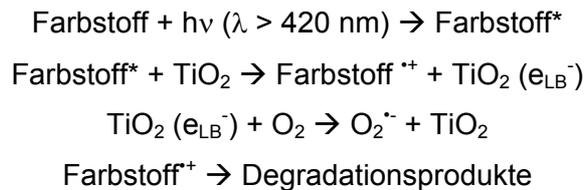
Spezielle Beschichtungsverfahren wurden entwickelt, um die Beschichtung der hitzeempfindlichen Kunststoffsubstrate zu ermöglichen. Dazu wurden die benötigten Titanprecursoren und/oder Silane, wie Tetraethylsilan, hydrolysiert und kondensiert. Das erhaltene Sol wurde mit/ohne Tensidzugabe auf das Substrat (z.B. Polykarbonat oder PMMA) appliziert und die Schicht im Autoklav in Anwesenheit von Wasser [198] oder in heißem Wasser [199, 200] behandelt. Durch diese Behandlungen wurden die amorphen  $\text{TiO}_2$ -Partikel in Anatas umgewandelt. Die Kunststoffsubstrate können auch durch Applikation stabiler  $\text{TiO}_2$ -Dispersionen beschichtet werden [201, 202]. Die photokatalytischen Aktivitäten von  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Kunststoffsubstraten sind sogar niedriger als auf Substraten wie p-Typ-Si-Wafern, was wahrscheinlich auf die Photodegradation des Kunststoffsubstrats zurückzuführen ist.

## 2.8. Photodegradation organischer Farbstoffe

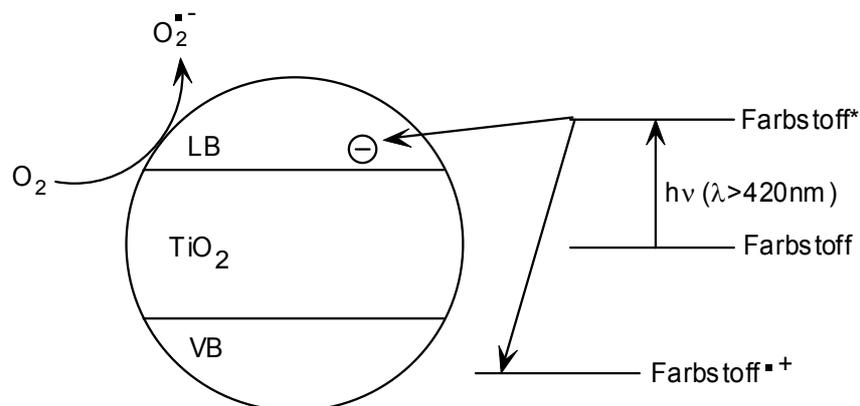
Ein photogeneriertes Elektron, das durch Belichtung eines  $\text{TiO}_2$ -Partikels im wässrigen Medium mit Licht von  $\lambda > 400$  nm erzeugt worden ist, kann einen Farbstoff direkt reduzieren oder mit an  $\text{TiO}_2$  adsorbiertem oder in Wasser aufgelöstem Sauerstoff (Elektronenakzeptor) reagieren, worauf Superoxidradikalanionen ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) entstehen. Das photogenerierte Loch kann den Farbstoff ebenfalls direkt oxidieren oder mit  $\text{OH}^-$  oder dem Wassermolekül reagieren, worauf sie zu einem  $\text{OH}^{\cdot}$ -Radikal oxidiert werden. Die entstehenden Radikalspezies starten die Photodegradationsreaktionen des Farbstoffs. Dadurch werden die meisten Farbstoffe zu Bildungen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert (Photooxidationsprozess). [19, 23, 203] .



Obwohl das  $\text{TiO}_2$  selbst kein Licht mit der Wellenlänge von  $\lambda > 400 \text{ nm}$  absorbiert, kann der Farbstoff trotzdem durch einen sogenannten „Farbstoffsensibilisierungs“-Prozess abgebaut werden. Beim Farbstoffsensibilisierungsprozess wird der Farbstoff, der an der Oberfläche bereits adsorbiert ist, durch das Absorbieren sichtbaren Lichts angeregt. Danach, wenn das Elektron vom angeregten Farbstoff ins Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  injiziert wird, wird der Farbstoff in ein kationisches Farbstoffradikal umwandelt, das eine Radikalreaktion eingeht [203]:



Das entstehende  $\text{O}_2^{\bullet-}$  kann ebenfalls bei der Photodegradation des Farbstoffs mitwirken. Versuche, in denen die Belichtung mittels Sonnenlicht oder Sonnensimulator durchgeführt worden sind, zeigen, dass die Photodegradationen der Farbstoffe gleichzeitig über Photooxidations- und Farbstoffsensibilisierungsmechanismen stattfinden [204-207].



**Bild 15. Schematische Darstellung des Farbstoffsensibilisierungsprozesses [204].**

In den meisten Untersuchungen wurden die Photodegradationsraten der Farbstoffe über die Untersuchung der Veränderung des maximalen Absorptionsgrades (der Entfärbung) des untersuchten Farbstoffs bestimmt. Die entstandenen Zwischenprodukte sind mittels HPLC mit UV-Detektor und/oder GC/MS [19, 204, 208-210] detektiert worden und es wurde herausgefunden, dass die Farbstoffe schließlich zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  photooxidiert wurden.

Die Photodegradation des Farbstoffs wird von Parametern, wie der Konzentration der Farbstofflösung, der verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Menge, des pH-Wertes der Lösung, der Lichtintensität, das zusätzliche Oxidationsmittel und der Anwesenheit fremder Anionen oder Kationen beeinflusst.

Die Photodegradationsrate des Farbstoffs steigt mit erhöhter Farbstoffkonzentration bis zu einem bestimmten Konzentrationsniveau an und nimmt danach mit weiterer Erhöhung der Farbstoffkonzentration ab. Wenn die Farbstoffkonzentration erhöht wird, nimmt die Wahrscheinlichkeit der vorkommenden Reaktionen zwischen entstehenden  $\text{OH}^{\bullet}$ -Radikalen und Farbstoffmolekülen zu wodurch die Photodegradation des Farbstoffs schneller abläuft. Bei einer höheren Konzentration werden mehr Farbstoffmoleküle an  $\text{TiO}_2$ -Partikel adsorbiert. Durch die Adsorption der Farbstoffmoleküle werden die Anzahl der aktiven Stellen an  $\text{TiO}_2$ -Partikel, an denen die  $\text{OH}^{\bullet}$ -Radikale durch Belichtung generiert bzw. die entstehenden  $\text{OH}^{\bullet}$ -Radikale verbraucht werden, reduziert. Außerdem absorbieren auch die Farbstoffmoleküle das verwendete Licht. Das führt zu einer geringeren Lichtabsorption durch  $\text{TiO}_2$  bzw. einem verringerten Anzahl entstehender  $\text{OH}^{\bullet}$ - und  $\text{O}_2^{\bullet-}$ -Radikale. Deshalb nimmt die Photodegradationsrate bei höherer Farbstoffkonzentration ab [23, 211, 212].

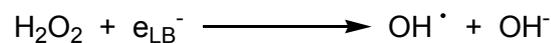
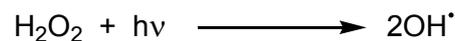
Wenn die  $\text{TiO}_2$ -Konzentration erhöht wird, nimmt die Photodegradationsrate bis zur bestimmten  $\text{TiO}_2$ -Konzentration (400-500 mg/L) zu und bleibt dann konstant. Bei höheren  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen kann das Licht nicht in die Tiefe des  $\text{TiO}_2$ -Sols durchdringen. Somit können nicht alle  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Sol erreicht werden. Somit wird die Photodegradationsrate nicht erhöht, obwohl genügend  $\text{TiO}_2$ -Partikel vorhanden wären. Deshalb hängt die optimale  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von der Dispersionsqualität der  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Wasser ab [23, 52, 211, 213-215].

Der pH-Wert übt unterschiedlichen Einfluss auf die Photodegradation der Farbstoffe aus. Die Oberflächenladung des  $\text{TiO}_2$ -Partikels hängt vom pH-Wert des  $\text{TiO}_2$ -Sols ab. Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel sind bei  $\text{pH} < 7$  positiv und bei  $\text{pH} > 7$  negativ geladen. Zunächst beeinflusst der pH-Wert die Adsorption des Farbstoffs, die ein wichtiger Prozessschritt bei der Photodegradation ist. Manche Farbstoffe adsorbieren bei niedrigem pH-Wert an  $\text{TiO}_2$ -Partikel (z.B. Reactive Black 5), andere bei höherem pH-Wert (z.B. Alachlor) [23, 207, 211, 214, 216]. In alkalischen Lösungen entstehen schneller  $\text{OH}^{\bullet}$ -Radikale an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, die die Prozesseffizienz der Photodegradation verbessern [23, 214, 217, 218]. Aus diesem Grund soll der pH-Wert des Sols vor dem Photodegradationsversuch optimiert werden.

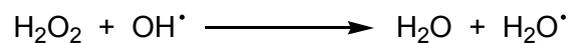
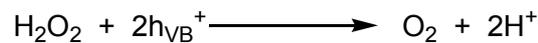
Bei niedrigeren Lichtintensitäten (0-20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) nimmt die Photodegradationsrate linear mit erhöhter Lichtintensität zu. Ab einer bestimmten Lichtintensität (ca. 25  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) hängt die Photodegradationsrate von der Quadratwurzel der Lichtintensität ab, während sie bei höheren Lichtintensitäten von der Lichtintensität abhängig ist [15]. Bei niedrigeren Lichtintensitäten ist die Erzeugungsrate der Ladungsträger dominierend und die

Rekombinationsrate der Ladungsträger kann ignoriert werden. Jedoch wird die Anzahl der photogenerierten Ladungsträger bei Belichtung mit erhöhten Lichtintensitäten steigen und dadurch auch die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgerrekombination. Das führt zur Senkung der Photodegradationsrate [23, 219-221].

Wenn Oxidationsmittel wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{KBrO}_3$  in die Reaktionssuspension aus  $\text{TiO}_2$  und Farbstoff zugefügt werden, reagieren sie mit photogenerierten Elektronen, wodurch sich die Rekombination der Ladungsträger verzögert und der Farbstoff oxidiert wird:



Außerdem wird der Sauerstoff, der bei der Photodegradation verwendet wird, durch die Degradation des Oxidationsmittels freigesetzt und somit die Photodegradationsrate erhöht. Wenn aber die Konzentration des Oxidationsmittels zu hoch ist, kann wiederum das Oxidationsmittel die Photodegradationsrate verringern, wodurch sie mit photogenerierten Ladungsträgern und entstandenen Radikationen reagieren [21, 38]:



Die Photodegradationsrate wird in Anwesenheit von Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  aufgrund der Reaktionen, die zwischen Anionen und photogenerierten Löchern oder entstehenden Radikalen stattfinden kann. Die entstehende Anionenradikale sind nicht reaktiver als  $h\nu_{\text{VB}}^+$  und  $\text{OH}^{\bullet}$ , z.B.:  $\text{Cl}^- + h\nu_{\text{VB}}^+ \rightarrow \text{Cl}^{\bullet}$  oder  $\text{Cl}^- + \text{OH}^{\bullet} \rightarrow \text{ClOH}^{\bullet}$ . Außerdem können die Anionen an die  $\text{TiO}_2$ -Partikel adsorbiert werden, wodurch eine Adsorption des Farbstoffs verhindert wird [21, 214, 222, 223]. Die Anwesenheit der Kationen in der Lösung übt einen unterschiedlichen Einfluss auf die Photodegradation des Farbstoffs aus. Die Kationen verhindern entweder die Adsorption des Farbstoffs an die  $\text{TiO}_2$ -Partikel oder die Reduktion des Sauerstoffs durch ein photogeneriertes Elektron, wodurch die Entstehung der Radikalspezies blockiert wird [203, 222].

## 2.9. Anwendungen des $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  wird überwiegend als Weißpigment (Lack, Papier, Kunststoff, Druckfarbe, Faserstoff usw.) verwendet. Außerdem wird es in der Kosmetikindustrie (Teilchengröße von 5-50 nm), als Katalysator oder Katalysatorträger in der Katalysatorenindustrie und in der Elektrokeramikkindustrie eingesetzt [28].

Seit der Entdeckung der Photodegradation des Paraffins durch TiO<sub>2</sub>-Partikel durch Formenti *et al.* [26], der Spaltung des Wassers an der TiO<sub>2</sub>-Elektrode durch Fujishima und Honda [224] und der amphiphilen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Schicht durch Wang *et al.* [68], hat die Photokatalyse beim TiO<sub>2</sub> enorme Bedeutung gewonnen. Die photokatalytische Eigenschaft des TiO<sub>2</sub> wird in zahlreichen Bereichen erfolgreich angewendet: die Behandlung von Wasser, die Luftreinigung, der mikrobizide Effekt, selbstreinigende Schichten, Schichten mit der Antibeschlageigenschaft und photochemische Anwendungen (Solarzellen, H<sub>2</sub>-Herstellung).

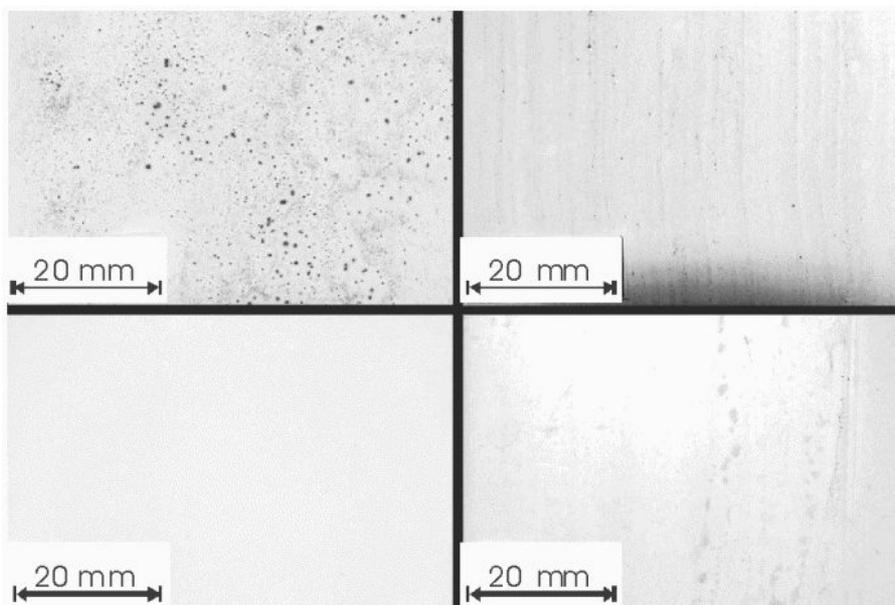
Die Behandlung von Wasser durch die TiO<sub>2</sub>-Photokatalyse hat viele Vorteile gegenüber herkömmlichen Methoden, wie Aktivkohlenadsorption, chemische Oxidation und biologische Behandlung. Bei der Aktivkohlenadsorption beispielweise werden die Umweltschadstoffe von einer Phase in eine andere Phase transferiert, wobei die Schadstoffe nicht zersetzt werden. Alle organischen Substanzen können durch chemische Oxidation nicht bis zu CO<sub>2</sub> mineralisiert werden. Für die biologische Behandlung müssen bestimmte Behandlungsbedingungen, wie der pH-Wert und die Temperatur des Mediums, eingehalten werden, außerdem dauert der Prozess meistens lange [225]. Durch die TiO<sub>2</sub>-Photokatalyse werden nahezu alle organischen Substanzen sogar bei niedrigeren Schadstoffkonzentrationen in kürzester Zeit bis zu CO<sub>2</sub> mineralisiert und die Prozesskosten sind dabei vergleichsweise niedrig. Viele Schadstoffe, wie Pestizide [225-228], Textilienfarbstoffe [203], hoch giftige Metallionen [27, 229, 230] und sogar Polymere (PVC, Polystyrol) [231-234] wurden durch die Belichtung mit UV- oder Sonnenlicht erfolgreich mineralisiert. Pilotstudien für die Behandlung von Wasser sind bereits unternommen worden [15, 212, 235].

Die Photodegradationsrate der Substanzen in der Gasphase ist größer als in der wässrigen Lösung. Deshalb kann auch die Luft durch TiO<sub>2</sub>-Photokatalyse gereinigt werden. Die Anwendung der photokatalytischen Oxidation in der Gasphase wurde für zahlreiche Substanzen wie Alkene, Alkane, Aromate, Olefine, Ketone, Aldehyde, Alkohole usw. erfolgreich verwirklicht. Sogar Zigarettenrauch kann photokatalytisch abgebaut werden. Da die Konzentrationen solcher Substanzen in der Luft meist zu niedrig sind, kann die Luftreinigung durch Belichtung mit einer Fluoreszenzlampe erfolgen [236-238].

Da die meisten organischen Substanzen durch photoangeregtes TiO<sub>2</sub> degradiert werden, ist zu erwarten, dass auch Bakterien durch TiO<sub>2</sub> getötet werden. Die an Bakterien, wie *E. Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* und *Enterococcus faecium* durchgeführten Untersuchungen haben dies bestätigt. Werden Bakterien in Anwesenheit von

TiO<sub>2</sub> belichtet, so werden ihre Zellmembranen unwiderruflich zerstört und die Organismen dadurch abgetötet. Dieser mikrobizide Effekt findet sogar unter schwacher Belichtung statt [239-243].

Das Beschlagen von Oberflächen, wie z.B. Spiegel oder Fensterglas, tritt auf, wenn Wasser aus der atmosphärischen Luft in Form von kleinen Tröpfchen an diesen Oberflächen kondensiert und dort das auffallende Licht streut. An der superhydrophilen TiO<sub>2</sub>-Schicht bildet das Wasser keine Tröpfchen. Stattdessen entsteht an der TiO<sub>2</sub>-Schichtoberfläche eine dünne Schicht aus Wasser, die das Licht nicht gestreut wird. Außerdem kann der Schmutz an der Schichtoberfläche aufgrund der amphiphilen Eigenschaft mit Wasser ohne großen Aufwand weggespült werden. An der TiO<sub>2</sub>-Schicht zurückbleibende Schmutzrückstände werden photodegradiert. Somit wird die Substratoberfläche sauber (siehe Bild 16) [1, 13, 238].



**Bild 16. Der Selbstreinigungseffekt des PVC-Substrats mit einer photokatalytischen TiO<sub>2</sub>-Schicht (links) und des unbeschichteten PVC-Substrats (rechts), wobei die Schichten mit Straßenschmutz bestrichen sind. Nach 20 Min. Regenschauer ist der Straßenschmutz an dem beschichteten Substrat weggespült, hingegen ist er an dem unbeschichteten Substrat noch vorhanden (Photos: Dr. T.S. Müller, INM gGmbH, Saarbrücken).**

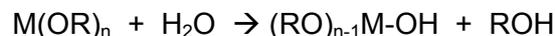
Wenn eine TiO<sub>2</sub>-Elektrode mit Licht von  $\lambda > 400$  nm belichtet wird, und eine Platin-Schwarz-Elektrode als Gegenelektrode verwendet wird, fließt der Photostrom von der Platin-Schwarz-Elektrode durch den äußeren Stromkreis zur TiO<sub>2</sub>-Elektrode. Durch Oxidation entsteht Sauerstoff an der TiO<sub>2</sub>-Elektrode und durch Reduktion Wasserstoff an der Platin-Schwarz-

Elektrode [224]. Auch Strom kann mittels einer photoelektrochemischen Zelle erzeugt werden. Die Zellenausbeute der TiO<sub>2</sub>-Elektrode ist jedoch niedrig. Sie kann durch die Farbstoffsensibilisierung des TiO<sub>2</sub> verbessert werden, wobei Farbstoffe wie Ru(SCN)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat) als Sensibilisatoren dienen können [244].

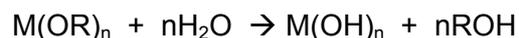
## 2.10. Sol-Gel-Verfahren

Moleküle und Atome bilden unter bestimmten Bedingungen Konglomerate aufgrund des Einflusses intermolekularer Wechselwirkungen. Wenn die Konglomerate stabil bleiben, werden sie als „Kolloid“ bezeichnet, wobei die Partikelgröße zwischen 1 und 100 nm liegt. Die Dispersion eines Kolloids im flüssigen Lösungsmittel wird „Sol“ genannt. Ein Gel ist ein miteinander verbundenes Netzwerk von submikrometer Poren und Polymerketten, deren Kettenlänge größer als ein Mikrometer ist [245]. Beim Sol-Gel-Verfahren werden solche Strukturen durch Hydrolysen und Kondensationen der Metallprecursoren in wässrigen oder nichtwässrigen Lösungen hergestellt, wobei organisch modifizierte Metallverbindungen (z.B. Metallalkoholate) oder Metallsalze (z.B. Metallchloride, Metallnitrate) verwendet werden. Alkoxide und Chloride des Siliziums und Metalle, wie des Titans und des Zirkoniums, werden häufig eingesetzt.

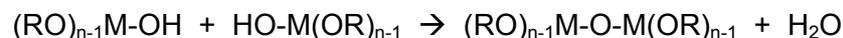
Die Hydrolyse wird mit der Zugabe von Wasser gestartet:



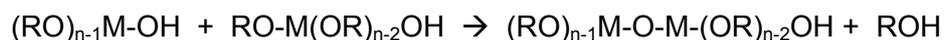
wobei M und R Metalle und Alkylgruppen darstellen. Die Hydrolyse kann abhängig von der verwendeten Wassermenge und dem Katalysator vollständig abgeschlossen werden:



Sie kann aber auch beendet werden, wobei die Metallalkoholate, wie (OR)<sub>n-1</sub>M-OH, teilweise hydrolysiert bleiben. Die Kondensationen finden zwischen teilweise oder vollständig hydrolysierten Molekülen statt:



oder



wobei kleine Moleküle, wie Wasser und Alkohole entstehen. Diese Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen laufen bis zur Bildung der Makromoleküle, Oligomere oder Partikel weiter. Die Struktur und Morphologie des gebildeten Netzwerks wird durch Einstellung der Reaktionsbedingungen (Wassermenge, Temperatur, Einstellung des pH-Wertes, Art des Lösungsmittels, die Verwendung eines Katalysatoren oder Komplexbildners und den verwendeten Precursor selbst) beeinflusst. Wenn das Wasser beispielsweise als Lösungsmittel eingesetzt wird, entstehen durch Hydrolyse von Siliziumalkoholaten SiO<sub>2</sub>-Partikel. Im Fall eines nichtwässrigen Lösungsmittels bilden sich langkettige

Oligomerstrukturen [246]. Da Alkoxide und Chloride anderer Metalle wie Titan oder Zirkonium aufgrund der größeren Unterschiede zwischen den Elektronegativitäten viel hydrolyseempfindlicher als die des Siliziums sind, bilden sich durch deren Hydrolyse Kolloide sogar mit unterstöchiometrischer Wassermenge [247, 248].

Da die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen unter milden Bedingungen, besonders unter niedrigerer Reaktionstemperatur, ablaufen, ist es möglich organische Polymere ins anorganische Netzwerk einzubauen. Das führt zu neuen hybriden Materialien, die aus anorganischen und organischen Gruppen bestehen. Die Reaktionsrate der Reaktanten, die Rheologie des Sols und die Homogenität und Mikrostruktur des Gels kann durch die organischen Gruppen eingestellt werden, die über nichthydrolysierbare Bindungen an die Metalle gebunden sind. Auch die entstandenen anorganischen Netzwerke können über die organischen Gruppen miteinander vernetzt werden [249].

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung hybrider Materialien ist die Oberflächenmodifizierung des anorganischen Partikels und dessen Einbau in die Polymatrix, wobei die Eigenschaften der Materialien mit dem verwendeten Oberflächenmodifikator gezielt eingestellt werden können [250]. Die Auswahl der organischen Reste an Metallalkoxiden oder Oberflächenmodifikatoren, ihre mögliche Kombinationen und der möglichen Anwendungen ist praktisch unbegrenzt. So wurden beispielsweise kratzfeste und/oder hydrophobe Beschichtungen [251] oder Beschichtungen für den Korrosionsschutz [252] hergestellt. Es konnten sogar Schichten mit einer Gradientenbildung modifizierter Partikel innerhalb einer Schicht hergestellt werden [253].

## **2.11. Hochdurchsatzverfahren in der Photokatalyse**

Das Hochdurchsatzverfahren bezieht sich auf einen synthetischen, chemischen Prozess, in dem ein Satz oder mehrere Sätze von Substanzen oder Versuchen in gleichzeitiger Weise hergestellt oder durchgeführt werden. Dies Verfahren wurde zuerst für die Beschleunigung der Entdeckung neuartiger Arzneimittel entwickelt. Seit die Effektivität des Verfahrens in der Arzneimittelforschung, wobei zahlreiche Variationen an Arzneimitteln in kürzester Zeit kostengünstig untersucht werden müssen, erkannt wurde, wurde und wird es in vielen Forschungsbereichen, z.B. in der Polymerforschung und in der Untersuchung der unbekannteren Katalysatoren, eingesetzt [254-256]. Es ist bekannt, dass die katalytische Aktivität eines Photokatalysators von seiner Zusammensetzung abhängt. Daher wurde das Hochdurchsatzverfahren eingesetzt, um die Wirkung der Zusammensetzung auf die katalytische Aktivität des Photokatalysators zu ermitteln. Außerdem wurden unbekanntere Werkstoffe durch dieses Verfahren erforscht.

Letmann *et al.* [257] haben das Hochdurchsatzverfahren bei Entdeckung neuer Photokatalysatoren eingesetzt. Sie haben die katalytischen Eigenschaften der Halbleiteroxide aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  sowie  $\text{SnO}_2$  und deren Dotierungen mit zahlreichen Metallionen untersucht, wobei  $\text{TiO}_2$  als Referenzmaterial diente. Um die katalytische Aktivität der hergestellten Katalysatoren zu bestimmen, wurden die Proben aus 4-Chlorophenol-Lösung und Katalysatoren durch eine Quelle mit sichtbarem Licht belichtet. Anschließend wurde die Menge des abgebauten 4-Chlorophenols mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren aus  $\text{WO}_3$  und  $\text{SnO}_2$  denen des  $\text{TiO}_2$  unterlagen und dass das Hochdurchsatzverfahren bei Entdeckung neuartiger Katalysatoren sehr nützlich sein kann.

Nakayama *et al.* [258] haben ein Hochdurchsatzverfahren entwickelt, bei dem dünne  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit unterschiedlichen Kobalt-Inhalten durch Molekularstrahl-Epitaxie-Verfahren hergestellt wurden und die katalytische Aktivität der Schichten durch zweidimensionale pH-Aufnahme-Verfahren untersucht wurde. Die Belichtung der Schichten wurde durch sichtbares Licht durchgeführt. Die höchste katalytische Aktivität wurde bei  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit 9 at.-% und 8,8 at.-% Kobalt-Dotierung nachgewiesen.

Ohsawa *et al.* [259] haben  $\text{TiO}_2$  (Anatas) durch Molekularstrahl-Epitaxie-Verfahren mit zahlreichen Metallionen dotiert und die Oberflächeneigenschaften der Schichten durch Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Sie haben ebenfalls dabei das Hochdurchsatzverfahren eingesetzt.

Sohn *et al.* [260] haben das Hochdurchsatzverfahren eingesetzt, um dotiertes  $\text{TiO}_2$  durch Sol-Gel-Verfahren herzustellen und die katalytischen Aktivitäten der erhaltenen Katalysatoren zu bestimmen. Bei Dotierungen wurden Pt-, Cu-, Fe-, Co- sowie Ni-Metallionen in unterschiedlichen Mengen verwendet. Die katalytischen Aktivitäten des dotierten  $\text{TiO}_2$  wurden durch Abbau von Phenol unter Belichtung mit sichtbarem Licht durchgeführt. Phenol konnte durch dotiertes  $\text{TiO}_2$  abgebaut werden.

Matsumoto *et al.* [261] haben durch Laserpulsabscheidungsverfahren  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten hergestellt, die im Tageslicht photokatalytisch aktiv sind, wobei das Hochsatzverfahren eingesetzt wurde.

### 3. Zielsetzung

Die photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  sind, wie im Stand der Technik beschrieben wurde, in der Literatur seit langem bekannt und intensiv untersucht worden. Der photokatalytische Effekt beruht auf einer Halbleitereigenschaft des  $\text{TiO}_2$ , wobei durch ein Lichtquant ein Elektron-Paar gebildet wird, das eine relativ lange Rekombinationszeit aufweist. Durch Diffusion von Löchern und Elektronen an die Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel werden Photodegradationsreaktionen in Gang gesetzt, die über Wasser oder Sauerstoff in der Luft mit anschließender Peroxidradikalenbildung eine stark oxidative Wirkung entwickeln. Dabei ist das entstandene Oxidationspotenzial so hoch, dass praktisch alle organischen Substanzen, die in die Berührung mit solchen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln kommen, oxidiert werden.

Dieser Prozess läuft jedoch nur ab, wenn im aufgestrahlten Licht ein hinreichender UV-Lichtanteil erhalten ist. Der Anteil des UV-Lichts beträgt im Sonnenlicht ca. 3 bis 5%. Deswegen ist die photokatalytische Wirkung entsprechend begrenzt. Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit besteht daher darin, nanoskalige, undotierte und dotierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel herzustellen, wobei bei der Dotierung zahlreichen Metallionen verwendet werden, um eine bessere photokatalytische Aktivität des  $\text{TiO}_2$  im Sonnenlicht zu erzielen.

Die Methoden der kombinatorischen Chemie zur automatisierten parallelen Synthese und Charakterisierung finden zunehmend auch in der Materialforschung Anwendung. Wesentliche Vorteile der kombinatorischen Chemie bestehen darin, eine höhere Anzahl von Experimenten im Vergleich mit konventionellen Synthesemethoden durchführen zu können. Dies führt zu einer Zeitersparnis und es kann mit geringeren Substanzmengen gearbeitet werden.

Das zweite Ziel der Arbeit besteht darin, die photokatalytischen Aktivitäten der hergestellten Photokatalysatoren durch Entfärbung organischer Farbstoffe zu vergleichen. Dabei wird beabsichtigt, die Dotierung des  $\text{TiO}_2$  mit zahlreichen Metallionen bei unterschiedlichen Dotiermittelmengen durchzuführen und die Entfärbung der organischen Farbstoffe durch Photokatalysatoren mit den Verfahren der kombinatorischen Chemie zu testen.

Ferner hat sich gezeigt, dass es schwierig ist, bei Substraten oder Oberflächenschichten, die selbst oxidierbar sind, wie z.B. bei Substraten oder Schichten aus organischen Polymeren, eine Oxidation damit Schädigung durch die darauf aufbrachte photokatalytische Schicht zu verhindern. Auch bei Substraten oder Oberflächenschichten aus Glas hat ein unmittelbares Aufbringen der photokatalytischen Schicht den Nachteil, dass im Natronkalkglas befindliche Natrium- oder Kalziumionen in die photokatalytische Schicht diffundieren können, wodurch

das Glas geschädigt bzw. die photokatalytische Wirkung verringert wird. Bei Schichten auf metallischen Substraten wurde festgestellt, dass die photokatalytische Wirkung von  $\text{TiO}_2$  durch die Ableitung der freien Elektronen vermindert wird.

Das dritte Ziel dieser Arbeit ist daher die Oberfläche nanoskaliger  $\text{TiO}_2$ -Partikel derart zu modifizieren, dass daraus Schichten erhalten werden, die durch einen inneren Gradientenaufbau die unerwünschte Wechselwirkung der Schicht mit dem Substrat verhindern.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Verwendete Substanzen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1. Verwendete Materialien.**

<b>Substanz</b>	<b>Molmasse [g/mol]</b>	<b>Dichte [g/ml]</b>	<b>Hersteller/Lieferant</b>
Tetraisopropyl-ortho- titanat (TPT)	284,26	0,96	Fluka
Aluminium-sek-butylat, 97%	246,32	0,967	Aldrich
Tetrabutylorthotitanat (TBT)	340,36	1	Fluka
Bariumsulfat	-	-	Riedel-de Haën
Chrom(III)-oxid	-	-	Aldrich
Disperal Sol P3 (Böhmit)	60	1,0-1,2	Condea
Levasil 300/30 (30% SiO <sub>2</sub> im Wasser)	60,08	-	Obermeir
Salzsäure, rauchend (37%)	36,46	1,18	Fluka
Salzsäure, 32%	36,46	1,1	Merck
Salzsäure, 0,1M			Fluka
Wasser, entionisiert	18,02	1,0	selbsthergestellt
<b>Lösemittel</b>			
Ethanol	46,07	0,79	Eckert's Wacholder
1-Propanol, wasserfrei	60,10	0,804	SDS
2-Propanol	60,10		SDS
Butanol	74,12	0,81	SDS
1-Pentanol	88,15	0,811	Fluka
Tetrahydrofuran (THF)	72,11	0,889	Aldrich
Butylglykol	118,18	0,90	Merck
Methylethylketon (MEK)	72,11	0,804	Fluka
Formamid	45,04	1,13	Aldrich
Toluol	92,14	0,87	SDS

### Silane und Fettsäuren

---

1-H,1-H,2-H, 2-H-			
Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS)	510,36	1,35	Hüls/Brenntag
Hexadecyltrimethoxysilan (HDTMS)	346,63	0,89	ABCR
(3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan (GLYMO)	236,34	1,07	ABCR
Methyltriethoxysilan (MTEOS)	178,3	0,895	Hüls/Brenntag
Octyltrichlorosilan (OTCS)	247,67	1,074	ABCR
Tetraethoxysilan (TEOS)	208,33	0,94	ABCR
Palmitinsäure, 90%	256,42	0,85	Aldrich

### Dotiermittel

---

Cer (III)-Nitrat Hexahydrat, 99,5%	116	-	Alfa Aesar
Cer (IV)-Methoxyethoxid, 18-20% in Methoxyethanol	440,46	-	Gelest
Chrom (III)-Nitrat Nonahydrat, >97%	400,15	-	Fluka
Kobalt (II)-Acetat	177,02	-	Merck
Eisen (III)-Nitrat Nonahydrat, >97%	403,86	-	Riedel-de Haën
Indium (III)-Acetat	291,82	-	Alfa
ITO-Partikel, 25 Gew.-% in 1-Propanol mit PEG/EG	~221,33	-	INM gGmbH [262]
Kupfer (II)-Chlorid Dihydrat, >97%	134,45	-	Riedel-de Haën
Mangan (II)-Nitrat Tetrahydrat, >97%	251,01	-	Fluka
Molybdän (IV)-Chlorid	237,75	-	Aldrich
Neodymmethoxyethoxid, 16-18% in Methoxyethanol	369,50	-	Gelest
Vanadyl-Acetylacetonat, >97%	265,16	-	Fluka

Wolfram (VI)-Chlorid	396,57	-	ABCR
Zink-Acetylacetonat Hydrat, ~95%	281,5 (mit einem H <sub>2</sub> O)	-	Fluka
Zinn (IV)-Chlorid, >99%	260,50	-	Riedel-de Haën

### Farbstoffe

Methylenblau	319,9	Merck
Rhodamin B	479,02	Avocado Res. Chem.
Malachitgrün oxalatsalz	364,92	Riedel-de Haën
Acid Blue 29	596,5	Aldrich

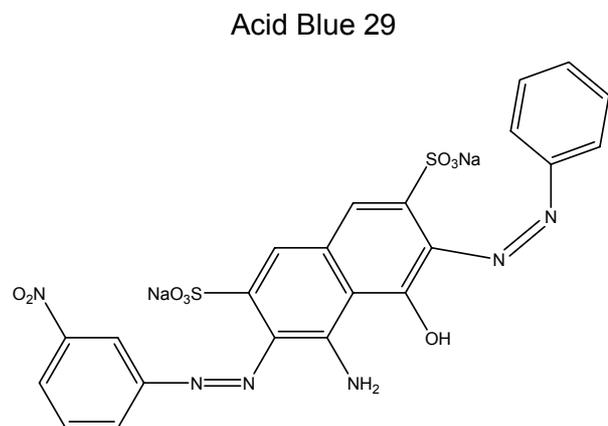
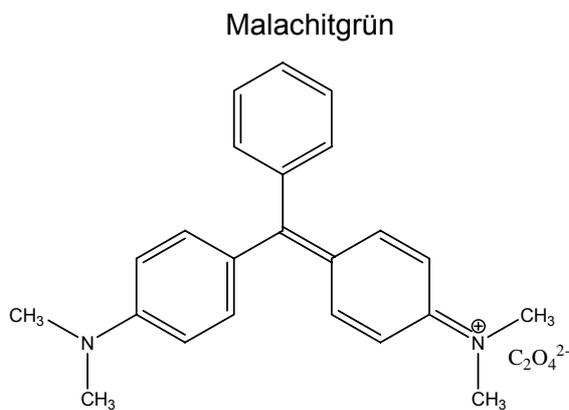
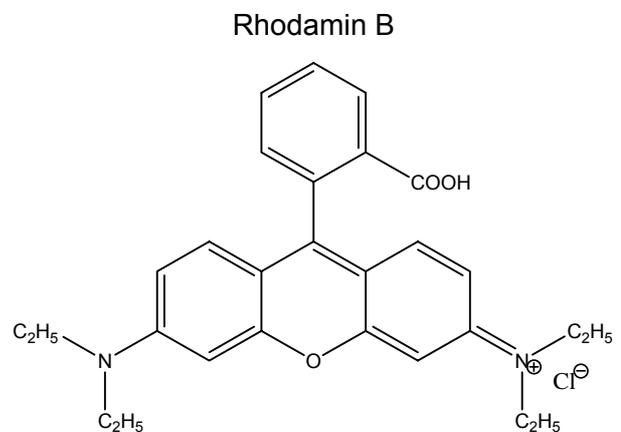
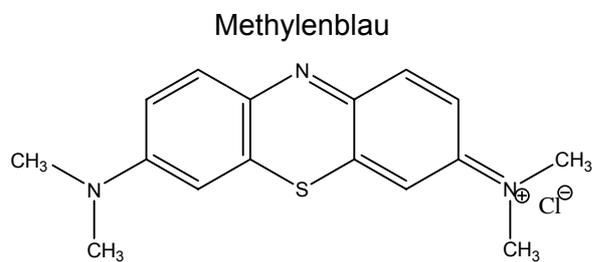


Bild 17. Die Strukturen der Farbstoffe.

## 4.2. Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Partikel

### 4.2.1. Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Partikel unter Rückfluss

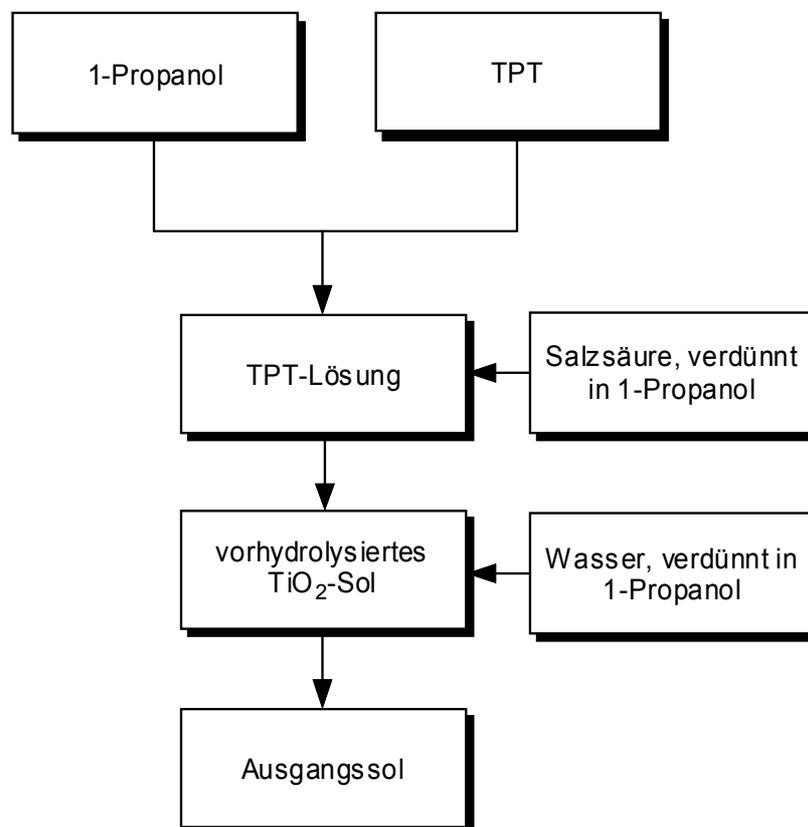
In einem 500 ml-Rundkolben wurden 162,45 g 1-Pentanol vorgelegt und mit 107,51 g TPT versetzt. Nach 2-minütigem Rühren erfolgte unter Rühren die tropfenweise Zugabe von

7,458g 37%iger Salzsäure, 10 Minuten später die Zugabe von 7,973 g Wasser, wobei sich kleine gelartige Klumpen bildeten. Anschließend wurde das Gemisch für weitere 20 Minuten gerührt. Der Rundkolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen, in ein auf 132 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben und das Reaktionsgemisch für verschiedene Zeiten unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde der ausgefallene Bodensatz abzentrifugiert und am Rotationsverdampfer bei 40-45 °C getrocknet.

## 4.2.2. Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Partikel durch Autoklavbehandlung

### 4.2.2.1. Anfertigung der Ausgangssole

Die Ausgangssole zum Autoklavieren wurden nach der Prozedur in Bild 18 zubereitet.



**Bild 18. Allgemeine Darstellung des Herstellungsweges der Ausgangssole.**

#### Ausgangssol mit 14 Gew.-% TPT

In einer 250 ml-Flasche wurden 87,28 g 1-Propanol vorgelegt und mit 18,64 g TPT versetzt. Die Lösung wurde für 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1,29 g 37%iger Salzsäure in 7,5 g 1-Propanol unter intensivem Rühren langsam tropfenweise zugesetzt. 10 Minuten später wurden 1,55 g Wasser in 15 g 1-Propanol langsam in das Reaktionsgemisch gegeben und das Gemisch für weitere 30 Minuten weitergerührt. Dieses Ausgangssol war bei Raumtemperatur lagerfähig.

#### **Ausgangssol mit 35 Gew.-% TPT**

In einer 250 ml-Flasche wurden 52,74 g 1-Propanol vorgelegt und mit 48,53 g TPT versetzt. Nach 5-minütigem Rühren wurde eine Lösung von 3,37 g 37%iger Salzsäure in 10 g 1-Propanol unter intensivem Rühren innerhalb von 5 Minuten in die TPT-Lösung gegeben. 10 Minuten später wurden 4,03 g Wasser in 20 g 1-Propanol innerhalb von 10 Minuten tropfenweise dem Reaktionsgemisch zugesetzt und für weitere 30 Min. gerührt. Das erhaltene Ausgangssol war bei Raumtemperatur für lange Zeit lagerfähig.

#### **Ausgangssol mit 50 Gew.-% TPT**

Für die Herstellung des Ausgangssols wurden in einer 250 ml-Flasche 32,82g 1-Propanol vorgelegt und mit 80 g TPT versetzt. Diese Lösung wurde über 5 Minuten gerührt. Anschließend wurde unter intensivem Rühren eine Lösung von 5,55 g 37%iger Salzsäure in 15 g 1-Propanol innerhalb von 10 Minuten zugegeben. 15 Minuten später wurde eine Lösung von 6,63 g Wasser in 20 g 1-Propanol innerhalb 15 Minuten tropfenweise dem Reaktionsgemisch gegeben und das Gemisch weitere 30 Minuten gerührt. Das hergestellte Ausgangssol war bei Raumtemperatur nicht lagerfähig und gelierte innerhalb von 6 bis 8 Tagen.

Als versucht wurde das Ausgangssol mit 70 Gew.-% TPT herzustellen, ist das Reaktionsgemisch während der Zugabe von Wasser in 1-Propanol geliert.

#### **4.2.2.2. Autoklavbehandlung der Ausgangssole**

Ca. 160 ml des Ausgangssols wurden in einen 250 ml-Tefloneinsatz gefüllt, worauf der Tefloneinsatz in den Druckaufschlussbehälter eingesetzt wurde. Der Druckaufschlussbehälter wurde mit einem Drehmomentschlüssel mit 35 Nm-Drehkraft zugeschraubt. Anschließend wurde der Druckaufschlussbehälter in den auf eine bestimmte Temperatur vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach gewünschter Behandlungszeit wurde der Druckaufschlussbehälter aus dem Heizblock entfernt und bei Raumtemperatur für drei Stunden abgekühlt.

#### **4.2.2.3. Trocknung der erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Partikel**

Der in Kapitel 4.2.2.2 erhaltene Bodensatz wurde entweder über 3 Stunden dekantiert oder sofort abzentrifugiert. Danach wurde der abgetrennte Bodensatz am Rotationsverdampfer bei höchstens 40 °C unter 45 bis 60 mbar reduziertem Druck getrocknet.

### 4.3. Herstellung der mit Metallionen dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel durch Autoklavbehandlung

Das Ausgangssol wurde mit 14 Gew.-% TPT, wie in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben, hergestellt. 127,5 g (ca. 160 ml) des Ausgangssols wurden in einen 250 ml-Tefloneinsatz gefüllt und die benötigte Menge der Dotiermittel bei verschiedenen Atomverhältnisse zugefügt, wie die in Tabelle 2 dargestellt. Anschließend wurde das Gemisch im Tefloneinsatz im Ultraschallbad behandelt, bis das gesamte Dotiermittel sich homogen im Sol aufgelöst hatte.

Nach der Ultraschallbehandlung wurde der Tefloneinsatz in den Druckaufschlussbehälter eingesetzt und mit einem Drehmomentschlüssel bei 35 Nm-Drehkraft zugeschraubt. Danach wurde der Druckaufschlussbehälter in den auf 225 °C vorgeheizten Heizblock gestellt. Nach 90-minütiger Behandlungszeit wurde der Druckaufschlussbehälter aus dem Heizblock rausgeholt und bei Raumtemperatur über drei Stunden abgekühlt. Der erhaltene Bodensatz wurde, wie in Kapitel 4.2.2.3 beschrieben, getrocknet.

**Tabelle 2. Verwendete Mengen der Dotiermittel.**

Substanz	Atomverhältnisse* [%] und Dotiermittelmenge [g]						
	0,25%	0,5%	1%	2,5%	5%	7,5%	10%
Cer (III)-Nitrat	-	0,14	0,28	-	1,46	2,25	-
Cer (IV)-Methoxyethoxid	-	0,742	1,49	0,786	7,77	-	-
Chrom (III)-Nitrat	-	0,132	0,266	-	1,383	-	2,92
Cobalt (II)-Acetat	-	0,058	0,116	-	0,604	-	1,28
Eisen (III)-Nitrat	-	0,129	0,260	-	1,354	-	2,86
Indium (III)-Acetat	-	0,093	0,187	-	0,979	1,501	-
ITO-Partikel	-	-	0,245**	0,0613**	1,226**	1,84**	-
Kupfer (II)-Chlorid	-	0,045	0,091	-	0,474	-	1,0
Mangan (II)-Nitrat	-	0,082	0,165	-	0,86	-	1,81
Molybdän (IV)-Chlorid	0,038	0,076	0,151	0,378	-	-	-
Neodymmethoxyethoxid	-	0,696	1,398	3,55	7,286	-	-
Vanadyl-Acetylacetonat	-	0,087	0,175	0,445	0,914	-	-
Wolfram (VI)-Chlorid	-	0,127	0,255	-	1,329	-	2,807
Zink-Acetylacetonat	-	-	0,191	0,484	1,013	-	2,097
Zinn (IV)-Chlorid	-	0,088	0,210***	-	0,0882	1,37	-

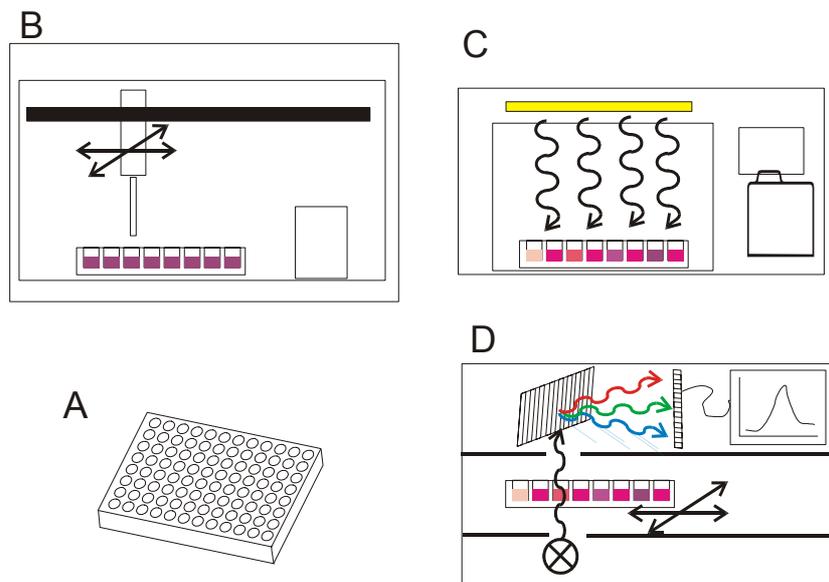
\* Atomverhältnisse sind bezüglich Mol-dotierionen auf gesamte Molmetallionen (Ti + Dotierion) bezogen.

\*\* Diese Mengen sind Gewichtverhältnisse.

\*\*\* für 1,25%.

#### 4.4. Paralleles Screening der Photodegradation von organischen Farbstoffen mittels undotierter und dotierter TiO<sub>2</sub>-Partikel

Die trockenen undotierten und dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in angesäuertem Wasser zuerst durch Ultraschallbehandlung und danach durch Rühren über Nacht bei Raumtemperatur dispergiert, wobei 5 Gew.-% Dispersion in 1 Gew.-% Salzsäure erhalten wurde.



**Bild 19. Schematische Darstellung des gesamten Prozesses. A. 96er-well-Multititrierplatten B. Liquid-Handling-System C. Belichtung mit dem Sonnensimulator D. Auslesen der Spektren mittels UV-Vis-Spektrometer [263].**

Die Gemische aus Farbstofflösungen und TiO<sub>2</sub>-Solen wurden mittels eines Laborroboters zubereitet. Die Dispersionen wurden mit einem automatisierten flüssigen Titriersystem in 96er-Polystyrol (PS) Multititrierplatten (MTP) gefüllt. Danach wurden wässrige Lösungen der Farbstoffe (6 ppm Rhodamin B, 3 ppm Methylenblau, 3 ppm Malachitgrün, sowie 180ppm Acid Blue 29) zugefügt. Die MTP wurden nun mit einem PS-Deckel verschlossen und für eine Stunde im Dunkeln aufbewahrt. Danach wurden Nullspektren mit einem MTP-Photometer im Bereich von 400 bis 800 nm aufgenommen. Anschließend wurden die Proben mit einem Sonnensimulator mit dem vollen Spektrum bzw. durch einen 400 nm- (Opalfilm der Firma Havaco Folientechnik) oder einen 420 nm-Kantenfilter (GG40 der Firma ITOS Gesellschaft für Technische Optik GmbH) für bestimmte Zeit mit dem Sonnensimulator bei 750 W/m<sup>2</sup> belichtet. Die Belichtung durch die Kantenfilter diente zur Beurteilung der

Tageslichtphotoaktivität der  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Nach der Belichtung wurden wiederum Vis-Spektren aufgenommen (siehe Bild 19).

Bei Auswertungen der Vis-Spektren wurden die Rohmessdaten durch Mittelung von jeweils drei Proben und die Subtraktion des reinen Hintergrunds der Dispersionen ohne Farbstoff aufgearbeitet. Die Vis-Spektren der belichteten Proben wurden integriert (zwischen 450 nm und 620 nm für Rhodamin B, zwischen 400 nm und 800 nm für Methylblau, zwischen 535 nm und 700 nm für Malachitgrün, sowie zwischen 450 nm und 750 nm für Acid Blue 29) und durch die gleichbehandelten Nullspektren der reinen Farbstoffen dividiert. Der so erhaltene Wert wird als *Grad der Photodegradation* (DOP) bezeichnet.

#### **4.5. Herstellung von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten**

Um photokatalytisch aktive selbstorganisierende Schichten herzustellen, wurden  $\text{TiO}_2$ -Partikel, welche unter Rückfluss für 16 Stunden, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, hergestellt wurden mit den Modifiziermitteln, FTS, HDTMS, OCTS sowie Palmitinsäure modifiziert und in verschiedene Lacksysteme eingebaut.

Es wurde herausgefunden, dass Toluol als Lösemittel bei der Modifizierung von  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit Silanen am besten geeignet ist [264]. Außerdem konnten die  $\text{TiO}_2$ -Partikel, welche unter Rückfluss für 16 Stunden gekocht wurden, ohne zusätzliche Modifiziermittel oder Dispersionsmittel in Toluol dispergiert werden. Aus diesen Gründen wurde Toluol als Lösemittel verwendet.

##### **4.5.1. Modifizierungen der $\text{TiO}_2$ -Partikel**

###### **4.5.1.1. Modifizierung der $\text{TiO}_2$ -Partikel mit FTS, HDTMS und OCTS**

1 g  $\text{TiO}_2$ -Pulver wurde in 9 g trockenem Toluol unter Verwendung von Ultraschall dispergiert. Danach wurde die gewünschte Menge von Silanen unter Rühren langsam tropfenweise zugesetzt und das Gemisch bei 60 °C im Ölbad über zwei weitere Stunden gerührt. Anschließend wurde die Flüssigkeit am Rotationsverdampfer bei 40 °C unter reduziertem Druck abgezogen.

###### **4.5.1.2. Modifizierung der $\text{TiO}_2$ -Partikel mit Palmitinsäure**

1 g  $\text{TiO}_2$ -Pulver wurde in 9 g trockenem Toluol im Ultraschallbad dispergiert. Danach wurde die gewünschte Menge von Palmitinsäure zugefügt und im Ultraschallbad weiter behandelt bis die gesamte Palmitinsäure sich aufgelöst hatte. Das Gemisch wurde unter Rückfluss bei 100 °C für eine Stunde gekocht und dann am Rotationsverdampfer bei 40 °C unter reduziertem Druck eingeeengt.

## **4.5.2. Herstellung der verwendeten Lacksysteme**

### **4.5.2.1. GLYMO-Hydrolysat-Lacksystem**

Zur Herstellung des GLYMO-Hydrolysat (GLYMO<sub>H</sub>) Lacksystems wurden 23,6 g GLYMO mit 5,4 g Wasser versetzt. Das Gemisch wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

### **4.5.2.2. MTKS-Lacksystem**

#### **4.5.2.2.1. Basis Lacksystem**

36,6 g MTEOS, 11,59 g TEOS und Levasil 300/30 wurden in eine 100 ml-Flasche gegeben und unter intensivem Rühren 0,43 g 32%ige Salzsäure mit einem Schuss zugesetzt. Nach etwa 1-2 Minuten war der Klarpunkt erreicht. Das Gemisch wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt und dann über Glasfaser- und 0,8-µm Membranfilter filtriert [265].

#### **4.5.2.2.2. MTKS-Sol**

21 g MTKS-Basislack wurden mit 26,25 g trockenem Ethanol verdünnt.

### **4.5.2.3. BFT3040-Lacksystem**

#### **Herstellung der Böhmitdispersion**

Zur Herstellung der Böhmitdispersion wurden 127,33 g 0.1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren langsam 12,733 g Disperal Sol P3 hinzugefügt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur weitere 16 Stunden gerührt [251].

#### **Umesterung des Aluminium-Alkoholates**

27,33 g Aluminium-*sek*-butylat wurden in einer 100 ml-Flasche vorgelegt und mit 39,33 g Butylglykol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für zwei Stunden rühren gelassen.

#### **Synthese des Beschichtungssols**

66,6 g GLYMO und 51,37 g TEOS wurden in einer 0,5 l-Flasche gemischt und 18,15 g Böhmitdispersion wurde dem Gemisch sehr langsam tropfenweise unter Rühren dem Gemisch zugesetzt. Nach der Zugabe der Böhmitdispersion wurde das Gemisch 2 Stunden weitergerührt.

Danach wurde das Reaktionsgemisch mittels einer Eis/Kochsalzmischung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 50,78 g Aluminiumalkoholat-Lösung in 1,5 bis 2 Stunden unter Verwendung eines Tropftrichters. Nach Beendigung der Zugabe der

Alkoholat-Lösung wurde 2 Stunden bei 0 °C weitergerührt. Zum Abschluss wurden 96,86 g Böhmitdispersion mit Hilfe eines Tropftrichters in 0,5 bis 1 Stunde zugegeben und für 15 weitere Minuten gerührt.

### 4.5.3. Einbau der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in Lacksysteme

#### 4.5.3.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in GLYMO<sub>H</sub> und dessen Beschichtung

1 g TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden mit 0,099 g FTS modifiziert. Die modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in MEK unter Verwendung von Ultraschall dispergiert und Formamid unter Rühren zugefügt. Danach wurde GLYMO<sub>H</sub> zugetropft. Die verwendeten Mengen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Nach der Zugabe von GLYMO<sub>H</sub> wurde das Sol mittels Spin-Coater auf Polykarbonat (PC) aufgebracht, wobei die Substrate über 10 s bei Umdrehungen einer Geschwindigkeit von 250 U/min gehalten und dann bei 125 °C für eine Stunde getrocknet wurden. An diesen Beschichtungen wurden SIMS-Analysen durchgeführt.

**Tabelle 3. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus GLYMO<sub>H</sub>- und TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	mit FTS-modifiziertem TiO <sub>2</sub> , [g]	MEK [g]	Formamid [g]	GLYMO <sub>H</sub> [g]
1,4%	0,050	1,56	0,44	4,08
5,4%	0,050	1,56	0,44	1,034

#### 4.5.3.2. Einbau der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen

##### 4.5.3.2.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen

###### 4.5.3.2.1.1. Optimierung der bei Modifizierungen verwendeten FTS- Mengen

1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde, wie in Kapitel 4.5.1.1 beschrieben, mit 0,099, 0,198, 0,299 und 0,396 g FTS modifiziert.

Zur Herstellung der Beschichtungssole wurde 0,15 g des modifizierten Pulvers in 2,85 g MEK dispergiert oder suspendiert (*TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol*). Das MTKS-Sol wurde mit MEK verdünnt und mit der Dispersion oder Suspension des modifizierten TiO<sub>2</sub>-Pulvers in MEK versetzt.

Anschließend wurde das Gemisch im Ultraschallbad behandelt bis ein klares Sol erhalten wurde. In Tabelle 4 wird die Zusammensetzung der zubereiteten Sole dargestellt. Innerhalb einer Stunde wurden diese Sole mittels einer 3 ml-Plastikpipette aufs Glas geflutet und bei 130 °C für eine Stunde getrocknet.

**Tabelle 4. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus MTKS und TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol.**

<b>bei Modifizierung</b>					
<b>verwendetes FTS</b>	<b>TiO<sub>2</sub>-Anteil in der</b>				
<b>[g]</b>	<b>Schicht [Gew.-%]</b>	<b>MTKS-Sol [g]</b>	<b>MEK [g]</b>	<b>TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol [g]</b>	
0,099	0,5%	3,52	1,24	0,0744	
0,099	1%	1,76	0,59	0,075	
0,099	2,4%	1,76	0,53	0,192	
0,099	4,7%	1,76	0,41	0,384	
0,099	9,4%	1,76	0,12	0,868	
0,198	0,5%	3,52	1,24	0,0798	
0,198	1%	1,76	0,59	0,080	
0,198	2,4%	1,76	0,53	0,205	
0,198	4,7%	1,76	0,41	0,411	
0,198	9,4%	1,76	0,12	0,933	
0,299	0,5%	3,52	1,24	0,085	
0,299	1%	1,76	0,59	0,091	
0,299	2,4%	1,76	0,53	0,219	
0,299	4,7%	1,76	0,41	0,438	
0,299	9,4%	1,76	0,12	1,00	
0,396	0,5%	3,52	1,24	0,089	
0,396	1%	1,76	0,59	0,102	
0,396	2,4%	1,76	0,53	0,233	
0,396	4,7%	1,76	0,41	0,465	
0,396	9,4%	1,76	0,12	1,071	

#### **4.5.3.2.1.2. Herstellung der Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen im MTKS-System**

1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde mit 0,299 g FTS modifiziert. Danach wurde 0,27 g modifiziertes TiO<sub>2</sub>-Pulver in 3,46 g MEK im Ultraschallbad dispergiert (*TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol*).

Von dieser Dispersion des mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Pulvers in MEK und MTKS-Sol wurden Beschichtungssole und Schichten, wie in Kapitel 4.5.5.3.2.1.1 beschrieben, hergestellt. Die Zusammensetzungen der hergestellten Beschichtungssole sind in Tabelle 5 dargestellt. Beschichtungen mit diesen Solen wurden sofort und nach einem Tag Aufbewahrung im Kühlschrank auf Glas hergestellt.

**Tabelle 5. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus MTKS und TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	MTKS-Sol [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -FTS-Sol [g]
4,7%	2,25	0,943	0,387
7,5%	2,25	0,68	0,65
11,3%	2,25	0,32	1,01
14%	2,25	-	1,33

#### 4.5.3.2.2. Einbau der mit HDTMS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen

0,214 g modifiziertes TiO<sub>2</sub>-Pulver (aus 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,122 g HDTMS) wurde in 3,19 g MEK unter Verwendung von Ultraschall dispergiert (*TiO<sub>2</sub>-HDTMS-Sol*).

Von mit HDTMS-modifiziertem TiO<sub>2</sub>-Pulver und MTKS-Sol wurden die Beschichtungssole, deren Zusammensetzungen in Tabelle 6 dargestellt sind, und Schichten analog zur Beschreibung im Kapitel 4.5.3.2.1.2 hergestellt.

**Tabelle 6. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus MTKS und TiO<sub>2</sub>-HDTMS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	MTKS-Sol [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -HDTMS-Sol [g]
4,7%	2,25	0,94	0,398
7,5%	2,25	0,69	0,652
11,3%	2,25	0,32	1,02
14%	2,25	-	1,34

#### 4.5.3.2.3. Einbau der mit OTCS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen

0,242 modifiziertes TiO<sub>2</sub>-Pulver (aus 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,179 g OTCS) wurde in 3,54 g MEK im Ultraschallbad dispergiert (*TiO<sub>2</sub>-OTCS-Sol*).

Nach ähnlicher Prozedur wie in Kapitel 4.5.3.2.1.2 beschrieben, wurden die Beschichtungssole, deren Zusammensetzungen in Tabelle 7 dargestellt sind, hergestellt.

**Tabelle 7. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus MTKS und des TiO<sub>2</sub>-OTCS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	MTKS-Sol [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -OTCS-Sol [g]
4,7%	2,25	0,94	0,398
7,5%	2,25	0,69	0,652
11,3%	2,25	0,32	1,02
14%	2,25	-	1,34

#### 4.5.3.2.4. Einbau der mit Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins MTKS-System und deren Beschichtungen

1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde wie in Kapitel 4.5.1.2 mit 0,16 g Palmitinsäure modifiziert. 0,222 g des modifizierten TiO<sub>2</sub>-Pulvers wurden in THF unter Verwendung von Ultraschall dispergiert und mit 2,52 g MEK weiter verdünnt (*TiO<sub>2</sub>-C16-Sol*).

Die Beschichtungssole (siehe Tabelle 8) und Schichten wurden nach der üblichen Prozedur hergestellt.

**Tabelle 8. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus MTKS und TiO<sub>2</sub>-C16-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	MTKS-Sol [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -C16-Sol [g]
4,7%	2,25	0,93	0,393
7,5%	2,25	0,68	0,645
11,3%	2,25	0,31	1,02
14%	2,25	-	1,34

### 4.5.3.3. Einbau der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins BFT3040-Lacksystem

#### 4.5.3.3.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins BFT3040-Lacksystem und deren Beschichtungen.

##### 4.5.3.3.1.1. Herstellung von Schichten für EDX- und SIMS-Analysen

0,026 g der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel (aus 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,299 g FTS) wurde in 4,54 g MEK unter Verwendung von Ultraschall dispergiert und unter Rühren ins BFT3040-Sol gegeben, wobei 8 g BFT3040-Lack mit 4 g Butanol verdünnt war. Danach wurde das Sol mit einem Spin-Coater bei 500 U/Min für 10 s auf Glasobjektträger aufgebracht. Nach Trocknung bei 120 °C wurde eine Schicht, in der der TiO<sub>2</sub>-Anteil bei 0,7 Gew.-% liegt, erhalten. An dieser Schicht wurden EDX-Analysen durchgeführt.

0,095 g modifizierte TiO<sub>2</sub>-Partikel (aus 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,198 g FTS) wurden in 2,1 g MEK im Ultraschallbad dispergiert und unter Rühren verdünntem BFT3040-Sol tropfenweise zugesetzt, wobei 10 g BFT3040-Lack mit 5 g Butanol versetzt wurden. Danach wurde das Sol sofort mit einem Spin-Coater bei 1000 U/Min. für 10 s auf PC aufgebracht. Anschließend wurden die Schichten bei 120 °C für eine Stunde getrocknet. Die erhaltene Schicht hat einen TiO<sub>2</sub>-Anteil von 2,2 Gew.-%. Mittels die SIMS-Analyse, wurde ein Tiefenprofil der Schicht erstellt.

##### 4.5.3.3.1.2. Herstellung der Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen im BFT3040-System

1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde mit 0,299 g FTS modifiziert und 0,27 g der modifizierten Partikel wurde in 3,46 g MEK im Ultraschallbad dispergiert (*TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol*).

Zur Herstellung der Beschichtungssole wurde der BFT3040-Lack zuerst mit MEK verdünnt und danach TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol unter Rühren zugefügt. Das Gemisch wurde für kurze Zeit im Ultraschallbad behandelt und mit Butanol versetzt. So wurden die Beschichtungssole erhalten, deren Zusammensetzungen in Tabelle 9 dargestellt sind. Die Beschichtungssole wurden sofort und nach einem Tag Aufbewahrung im Kühlschrank mit Hilfe einer 3 ml-Plastikpipette aufs Glas geflutet und bei 120 °C über eine Stunde getrocknet.

**Tabelle 9. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus BFT3040 und TiO<sub>2</sub>-FTS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	BFT3040 [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -FTS-Sol [g]	Butanol [g]
--	-------------	---------	-------------------------------	-------------

4,7%	1,0	0,74	0,304	0,5
7,5%	1,0	0,53	0,51	0,5
11,3%	1,0	0,38	0,66	0,5
14%	1,0	-	1,04	0,5

#### 4.5.3.3.2. Einbau der mit HDTMS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in BFT3040-Lacksystem und deren Beschichtungen

0,214 g modifiziertes TiO<sub>2</sub>-Pulver (aus 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,122 g HDTMS) wurde in 3,19 g MEK im Ultraschallbad dispergiert (*TiO<sub>2</sub>-HDTMS-Sol*).

Die Beschichtungssole (siehe Tabelle 10) und Schichten wurden, wie in Kapitel 4.5.3.3.1 beschrieben, hergestellt.

**Tabelle 10. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus BFT3040 und TiO<sub>2</sub>-HDTMS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	BFT3040 [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -HDTMS-Sol [g]	Butanol [g]
4,7%	1,0	0,73	0,31	0,5
7,5%	1,0	0,53	0,51	0,5
11,3%	1,0	0,37	0,67	0,5
14%	1,0	-	1,03	0,5

#### 4.5.3.3.3. Einbau der mit OTCS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins BFT3040 und deren Beschichtungen

1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde mit 0,179 g OTCS modifiziert. 0,205 g modifiziertes TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde in 3 g MEK unter Verwendung von Ultraschall dispergiert (*TiO<sub>2</sub>-OTCS-Sol*).

Die Beschichtungssole (siehe Tabelle 11) und Schichten wurde analog zu Kapitel 4.5.3.3.1 hergestellt.

**Tabelle 11. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus BFT3040 und TiO<sub>2</sub>-OTCS-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	BFT3040 [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -OTCS-Sol [g]	Butanol [g]
4,7%	1,0	0,72	0,32	0,5

7,5%	1,0	0,52	0,52	0,5
11,3%	1,0	0,37	0,67	0,5
14%	1,0	-	1,04	0,5

#### 4.5.3.3.4 Einbau der mit Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel ins BFT3040 und deren Beschichtungen

1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde mit 0,16 g Palmitinsäure modifiziert. 0,222 g des modifizierten Pulvers wurde in 0,76 g THF dispergiert und mit 2,52 g MEK versetzt (*TiO<sub>2</sub>-C16-Sol*).

Die Beschichtungssole (siehe Tabelle 12) und Schichten wurde nach gleicher Prozedur wie in Kapitel 4.5.3.3.1 hergestellt.

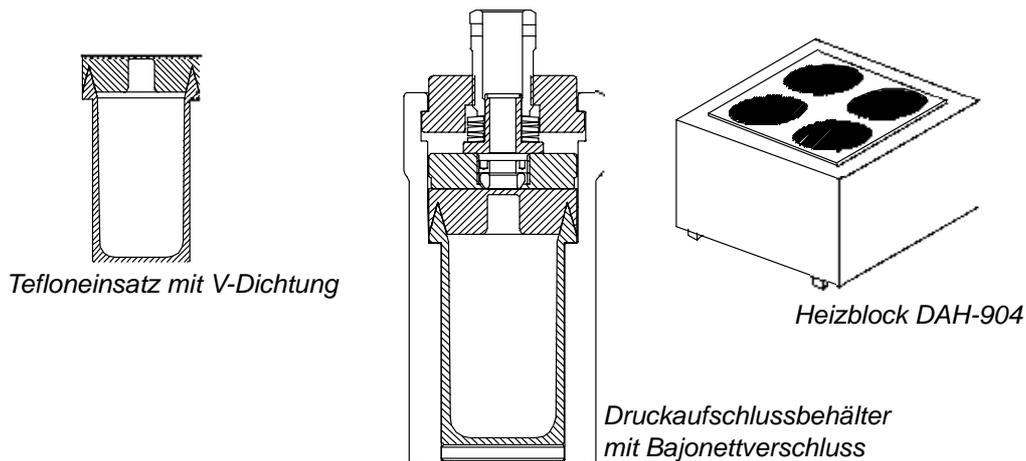
**Tabelle 12. Zusammensetzungen der Beschichtungssole aus BFT3040 und TiO<sub>2</sub>-C16-Sol.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil in der Schicht [Gew.-%]	BFT3040 [g]	MEK [g]	TiO <sub>2</sub> -C16-Sol [g]	Butanol [g]
2,4%	1,0	0,49	0,157	0,5
4,7%	1,0	0,34	0,31	0,5
7%	1,0	0,18	0,47	0,5
9,4%	1,0	-	0,645	0,5

## 4.6. Verwendete Geräte und Apparate

### 4.6.1. Autoklavapparate

Bei Autoklavbehandlungen der Ausgangssole wurden ein 250 ml-Tefloneinsatz mit V-Dichtung, ein 250 ml-Druckaufschlussbehälter aus Edelstahl mit Bajonettverschluss, ein Heizblock mit 1000 Watt-Heizleistung Typ DAH-904 und ein Temperaturregler Typ BTU 942 der Firma Berghof Gruppe GmbH (siehe Bild 20) eingesetzt.



**Bild 20. Die verwendeten Apparate beim Autoklavieren.**

#### 4.6.2. BET-Oberfläche-Messung

Zur Messung der spezifischen Oberfläche wurde das Gerät ASAP 2400 der Firma Micromeritics verwendet. Die Proben wurden 16 Stunden bei 120 °C unter Vakuum degassiert und dann die BET-Oberflächen-Messungen durchgeführt. Die Messergebnisse wurden mit geräteigener Software ausgewertet.

#### 4.6.3. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Wenn ein Röntgenstrahl auf ein Atom trifft, wird er in allen Richtungen gestreut. Aber wenn der Röntgenstrahl auf regelmäßige periodische Atomreihen stößt, werden die gestreuten Wellen in bestimmten Richtungen verstärkt (Beugungsmaxima) und in anderen Richtungen ausgelöscht (Beugungsminima). Da eine kristalline Struktur aus ähnlichen Netzebenen (Atomabständen) besteht, erhält man charakteristisches Überlagerungsdiffraktogramm durch die Streuung des Röntgenstrahls in der kristallinen Struktur. Der Abstand zwischen den Netzebenen in der kristallinen Struktur und die Wellenlänge des verwendeten Röntgenstrahls können durch die sogenannte Braggsche Gleichung,  $\lambda = 2 d \sin \theta$ , miteinander verknüpft werden, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des Röntgenstrahls,  $d$  den Abstand zwischen den Netzebenen und  $\theta$  den Einfallswinkel des Röntgenstrahls darstellen [266].

Die Kristallgröße der Partikel wird mit Hilfe der Scherrer -Gleichung [267]

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \beta = (B \cdot \alpha - b \cdot \alpha) \cdot \frac{1}{\alpha}$$

berechnet, in der  $D$  Kristallgröße,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $\theta$  der Beugungswinkel des Reflexes,  $\beta$  die physikalische Linienbreite,  $B$  die gemessene Linienbreite,  $b$  die Linienbreite des Gerätes und  $\alpha$  eine Konstante bezeichnet.

Dieses Verfahren ist ein zerstörungsfreies Verfahren. Die kristalline Struktur der vermessenen Probe kann durch einen Vergleich mit bereits bekannten Strukturen festgestellt werden. Außerdem können mehrere kristalline Phasen in einer Probe identifiziert und deren Mengen quantitativ ausgewertet werden.

Um die Kristallitphase, Kristallingröße und Gitterkonstante der hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu bestimmen, wurden XRD-Verfahren eingesetzt. Die Messungen wurden mit Diffraktometer Typ X'Pert mit Kupferröhre und Nickelfilter der Firma PANalytical durchgeführt. Die Messparameter sind in Tabelle 13 dargestellt. Die Identifizierungen der Phasen erfolgten mit Hilfe der ICCD PDF2-Datenbank.

**Tabelle 13. Verwendete Messparameter zu XRD-Messungen.**

Startposition [2 $\theta$ ]	20	Art der Divergenzblende	fest
Endposition [2 $\theta$ ]	120	Grösse der Divergenzblende [°]	0,4785
Schrittweite [2 $\theta$ ]	0,017	Bestrahlte Länge [mm]	10,00
Schrittzeit [s]	450,215	Probenlänge [mm]	10,00
Scan Modus	Continuous	Generatoreinstellung	40 kV, 30 mA
X'Celerator Betriebsart	Scanning	Goniometer Radius [mm]	240,00
X'Celerator Länge [2 $\theta$ ]	2,13	Abstand Focus-Div. Blende [mm]	91,00
Offset [2 $\theta$ ]	0,0		

#### **4.6.4. Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM), Energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)**

Für die TEM-Aufnahmen der Partikel wurden in Wasser oder Toluol unter Verwendung von Ultraschall Dispersionen hergestellt. Nach der Dispergierung wurden die Dispersionen durch Tauchbeschichtung auf Kohlenstoff-befilmte Cu-Netzobjektträger übertragen und danach die Aufnahmen durchgeführt.

Bei Untersuchungen der Dispersionen der Partikel und hergestellten Schichten wurden das JSM 6400F SEM mit EDX-System der Firma Thermo Electron, CM200 FEG TEM mit Phoenix EDX-System der Firma Philips und JEOL 2011 der Firma JEOL verwendet.

#### **4.6.5. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse**

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse der Proben in dieser Arbeit wurden mit vario EL III der Firma Elementar Analysensysteme GmbH vorgenommen. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohverbrennung unter Sauerstoffzufuhr und bei hohen Temperaturen. Die Verbrennungsgase werden von störenden Fremdgasen (z.B. flüchtigen Halogenen) gereinigt. Die jeweils gewünschten Messkomponenten werden voneinander getrennt und nacheinander mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt.

#### **4.6.6. Chlorid-Analyse**

Die elektrischen Spannungen der Standardlösungen aus wässrigen NaCl-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen wurden mittels einer Orion Chloridelektrode Einstabmesskette Typ 96-17B vermessen und dann eine Kalibrationskurve erstellt.

Die TiO<sub>2</sub>-Pulver wurden im Wasser im Ultraschallbad dispergiert und die Spannungen der Sole vermessen. Durch die Kalibrationskurve und die Spannungsergebnisse der Sole wurden die Gehalt an Chloridionen bestimmt.

#### **4.6.7. UV-Vis-Spektroskopie**

Die Spektren der TiO<sub>2</sub>-Pulver wurden mit einem UV-Vis-Spektrometer Typ Omega 30 der Firma Bruins Instruments mittels einer Ulbricht-Kugel aufgenommen. Zur Messung wurden die Pulver auf die Platte der Ulbricht-Kugel, mit dem der diffuse Reflexions- und Transmissionsgrad einer Probe gemessen wird, aufgetragen und vermessen. Dabei hat Bariumsulfat als Referenz gedient.

#### **4.6.8. Laborroboter (Liquid-Handling System)**

Zur Entfärbung der Farbstoffe durch Photokatalysatoren als auch zur Herstellung der verschiedenen Katalysatormischungen wurde ein Laborroboter eingesetzt. Dazu wurde im ersten Schritt eine Ablaufprozedur für die einzelnen Pipetierschritte mit Hilfe der Tecan Gemini Software v3.2 erstellt. Gesteuert durch diese Ablaufprozedur (siehe Anhang 1) wurden dann vom Laborroboter Genesis RSP 150 der Firma Tecan GmbH die eingestellten Volumen, Sole und Farbstoffmischungen aus den auf der Arbeitsfläche positionierten Gefäßen entnommen und in 96-well-Polystyrol-Microtiterplatten (Greiner bio-one, PS Microplatten 96-well) injiziert. Die so gefüllten 96-Well-Platten wurden anschließend mit Hilfe des UV/Vis-Spektrometers SpectraMax 190 der Firma Molecular Devices photometrisch vermessen. Die Software SOFTmax® PRO v3.1 der Firma Molecular Devices wurden zum Steuern des Gerätes und zum Auslesen der Daten eingesetzt.

#### **4.6.9. IR-Spektroskopie**

Die Transmissionsmessungen wurden mit einem Einstrahler FT-IR-Spektrometer Typ IFS25 der Firma Bruker durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden zwei Verfahren verwendet. Beim ersten Verfahren wurden KBr-Presslinges aus trockenem KBr und Probenmaterials unter erhöhtem Druck gepresst. Beim Zweiten wurde das Probengemisch auf einen ZnSe-Kristall aufgetragen und abgewartet, bis das gesamte Lösemittel bei Raumtemperatur von selbst verdampft war. Anschließend wurden FT-IR-Spektren mit 150 Scans pro Messung im Wellenzahlbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

#### **4.6.10. Schichtdickenbestimmungen**

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit Hilfe der Profilometrie, wobei das mechanische Signal mit einer in einem frei definierten Segment über die Probenfläche geführten Diamantspitze in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Verwendet wurde das Gerät Tencor P10 der Firma Tencor Instruments. Zur Probenpräparation wurde vor der Beschichtung des Substrates ein Rand des Substrates mit Tesa-Film abgeklebt. Nach der Beschichtung wurde der Tesa-Film entfernt und die Schicht getrocknet. Die Schichtdicke wurde über die entstandene Höhendifferenz bestimmt.

#### **4.6.11. Kontaktwinkelmessungen**

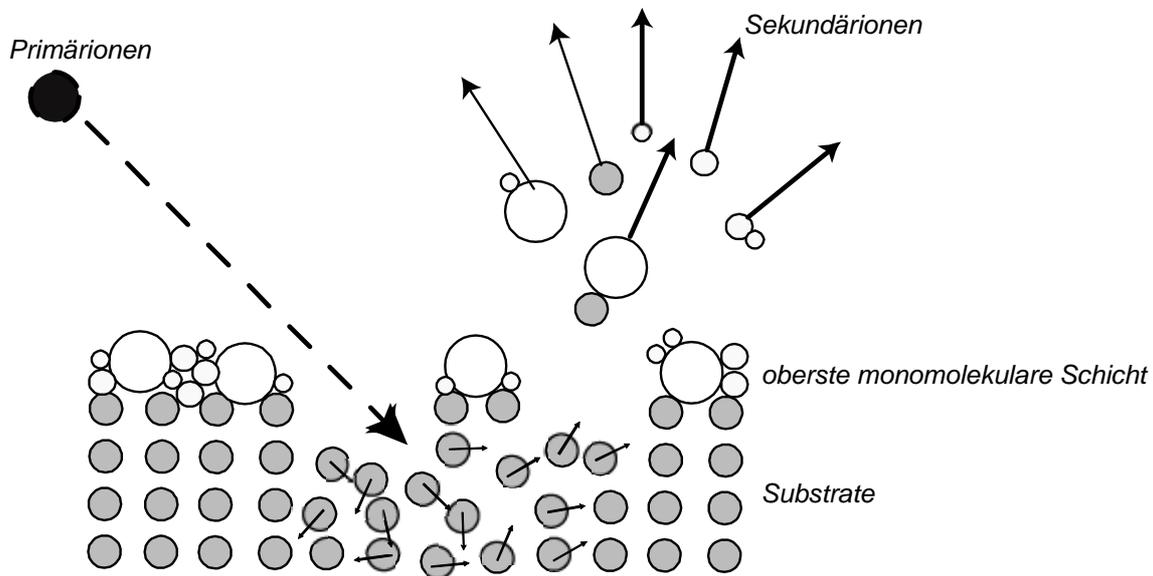
Die Kontaktwinkel der Schichten gegen Wasser wurden mit Hilfe eines Goniometers Typ G40 der Firma Krüss bestimmt. Zuerst wurde mittels einer Spritze ein Tropfen des Wassers auf die Schicht aufgegeben und der Kontaktwinkel aus dem aufgenommenen Videobild per Software G40 v3 der Firma Krüss automatisch vermessen.

#### **4.6.12. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)**

SIMS ist ein Verfahren, welches sich vor allem durch seine hohe Nachweis- und Oberflächenempfindlichkeit auszeichnet. Anwendungsschwerpunkte bilden die Messung von Elementverteilungen auf Oberflächen und/oder Tiefenprofilen sowie die Spurenanalyse.

Der Beschuss einer Festkörperoberfläche mit energiereichen Primärionen führt u.a. zur Zerstäubung des Festkörpers. Dabei werden Sekundärteilchen aus überwiegend neutralen Atomen oder auch Molekülen emittiert. Ein meist viel geringerer Teil wird in Form positiv oder negativ geladener Teilchen gesputtert. Diese bezeichnet man als Sekundärionen. Sie sind aufgrund ihrer elektrischen Ladung direkt der Analyse durch ein Massenspektrometer zugänglich, in dem sie bezüglich ihres Masse / Ladungsverhältnisses getrennt und anschließend mit einem Detektor nachgewiesen werden (siehe Bild 21) [268].

Die Untersuchungen wurden am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik in Kaiserslautern durchgeführt. Die Analysen erfolgten an einer Cameca ims-4f SIMS – Anlage. Die Proben wurden mit  $\text{Cs}^+$  - Ionen einer Energie von 3 keV und einer Stromdichte von  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  auf einer Fläche von  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$  gesputtert. Die detektierten Teilchen stammen aus einem Kreis mit  $60 \mu\text{m}$  Durchmesser aus dem Zentrum des Sputterkraters. Anstatt der Atomionen wie z.B.  $\text{C}^+$  oder  $\text{Ti}^+$  wurden die Moleküle detektiert, die die Probeteilchen mit den implantierten und gesputterten Cs – Primärionen bilden, also z.B.  $\text{OCs}^+$  oder  $\text{TiCs}^+$ . Die zur Quantifizierung benötigten Nachweisfaktoren wurden der Literatur entnommen, es wurde kein spezieller Standard vermessen. Im Falle des Ti wurde der Nachweisfaktor an einer früheren Messung einer (nicht zertifizierten)  $\text{TiO}_2$  – Schicht bestimmt. Aufgetragen sind auf logarithmischer Achse die Intensitäten der entsprechenden MCs – Molekülionen in counts per second gegen die Sputterzeit in Sekunden.



**Bild 21. Schematische Darstellung der SIMS-Technik [269].**

#### 4.6.13. Belichtung der Schichten

Die hergestellte Schichten wurden mit UV-Strahlern des Typs APS/ALS mit einer Hg-Lampe der Firma Arccure Systems und einem Suntester des Typs Suntest CPS mit IR-Filter der Firma Heraeus/Atlas belichtet. Die Lichtspektren der verwendeten Geräte wurden mit Hilfe eines Spectro 100 Optical Spektrum Analyzers der Firma Instruments Optische Messtechnik aufgenommen.

#### 4.6.14. ICP-Emissionsspektrometrie

Die ICP-Emissionsspektrometrie ist eine Multielement-Analysemethode, wobei die Emissionen der angeregten Ionen oder Atome detektiert werden. Über einen Zerstäuber wird

aus der Probenlösung zunächst ein Aerosol erzeugt, dem Argon zugemischt wird. Dieses Gemisch wird in Form feiner Nebeltröpfchen in das ICP (Induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma) geleitet. Die geladenen Partikel (Argon) entstehen beim ICP durch Ionisierung in der Induktionsspule eines Hochfrequenz-Generators, die um das durchströmte Quarzrohr gelegt ist. Bei der Anregung der Atome und Ionen im Plasma werden Temperaturen zwischen 5000 und 7000 K erreicht. Die angeregten Atome oder Ionen emittieren elementspezifisches Licht. Die Identifizierung der Elemente erfolgt anhand der Wellenlängen des emittierten Lichts. Die Intensitäten liefern quantitativen Aussagen.

Zur ICP-Analyse wurden die Pulver in angesäuertem Wasser dispergiert und ICP-Analysen aus Dispersionen und Standardlösungen der entsprechenden Elemente mit dem Gerät ULTIMA2 ICP der Fa. Jobin Yvon Horiba durchgeführt. Die ICP-Analysen wurden als Stichproben von mit Cer (IV)-Methoxyethoxid, Eisen (III)-Nitrat, Zink-Acetylacetonat, Zinn (IV)-Chlorid und Vanadyl-Acetylacetonat dotierten TiO<sub>2</sub> durchgeführt, wobei die Emissionslinien bei 413,765 nm für Cer, 259,940 nm für Eisen, 213,856 nm für Zink, 242,949 nm für Zinn und 309,311 nm für Vanadium quantitativ ausgewertet worden sind.

#### 4.6.15. Andere verwendete Geräte

Andere verwendete Geräte sind in Tabelle 14 aufgelistet.

**Tabelle 14. Benutzte Geräte.**

Gerät	Firma und Typ
Ultraschallbad	Bandelin Electronic, RK255
Zeta-Potential	Malvern, Zetasizer 4
Sonnensimulator	Heraeus/Atlas, Suntest CPS+ mit IR-Filter und Xenonlampe (750 W/m <sup>2</sup> )
Spin-Coater	KarlSüss, CT62

## 5. Ergebnisse und Diskussion

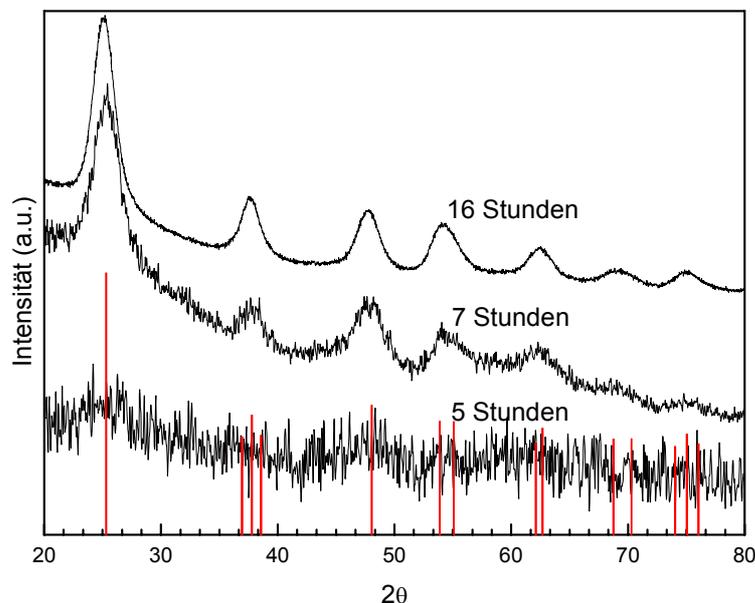
### 5.1. Charakterisierung der unter Rückfluss hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel

Die unter Rückfluss hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel (siehe Kapitel 4.2.1) wurden durch XRD-Diffraktometrie und TEM untersucht.

#### 5.1.1. Bestimmung der Kristallitphasen und -größen der TiO<sub>2</sub>-Partikel mittels XRD-Diffraktometrie

Wie in Kapitel in 4.6.3 erläutert wurde, können die Entstehung einer kristallinen Struktur und deren Kristallitgröße durch XRD-Diffraktometrie am Feststoff festgestellt und errechnet werden.

Es wurde beobachtet, dass gelartige Klumpen, die während der Zugabe des Wassers bei Hydrolysen entstanden waren, anfangen, sich nach 4 bis 5 Stunden in eine weiße Masse zu verwandeln. Um die Entstehung kristalliner TiO<sub>2</sub>-Partikel zu verfolgen, wurden die ausgefallenen Bodensätze, die 5, 7 und 16 Stunden später nach dem Beginn der Rückfluss-Behandlungen erhalten wurden, unter Vakuum getrocknet. Danach wurden die XRD Messungen durchgeführt. In Bild 22 sind die XRD-Diffraktogramme dargestellt.



**Bild 22.** Die XRD-Diffraktogramme der Pulver nach Behandlungen unter Rückfluss über 5, 7 und 16 Stunden. Die rote Linien zeigen die Reflexe von Anatas (JCPDS-Nr. 84-1286).

Wie in Bild 22 festzustellen ist, verwandeln sich die gelartigen Klumpen ca. 5 Stunden nach dem Beginn der Rückflussbehandlung in eine kristalline Modifikation. Diese Umwandlung ist nach ca. 16 Stunden abgeschlossen. Die Partikelgröße der 16 Stunden behandelten TiO<sub>2</sub>-Partikel liegt bei 10 nm.

### **5.1.2. TEM Untersuchungen**

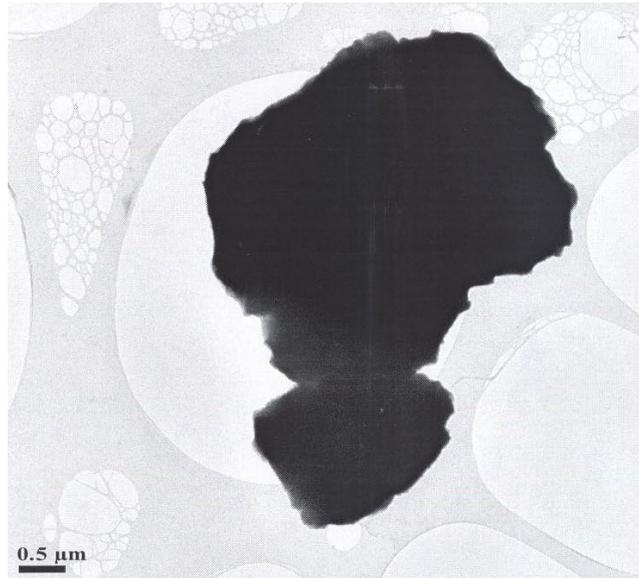
Obwohl die XRD-Diffraktometrie die Bestimmung der kristallinen Phasen und der Größen der Kristallphasen ermöglicht, können reale Bilder mit höherer Auflösung von Nanopartikeln nur durch die Elektronen-Mikroskopie erzielt werden. Durch Elektronen-Mikroskopie kann die Morphologie der Nanopartikel bestimmt werden. Außerdem ermöglicht sie die Untersuchungen von Strukturen auf nanometrischem Niveau. Aus diesen Gründen wurden die hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel auch mit Elektronen-Mikroskopie charakterisiert.

Die TEM Untersuchungen wurden an Pulvern durchgeführt, die unter Rückfluss 5 und 16 Stunden behandelt worden sind.

#### **TEM Analysen des 5 Stunden unter Rückfluss behandelten Pulvers**

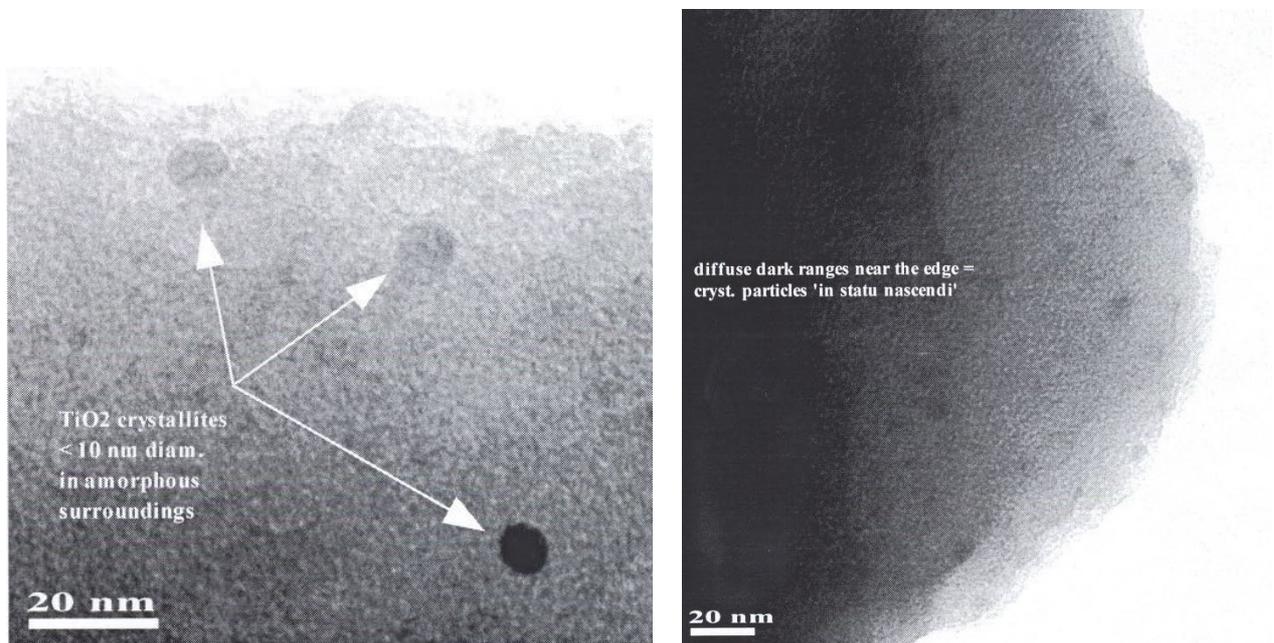
Das Pulver wurde in Ethanol suspendiert und dann als Proben zu Untersuchungen präpariert.

Der überwiegende Anteil des Materials besteht aus sehr großen Partikeln mit Abmessungen im µm-Bereich. Diese werden im Absorptionskontrast als Schattenbilder dargestellt und sind nur durch ihren Umriss charakterisiert (siehe Bild 23). In Randbereichen der großen Teilchen finden sich durchstrahlbare Gebiete, in denen vereinzelt deutlich abgegrenzte Titanoxid-Kristallite ( $\varnothing \approx 8$  nm; erfasst durch den Beugungskontrastanteil der Abbildung) in einer amorphen Umgebung vorliegen. Häufig jedoch zeigen sich in diesen Randgebieten unscharf begrenzte Partikel der Titanoxidphase, mit Abmessungen zwischen 2,5 nm und etwa 4 nm (siehe Bild 24), die ein beginnendes Kristallwachstum zeigen. Mit dem dominanten Vorliegen dieser grobteiligen Phase, die sich nicht als poröse Agglomeration einer auflösbaren Substruktur darstellt, kann die relativ geringe spezifische Oberfläche des Materials erklärt werden (vgl. Kapitel 5.1.3).

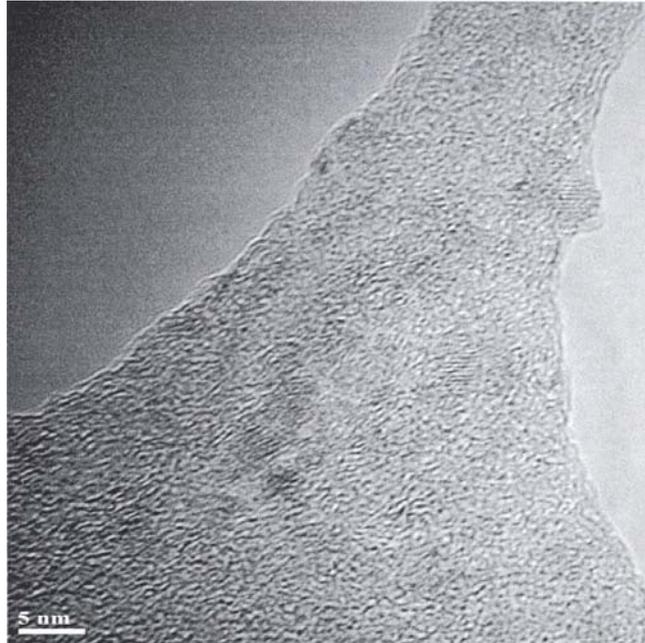


**Bild 23. TEM-Bild eines groben Partikels im TiO<sub>2</sub>-Pulver nach 5-stündiger Behandlung unter Rückfluss (E<sub>0</sub>=200 keV).**

Auf dem Kohlenstoff-Trägerfilm weist der elektronenmikroskopische Beugungskontrast eine hochdisperse Titanoxidphase nach; die Nanokristalle sind deutlich kleiner 5 nm und liegen neben wolzig verdichteten dunklen Strukturen vor, die ebenfalls dem Titanoxid zuzuordnen sind (siehe Bild 25).



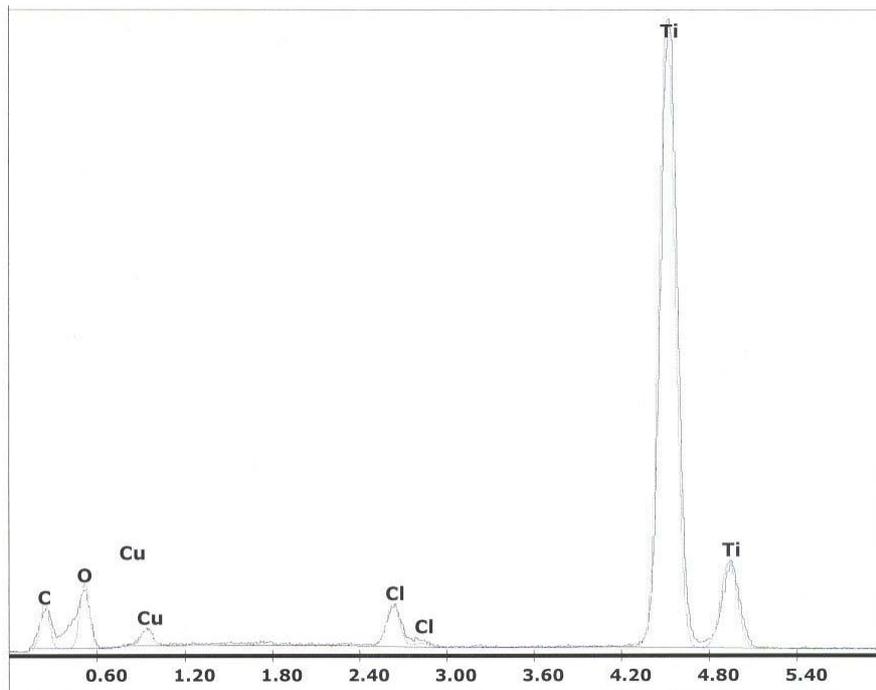
**Bild 24. Die TEM-Bilder der Randbereiche des Partikels in Bild 23 (E<sub>0</sub>=200 keV).**



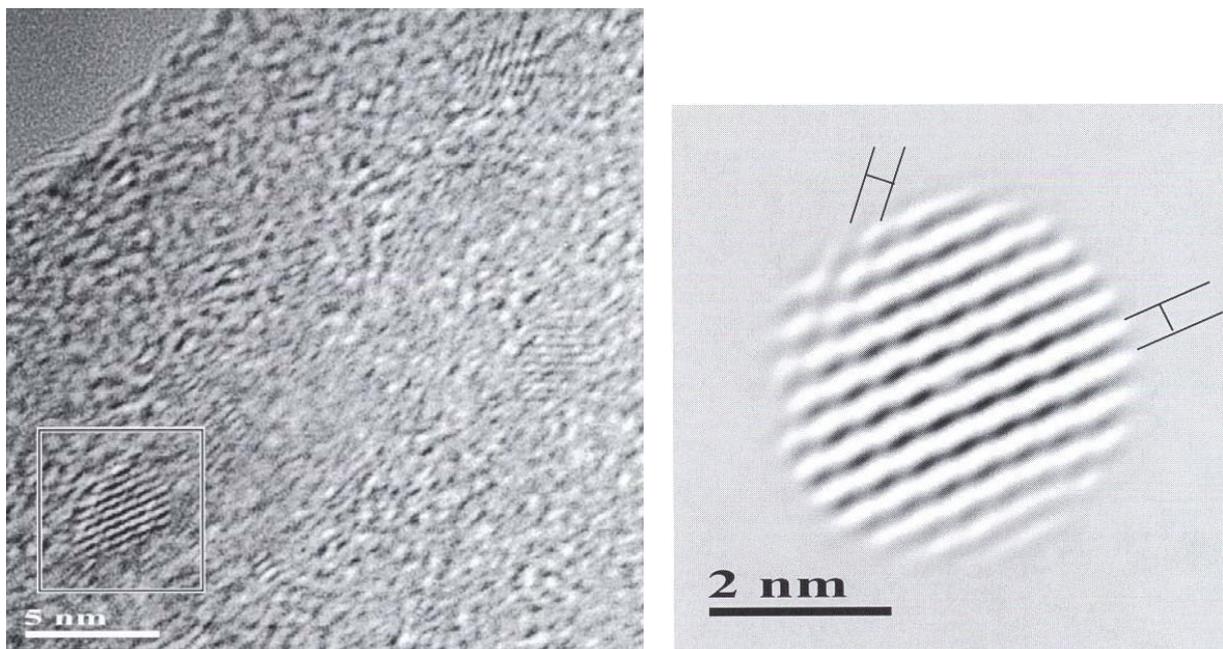
**Bild 25. Der elektronenmikroskopische Beugungscontrast auf dem Kohlenstoff-Trägerfilm des TiO<sub>2</sub>-Pulvers nach 5-stündiger Rückfluss-Behandlung (E<sub>0</sub>=200 keV).**

Bei der Röntgenspektrometrie (EDX) wird eine Probe mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt. Diese Primärelektronen stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden beteiligten Elektronenschalen wird als Röntgenstrahlung emittiert. Diese Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch und ihre Auswertung ermöglicht es, den chemischen Bestand der Probe im lokalen Bereich quantitativ zu detektieren.

Die chemische Untersuchung des Bestands ist mittels EDX-Verfahren erfolgt. In den großen Partikeln wird Ti als Hauptelement nachgewiesen, begleitet von Cl (siehe Bild 26).



**Bild 26. EDX-Analyse eines großen Partikels im TiO<sub>2</sub>-Pulver nach 5-stündiger Rückfluss-Behandlung (E<sub>0</sub>=200 keV).**



**Bild 27. Hocharaufgelöste Strukturbilder der TiO<sub>2</sub>-Partikel nach 5-stündiger Rückfluss-Behandlung (E<sub>0</sub>=200 keV).**

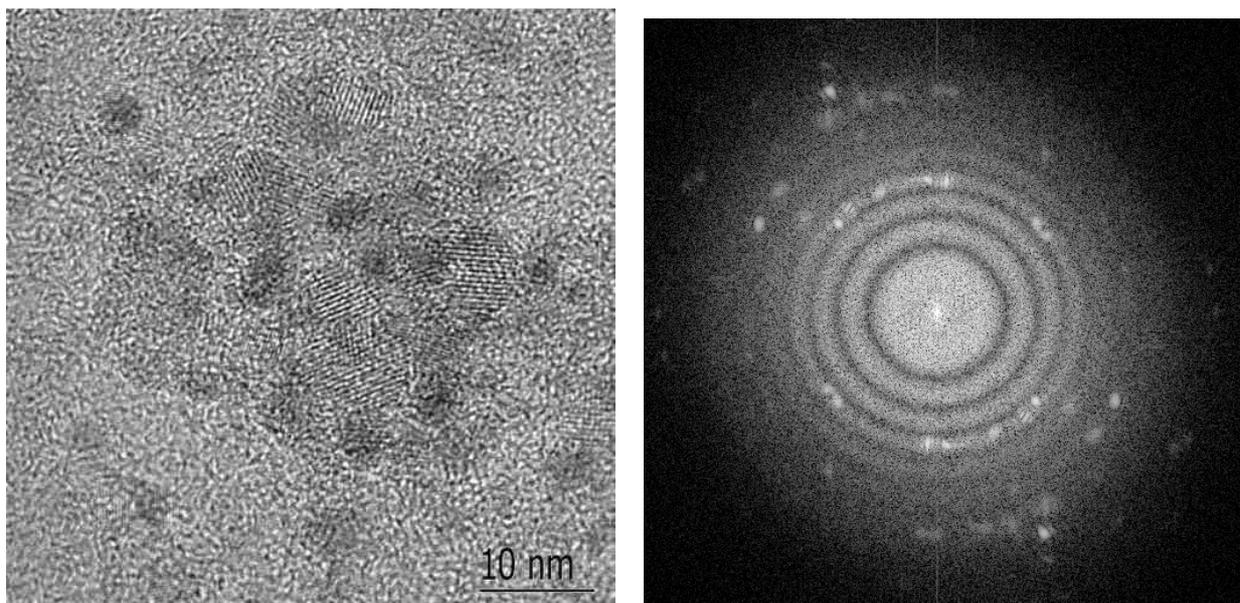
Das Beugungsexperiment (selected area electron diffraction, SAC) liefert diffuse Ringe und ergibt keine auswertbaren Diagramme, weder im Randbereich der sehr großen Partikel, noch auf dem Trägerfilm mit der hochdispersen Komponente.

Im hochaufgelösten Strukturbild lassen sich Netzebenen der feindispersen Phase erfassen (siehe die markierte Stelle in Bild 27); die Partikel haben Abmessungen um 3 nm. Die Netzebenenbilder sind vom amorphen Phasenkontrast des Trägerfilmes überlagert und verhältnismäßig kontrastschwach. Durch Auswertung werden Netzebenenabstände von  $d_1 \approx 0,19$  nm und  $d_2 \approx 0,33$  nm nachgewiesen; letztere sind nicht als Moiré-Strukturen zu interpretieren. Eine Phasenzuordnung ist schwer möglich, bedingt auch durch den Vergrößerungsfehler des Mikroskops. Der  $d_1$ -Wert passt zum Anatas ( $hkl = 200$ ), während der  $d_2$ -Wert mit Rutil ( $hkl = 110$ ), verträglich ist.

### TEM-Analysen des unter 16-stündiger Rückfluss behandelten Pulvers

Das Pulver wurde in Toluol dispergiert und dann Proben zu Untersuchungen präpariert.

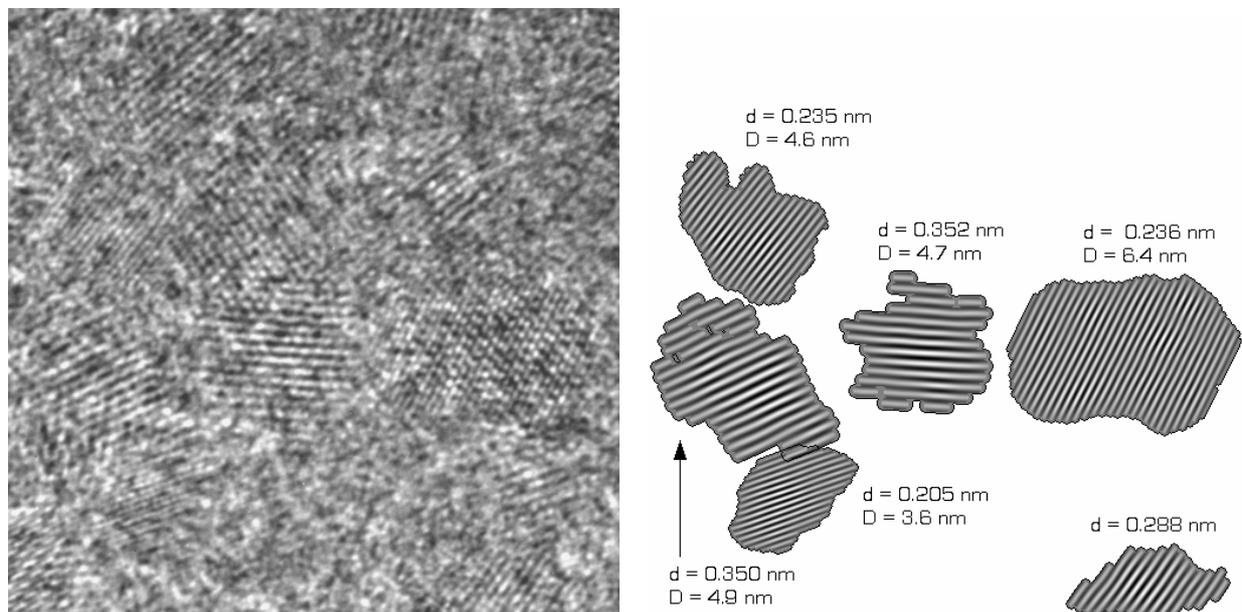
Das Elektronenbeugungsdiagramm (siehe Bild 28) weist bereits eine gewisse Unschärfe auf und deutet damit auf sehr kleine kohärent streuende Bereiche hin.



**Bild 28. TEM-Bild und Debye-Scherrer-Ringdiagramm der unter 16-stündigem Rückfluss behandelten  $\text{TiO}_2$ -Partikel ( $E_0=200$  keV).**

Aufgrund der sich teilweise überlagernden und im Lösungsmittel-Rest eingebetteten Nanopartikel erscheinen die Netzebenen-Bilder der Partikel teilweise mit schwachem Kontrast und sehr unscharf (Bild 28). Die Kristallite liegen in dichter ungeordneter Form vor, können als Sphäroide aufgefasst werden und befinden sich im Größenbereich von  $< 3$  nm bis max. 5 nm (siehe Bild 28 und 29). Beobachtet werden die Netzebenenabstände (siehe Bild 8):  $d = 0,34$  nm (sehr selten) und  $0,35$  nm (dominant), die zum Brookit passen, jedoch

kann auch Anatas angenommen werden; eine eindeutige Phasenzuordnung ist wegen des Vergrößerungsfehlers des Mikroskops (ca. 5%) nicht möglich.



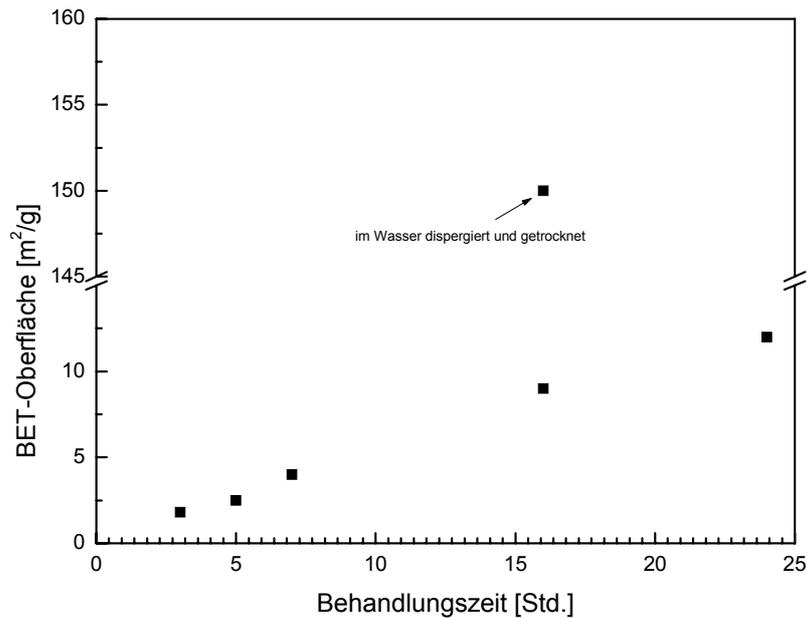
**Bild 29. TEM-Bild von unter 16-stündigem Rückfluss behandelten TiO<sub>2</sub>-Partikel und Bestimmung der Partikelgrößen- und Netzebenen am TEM-Bild (E<sub>0</sub>=200 keV).**

Wegen des sehr kleinen Kristallitdurchmessers wiesen die Röntgendiffraktogramme deutliche Linienverbreiterungen auf (siehe Bild 22).

### 5.1.3. Bestimmung der BET-Oberflächen

Die Morphologie und Größen der hergestellten Nanopartikel können auch indirekt durch Vermessung der spezifischen Oberflächen der Nanopartikel festgestellt werden, wobei die Adsorption von Stickstoff an Partikeloberflächen vermessen und nach dem Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Verfahren ausgewertet wird.

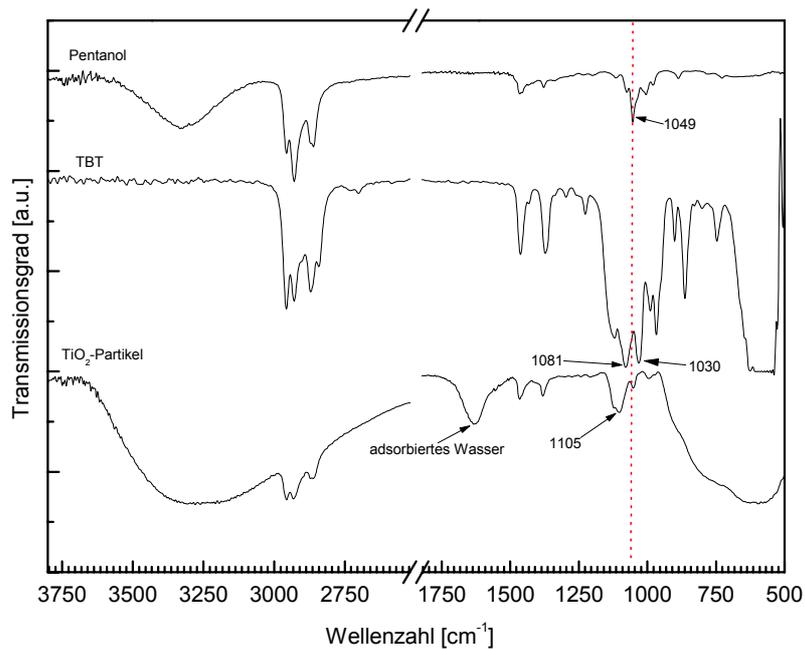
Die vermessenen BET-Oberflächen sind in Bild 30 dargestellt. Mit zunehmenden Behandlungszeiten wurde ein Anstieg der BET-Oberflächen beobachtet. In den TEM-Untersuchungen wurde gefunden, dass die Partikelgrößen der TiO<sub>2</sub>-Partikel um 3 bis 5 nm liegen; danach wären viel höhere als ca. 10 m<sup>2</sup>/g BET-Oberflächen zu erwarten. Deshalb wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel, die unter 16-stündigem Rückfluss behandelt wurden, mit Hilfe der zusätzlichen Salzsäure im Wasser dispergiert und dann die wässrige Dispersion des TiO<sub>2</sub> bei 130 °C vier Stunden im Trockenschrank getrocknet. Von diesen getrockneten TiO<sub>2</sub>-Partikeln wurde ebenfalls die BET-Oberfläche vermessen. Bei der Messung wurde ein Wert von 150 m<sup>2</sup>/g bestimmt (siehe Bild 30).



**Bild 30. BET-Oberfläche der unter Rückfluss hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

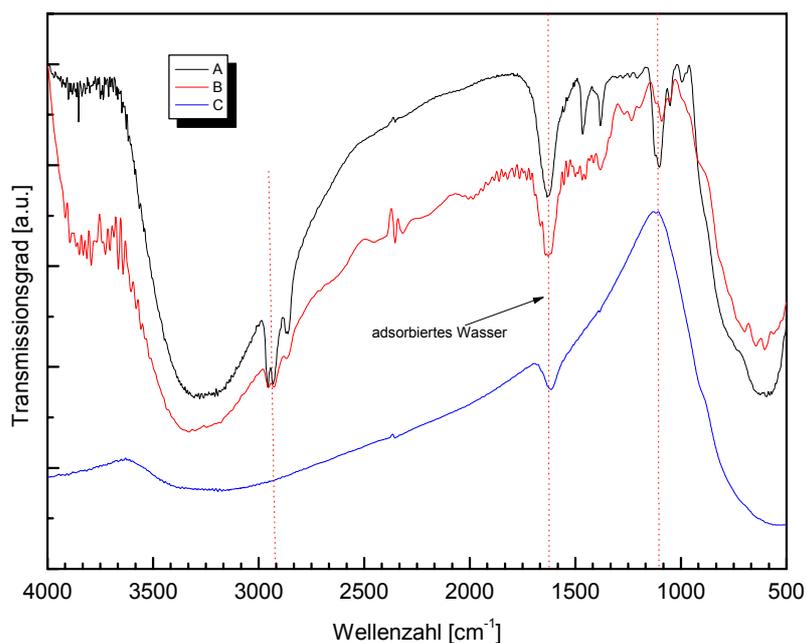
#### 5.1.4. IR-Untersuchungen an TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Die IR-Spektrometrie basiert auf Schwingungen der Atome oder Verbindungsgruppen in einem Molekül. Die Infrarotstrahlung (IR) wird vom Molekül absorbiert und in molekulare Schwingungsenergie umgewandelt, wobei die Absorption gequantelt ist. Die Wellenlänge der Absorption hängt von der jeweiligen Atommasse, der Natur der chemischen Bindungen und der Geometrie der Atome ab. Dieses Verfahren erlaubt es, spezifische Bindungsgruppen, z.B. Ti-O-C, durch den Vergleich mit bereits bekannten Proben oder vorhandenen Tabellen zu identifizieren und die Veränderungen bei den Verbindungen der jeweiligen Gruppen nach deren Reaktionen quantitativ zu verfolgen.



**Bild 31. Die IR-Spektren von Pentanol, TBT und TiO<sub>2</sub>-Partikeln, die unter 16-stündigem Rückfluss behandelt wurden.**

In Bild 31 sind die IR-Spektren von Pentanol, Tetrabutylorthotitanat (TBT) und TiO<sub>2</sub>-Partikeln, die unter 16-stündigem Rückfluss behandelt wurden, abgebildet. Im IR-Spektrum von Pentanol sind die Peaks bei 1049 cm<sup>-1</sup> das Resultat der (C-O)-Schwingung. Die Peaks um 1454-1380 cm<sup>-1</sup> und 2900 cm<sup>-1</sup> sind Folge der Schwingungen der Alkylreste von Pentanol ( $\nu_{(C-H)}$ ,  $\nu_{(CH_3)}$  usw.) [270]. Die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der (C-O)-Gruppen in den TBT-Molekülen sind bei 1081 und 1030 cm<sup>-1</sup> im Spektrum von TBT zu sehen [271]. Diese Schwingungen der (C-O)-Gruppen von TBT im Spektrum der TiO<sub>2</sub>-Partikel sind wegen der kürzeren Verbindungen zwischen den Alkoxygruppen und den TiO<sub>2</sub>-Partikeln [270, 271] zu einer Wellenzahl von 1105 cm<sup>-1</sup> verschoben [272]. Das adsorbierte Wasser an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel ergibt einen Schwingungspeak bei 1629 cm<sup>-1</sup> [273]. Im IR-Spektrum der TiO<sub>2</sub>-Partikel liegen breite Peaks um 630 cm<sup>-1</sup>, die den O-Ti-O-Schwingungen zuzuordnen sind. Des Weiteren sind sind Peaks der (O-H)-Gruppen bei 3320 cm<sup>-1</sup> zu beobachten [270, 274].



**Bild 32. Die IR-Spektren der nach 16 Stunden (A) und 24 Stunden (B) Behandlungszeit hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel; C. im Wasser dispergiert und im Trockenschrank getrockneten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

Wie in den IR-Spektren in Bild 32 (A und B) zu erkennen, reduzieren sich mit zunehmender Behandlungszeit die Peakintensitäten der Schwingungen der (C-O)-Gruppen an den TiO<sub>2</sub>-Partikel um 1105 cm<sup>-1</sup> ab. Als die TiO<sub>2</sub>-Partikel, die nach 16 Stunden Behandlungszeit gewonnen wurden, im Wasser dispergiert und danach bei 130 °C für 4 Stunden im Trockenschrank getrocknet wurden, verschwanden die Peaks, die in Bild 32A bei 1105 cm<sup>-1</sup>, 1460-1370 cm<sup>-1</sup> und 2950 cm<sup>-1</sup> für Schwingungen der (C-O)-Ti und Alkylgruppen gefunden wurden, wie in Bild 32C zu erkennen ist. In diesem Bild sind Peaks zu erkennen, die von adsorbiertem Wasser und reinen TiO<sub>2</sub>-Partikeln herrühren.

#### 5.1.4. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorid-Analyse

Bei der Hydrolyse von TPT wurde eine unterstöchiometrische Wassermenge eingesetzt. Daher ist es wahrscheinlich, dass ein Teil der Ti-O-C-Verbindungen unhydrolysiert geblieben ist. Außerdem kann als Katalysator verwendete Salzsäure an die entstandenen TiO<sub>2</sub>-Partikel adsorbiert werden. Aus diesen Gründen wurden Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorid-Analysen durchgeführt.

Von den Pulvern, die nach 16- und 25-stündiger Rückflussbehandlung erhalten wurden, wurden Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen durchgeführt. Es ergaben sich 19,3 und 16

Gew.-% Kohlenstoffanteil bzw. 3,9 und 3,7 Gew.-% Wasserstoffanteil. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile der Probe, die durch die Trocknung der Dispersion der unter 16-stündigem Rückfluss behandelten  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Trockenschrank erhalten wurden, liegen bei 0,59 und 1,21 Gew.-%.

Die Chlorid-Analyse, die bei unter 16-stündigem Rückfluss behandeltem  $\text{TiO}_2$ -Pulver mittels Chloridelektrode durchgeführt wurde, hat ergeben, dass sich an der Oberfläche der Partikel ca. 5 Gew.-% Chlorid befindet.

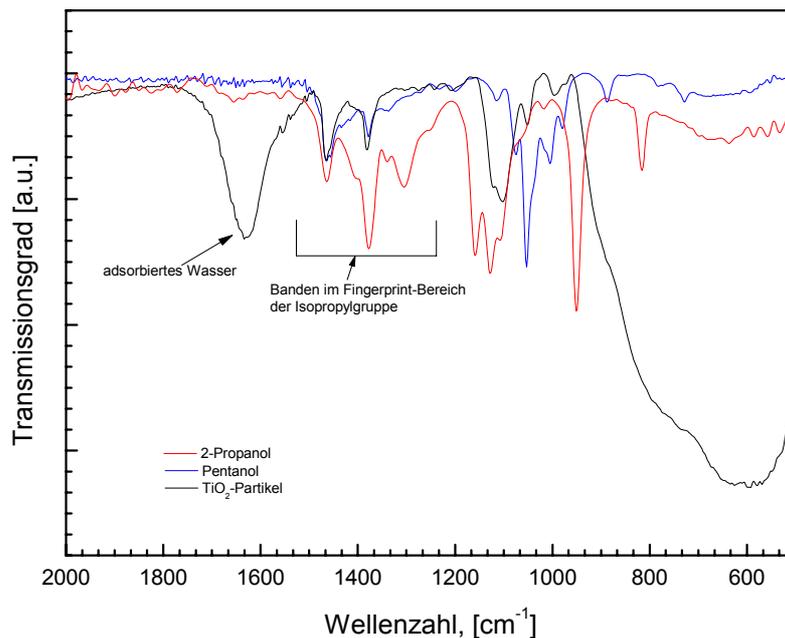
### **5.1.5. Zusammenfassung der Charakterisierung der unter Rückfluss hergestellten $\text{TiO}_2$ -Partikel**

TEM- und XRD-Untersuchungen zeigen, dass die Entstehung der kristallinen Partikel ab etwa 5 Stunden Rückflussbehandlung stattfindet. Es aber wurde festgestellt, dass TEM- und XRD-Untersuchungen der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die unter Rückfluss nach 16 Stunden Behandlungszeit hergestellt wurden, sehr unterschiedliche Partikelgrößen offenbart haben.

Die erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Partikel sind nanokristalline Materialien, in denen die durchschnittliche Kristallitgröße,  $\langle D \rangle$ , kleiner als ca. 50 nm ist. Wegen der inversen Beziehung zwischen  $\langle D \rangle$  und des totalen Korngrenzbereichs ist der Anteil von Atomen, die sich in oder an einer Korngrenze befinden, in nanokristalline Materialien viel höher als in konventionellem grobkörnigem Material, so dass die allgemeinen Eigenschaften von nanokristallinen Materialien von der Gegenwart und den Eigenschaften der Grenzflächen beeinflusst oder sogar dominiert werden können [275]. Die durch XRD herausgefundenen Partikelgrößen können nur über entsprechende Mittelwertbildung der Kornformen und Korngrößenverteilungsfunktion ( $g(D)$ ) auf Partikelgrößen, die durch TEM-Untersuchungen herausgefunden worden sind, bezogen werden [276]. Da diese Nachforschung nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt, kann diesem Unterschied nicht nachgegangen werden.

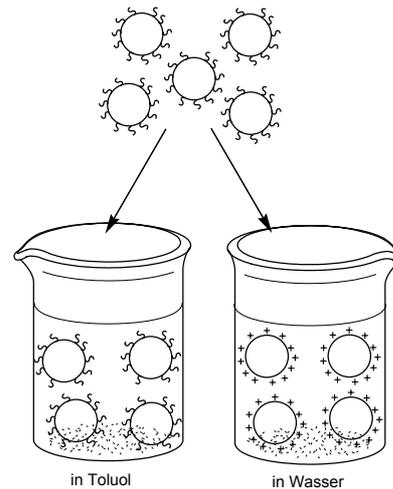
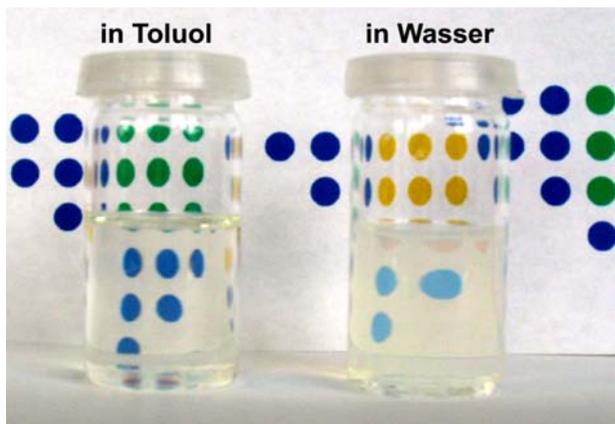
Die Ergebnisse der IR-Spektrometrieuntersuchungen und der C- und H-Analysen deuten darauf hin, dass sich Alkoxygruppen an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel befinden. Da die charakteristischen Schwingungen für  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ -Gruppen von 2-Propanol zwischen 1461 und 1305  $\text{cm}^{-1}$  [277, 278] im Spektrum der  $\text{TiO}_2$ -Partikel in Bild 33 nicht zu sehen sind, kann behauptet werden, dass die Propoxygruppen von TPT während der Rückflussbehandlung durch Pentoxygruppen des Pentanols ausgetauscht worden sind [271]. Deshalb ist die Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit Pentoxygruppen bedeckt. Diese Pentoxygruppen an der Oberfläche der Partikel verhindern bei BET-Oberflächenmessungen die Adsorption des Messgases, nämlich des Stickstoffs an die Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ -Partikels [279]. Dadurch werden niedrigere BET-Werte vorgetäuscht. Diese Beobachtung wurde bestärkt, als an den

TiO<sub>2</sub>-Partikeln, die im Wasser dispergiert und im Trockenschrank getrocknet wurden anschließend ein BET-Oberflächenwert von 150 m<sup>2</sup>/g gemessen wurde (siehe Bild 30). Die BET-Oberflächenmessungen haben kaum Bedeutung bei Beurteilungen der Entstehung der kristallinen Partikel oder der Bestimmung der Partikelgrößen. Daher wurden keine weiteren BET-Oberflächenmessungen durchgeführt. Da die Dispersionen, die bei TEM-Untersuchungen verwendet wurden, homogen dispergiert worden waren, wurden die Partikelverteilungen der Partikelgrößen aus Auswertungen der TEM-Bilder ermittelt.



**Bild 33. IR-Spektren von 2-Propanol, Pentanol und TiO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Mit Hilfe einer ausreichenden Menge von Pentoxygruppen an der Oberfläche können die TiO<sub>2</sub>-Partikel ohne zusätzlichen Modifikator in unpolaren Lösemitteln wie Toluol einwandfrei dispergiert werden. Da die Pentoxygruppen an der Oberfläche der Partikel hydrolysierbar sind, können die TiO<sub>2</sub>-Partikel auch in Wasser dispergiert werden [280]. Diese Situation wird in Bild 34 dargestellt. Die Transparenz der Sole ist hier deutlich zu erkennen.

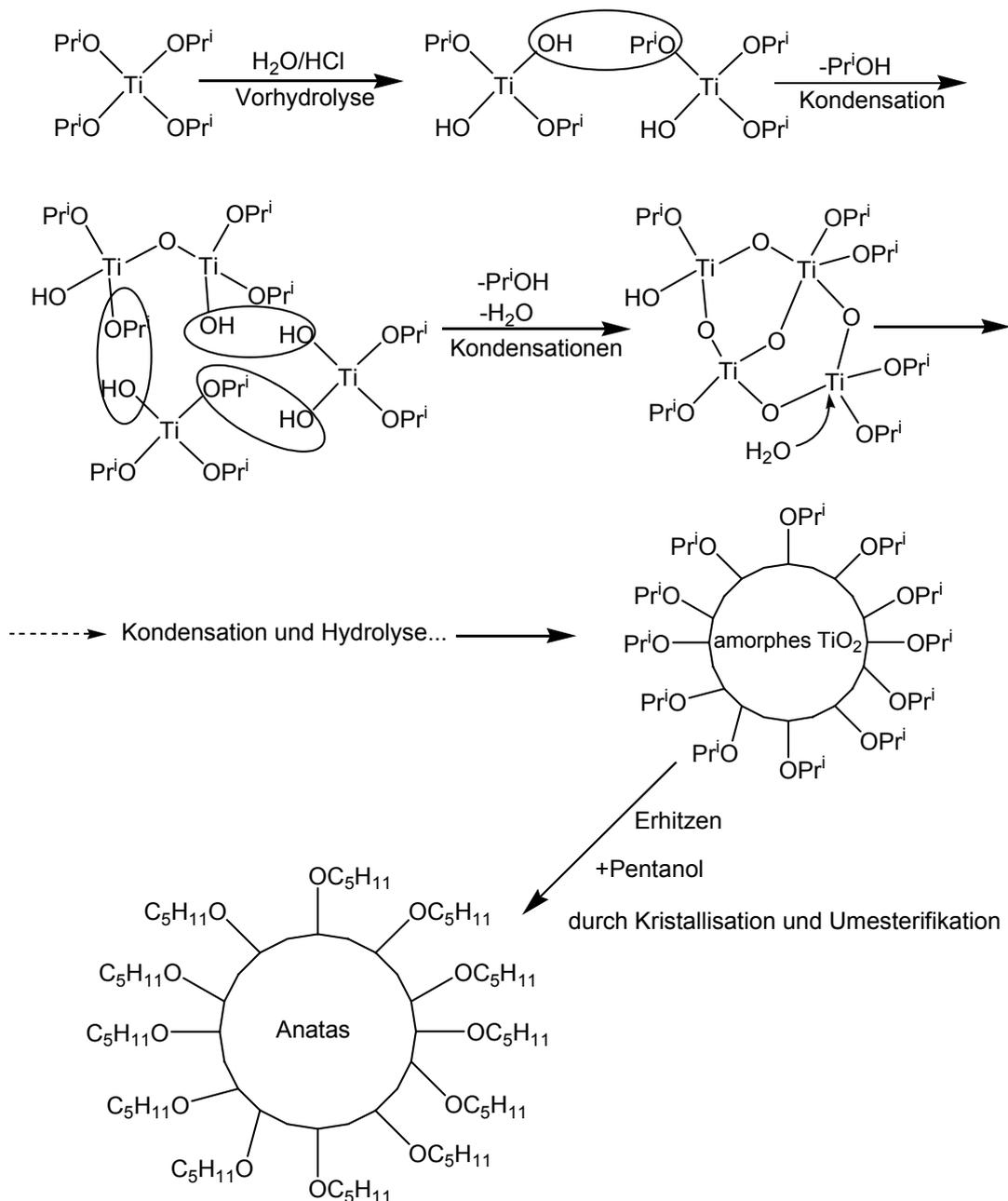


**Bild 34. 5 Gew.-%ige Dispersionen von nach 16-stündiger Rückfluss-Behandlung hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Toluol und Wasser.**

Auch können diese Pentoxygruppen mit Komplexbildnergruppen, wie organischen Säuren oder  $\beta$ -Diketonen, ausgetauscht werden (vgl. Kapitel 4.5.1.2). So kann die Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel im Ausschuss an die Herstellung des Pulvers funktionalisiert werden.

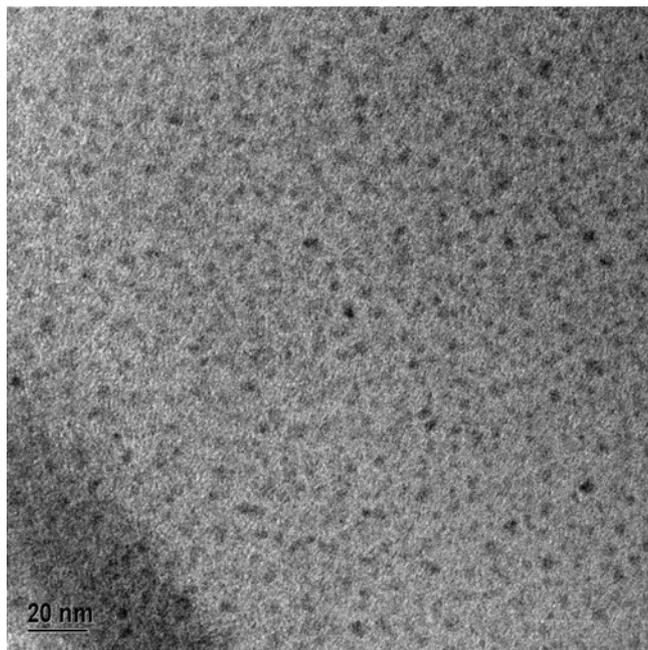
Bei der Hydrolyse von TPT wurde weniger Wasser als benötigt eingesetzt, um alle Propoxygruppen zersetzen zu können. Daher ist ein Teil der Propoxygruppen unhydrolysiert geblieben. Später, bei der Rückflussbehandlung, wurden diese Gruppen mit Pentanol umesterifiziert. Ein Vorschlag eines möglichen Mechanismus zur Entstehung der TiO<sub>2</sub>-Partikel ist in Bild 35 dargestellt.

Im ersten Schritt wird TPT mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge vorhydrolysiert. Durch Kondensation der vorhydrolysierten TPT-Moleküle werden amorphe TiO<sub>2</sub>-Partikel gebildet. Während die amorphen TiO<sub>2</sub>-Partikel durch das Erhitzen kristallisiert, erfolgt gleichzeitig die Umesterifizierung der Propoxygruppen mit Pentoxygruppen. Dabei dient die verwendete Salzsäure als Katalysator bei der Hydrolyse bzw. Entstehung der kristallinen Partikel und als Stabilisator für entstehende amorphe und kristalline Partikel [271, 274, 281].



**Bild 35. Vorgeschlagener Mechanismus zur Entstehung der TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

Die Ausbeute, für die Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Partikel unter 16-stündigem Rückfluss beträgt etwa 65%. Um zu untersuchen, wo des restliche TPT geblieben ist, wurde das Reaktionsgemisch, das nach 16-stündiger Rückfluss-Behandlung erhalten wurde, zentrifugiert und die flüssigen Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer eingedunstet. Von der Dispersion des aus flüssigem Bestandteil gewonnenen Pulvers in Toluol, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile bei 27,8 und 5,5 Gew.-% liegen, wurden TEM-Aufnahmen gemacht. Die TEM-Aufnahme in Bild 36 beweist, dass sehr kleine TiO<sub>2</sub>-Partikel mit vielen Alkoxygruppen an der Oberfläche noch im flüssigen Bestandteil des Reaktionsgemisches vorhanden sind.



**Bild 36.** TEM-Bild der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die aus dem flüssigen Bestandteil des unter 16-stündigem Rückfluss behandelten Reaktionsgemisches erhalten wurden.

## 5.2. Charakterisierung der durch Autoklavieren hergestellten $\text{TiO}_2$ -Partikel

Die durch Autoklavieren hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel (siehe Kapitel 4.2.2) wurden durch XRD-Diffraktometrie und TEM untersucht.

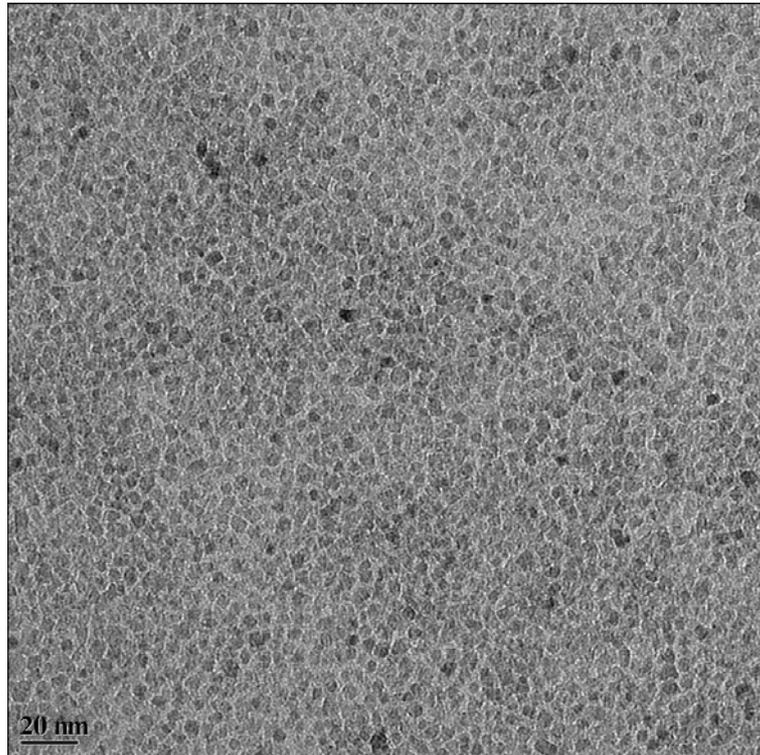
### 5.2.1. TEM-Untersuchungen der durch Autoklavieren hergestellten $\text{TiO}_2$ -Partikel

Die Einflüsse von Behandlungszeit, Temperatur und TPT-Konzentration auf die Entstehung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel wurden ihre Morphologie und Größe mittels TEM-Aufnahmen untersucht (siehe Tabelle 15).

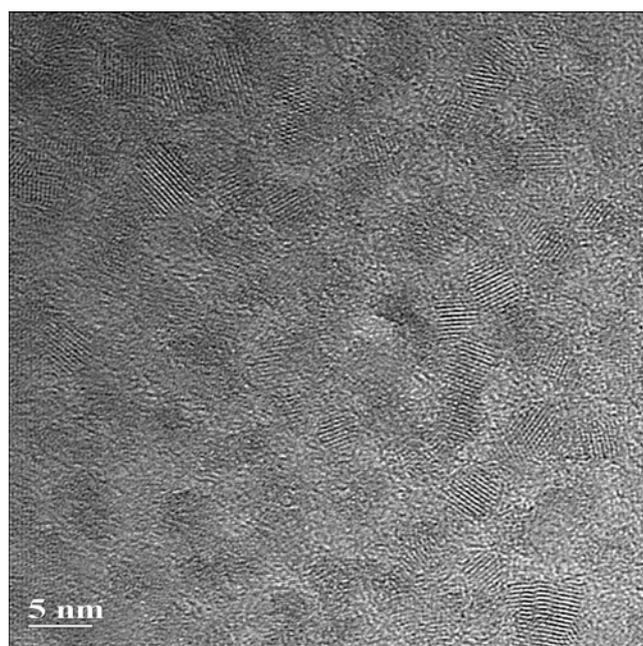
**Tabelle 15.** Herstellungsbedingungen der bei den TEM-Untersuchungen verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Partikel.

Probe	TPT-Konzentration [Gew.-%]	Temperatur [°C]	Behandlungszeit [Stunde]
Probe A	14	200	1
Probe B	14	225	1,5
Probe C	14	250	6
Probe D	35	200	1
Probe E	50	200	1
Probe F	60	200	1

In Bild 37 und 38 sind die TEM-Bilder von Probe A wiedergegeben. Im Beugungskontrast von Probe A zeigen sich kristalline Partikel im Größenbereich  $>3$  nm bis 5 nm. Es sind teilweise reguläre Formen mit einem d-Wert von 0,35 nm zu erkennen. Dieser Wert weist auf die (101)-Netzebenen von Anatas und somit auf den kristallinen Charakter der Partikel hin.

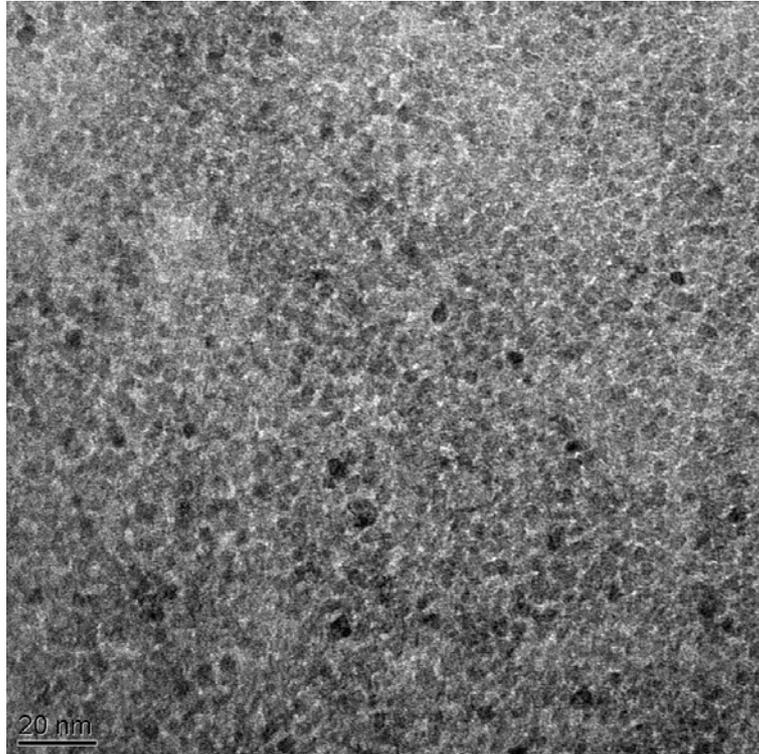


**Bild 37. TEM-Übersichtsbild der Probe A ( $E_0=200$  keV).**

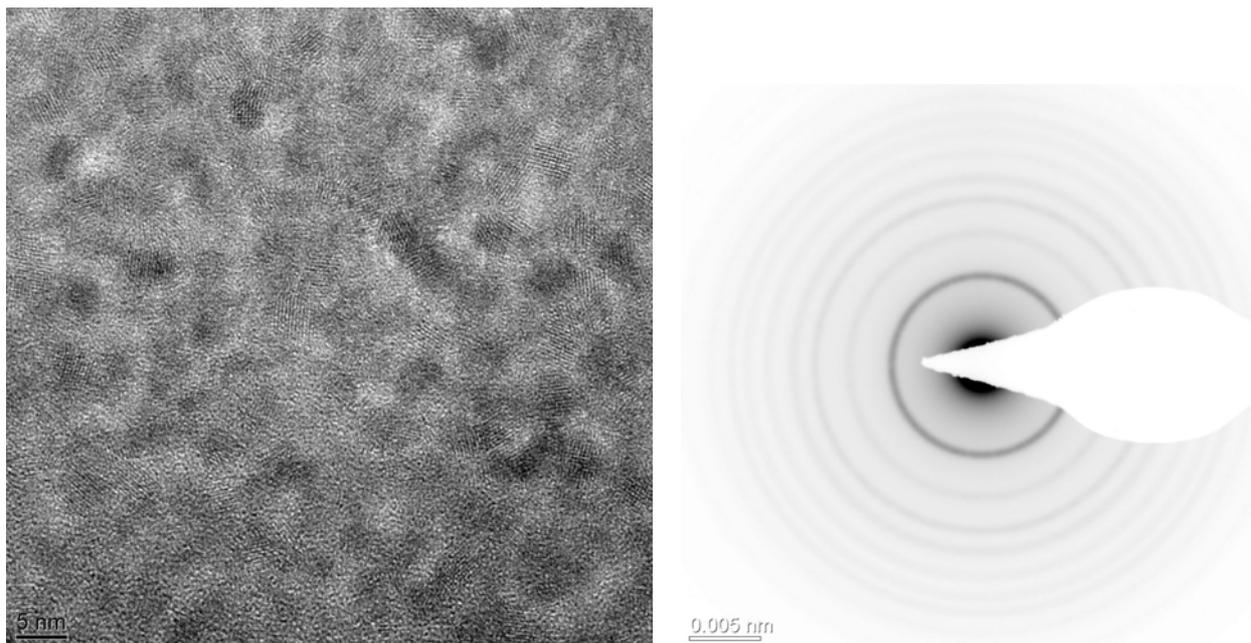


**Bild 38. Hochauflösendes TEM-Bild der Probe A ( $E_0=200$  keV).**

Die mittels TEM-Untersuchungen erkennbaren morphologischen Strukturen von Probe B ähneln denen der Probe A (siehe Bild 39 und 40). Das Elektronenbeugungsdiagrammnegativ von Probe B (siehe Bild 40, rechts) zeigt, dass die Partikel von Probe B kristallin sind.

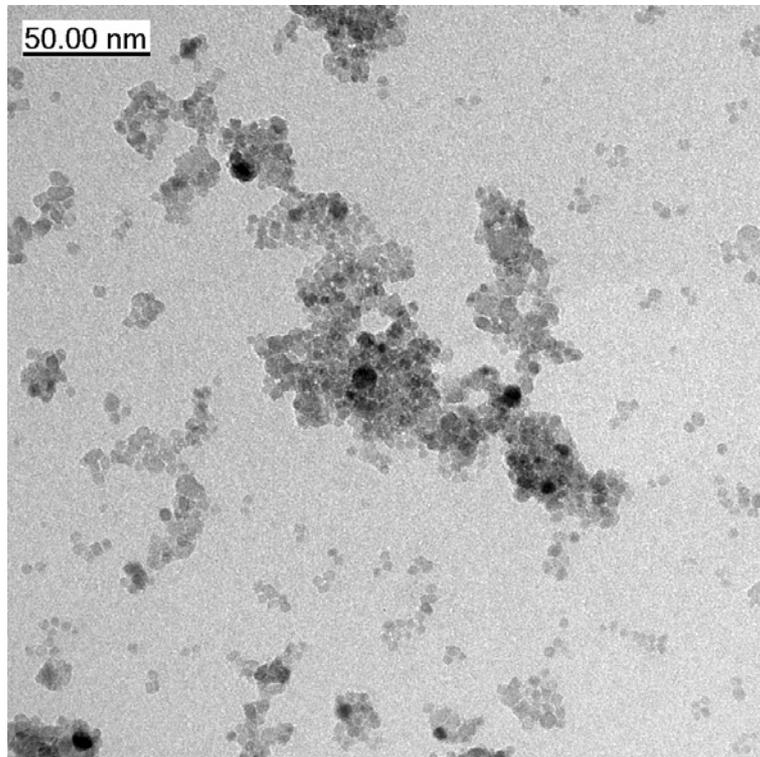


**Bild 39. TEM-Übersichtsbild der Probe B ( $E_0=200$  keV).**

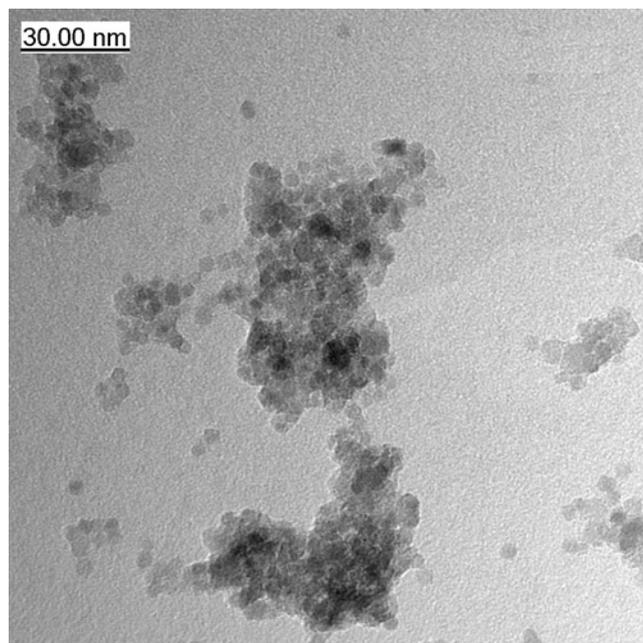


**Bild 40. TEM-Bild mit Hocharlöfung und Elektronenbeugungsdiagrammnegativ der Probe B ( $E_0=200$  keV).**

In Bild 41 und 42 sind kristalline  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Größenbereich von 4 nm bis 8 nm zu erkennen. Die Partikel sind erkennbar agglomeriert.

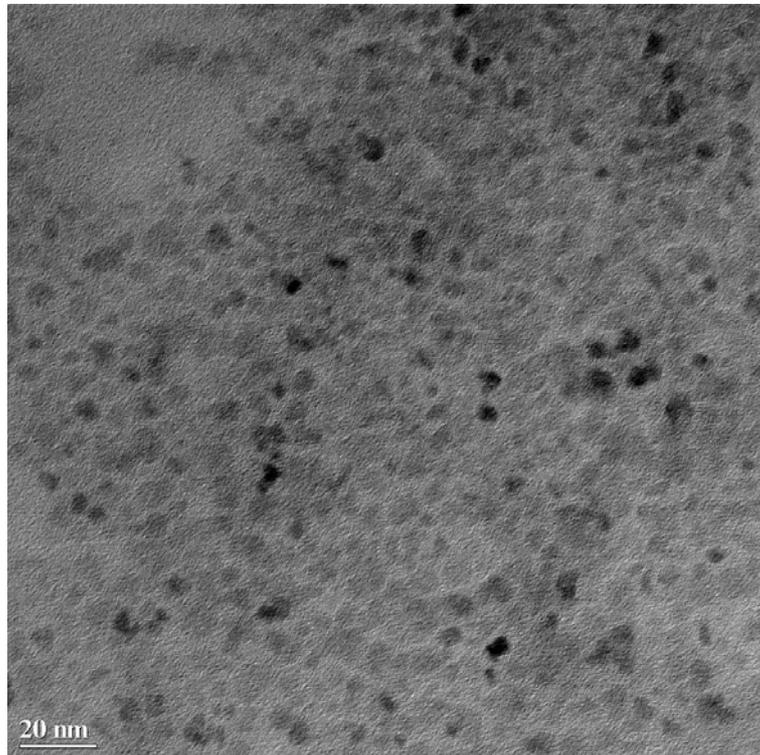


**Bild 41. TEM-Übersichtsbild von Probe C ( $E_0=200$  keV).**

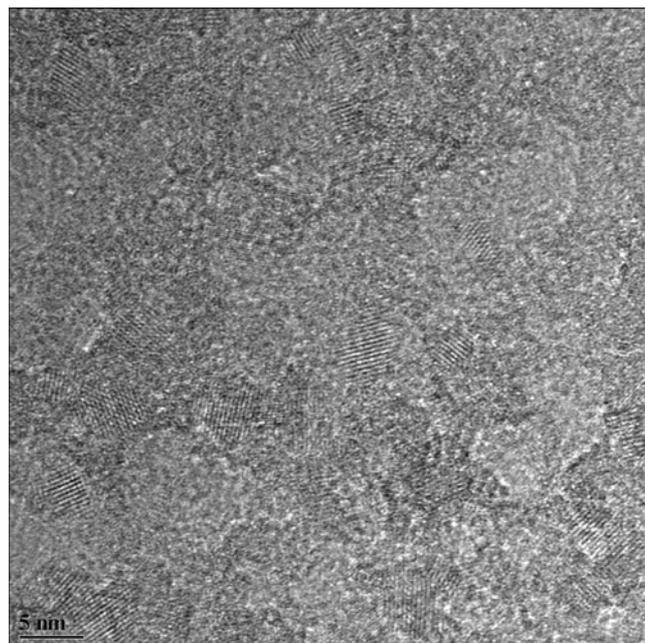


**Bild 42. Vergrößerter Ausschnitt des TEM-Bildes der Probe C ( $E_0=200$  keV).**

Die Partikel in Probe D sind sehr feinkristallin und liegen im Größenbereich von 3 nm bis 5 nm (siehe Bild 43 und 44). In Bild 44 findet man die Netzebenenabstände  $d = 0,35$  nm und  $0,24$  nm. Für diese Abstände kommen die (101)- bzw. (004)-Netzebenen von Anatas in Betracht.

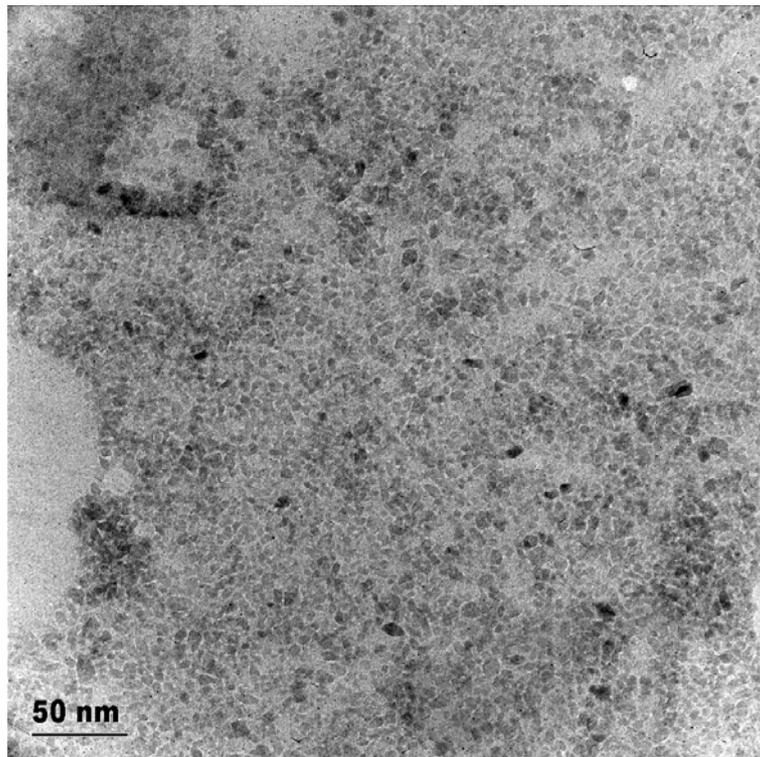


**Bild 43. TEM-Übersichtsbild der Probe D ( $E_0=200$  keV).**

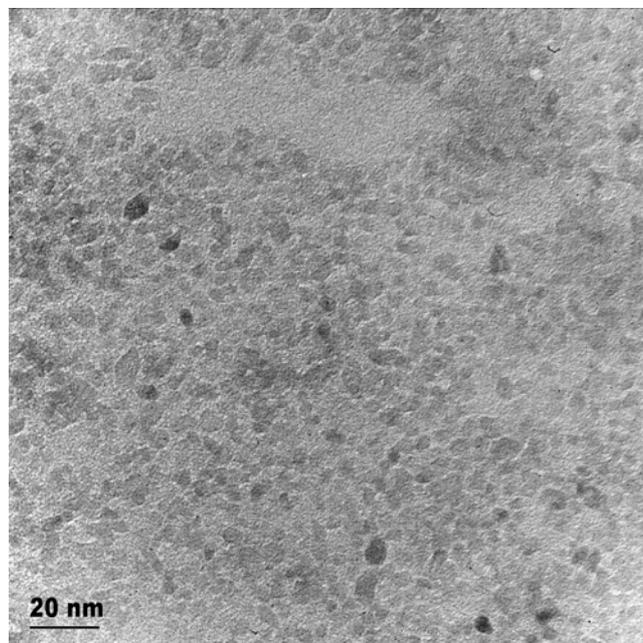


**Bild 44. Hochauflösendes TEM-Bild der Probe D ( $E_0=200$  keV).**

Bei Probe E liegt die Partikelgröße zwischen 5 nm und 8 nm mit einem Mittelwert von 6 nm (siehe Bild 45 und 46).

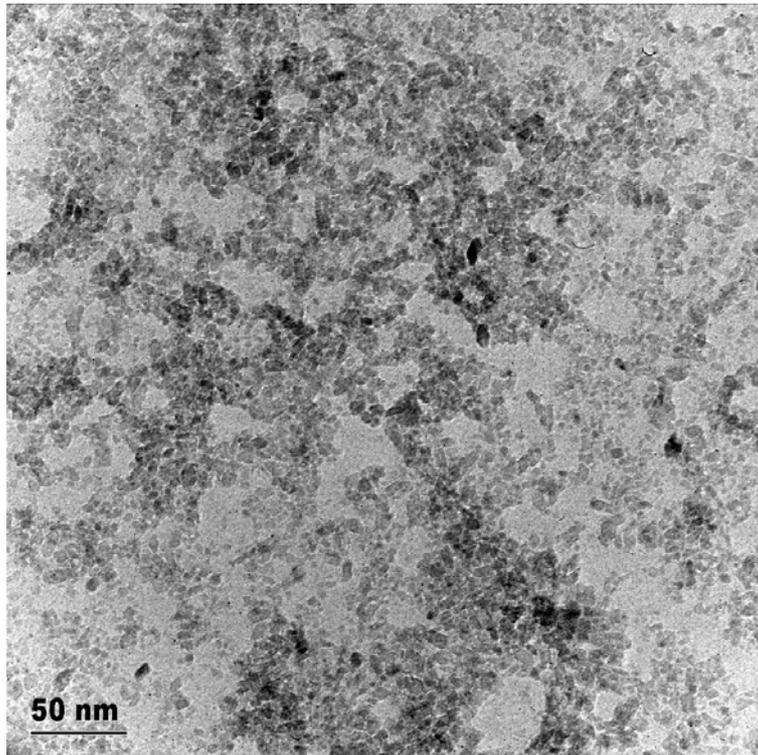


**Bild 45. TEM-Übersichtsbild der Probe E ( $E_0=200$  keV).**

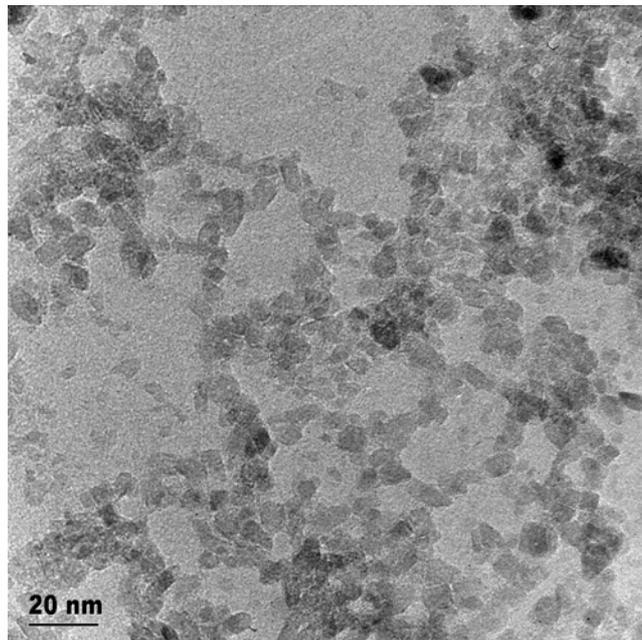


**Bild 46. Hochauflösendes TEM-Bild der Probe E ( $E_0=200$  keV).**

In den TEM-Bildern (Bild 47 und 48) von Probe F sind  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Größenbereich von 5 nm bis 10 nm zu erkennen. Der Mittelwert der Partikelgrößen liegt bei 8 nm.



**Bild 47. TEM-Übersichtsbild der Probe F ( $E_0=200$  keV).**

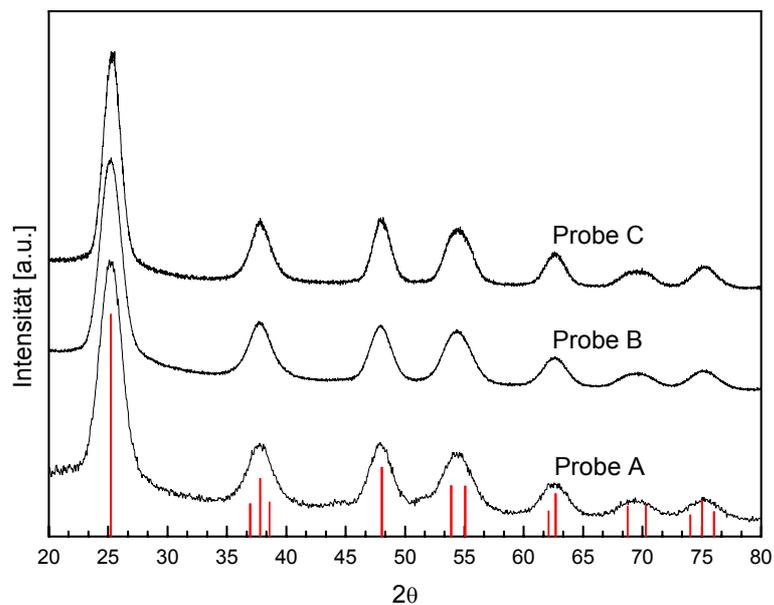


**Bild 48. Hochauflösendes TEM-Bild der Probe F ( $E_0=200$  keV).**

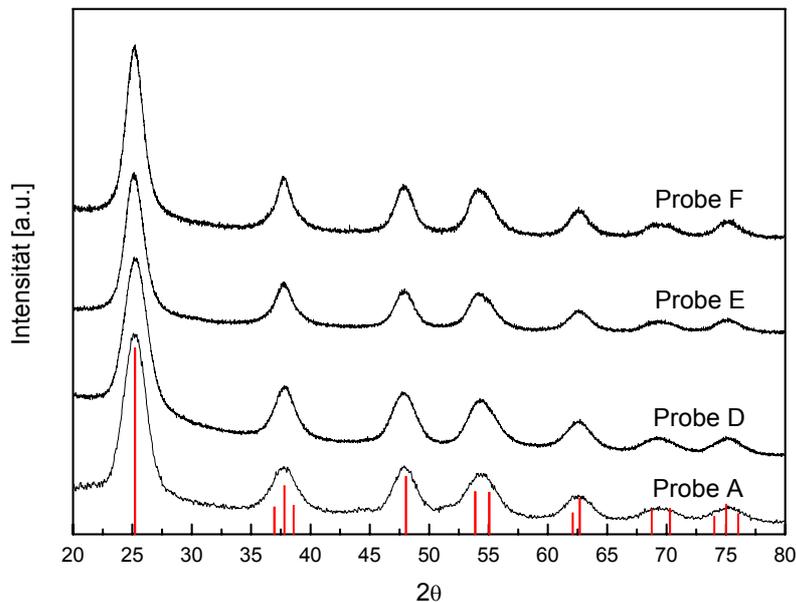
### **5.2.2. XRD-Untersuchungen der durch Autoklavieren hergestellten $\text{TiO}_2$ -Partikel**

Die Kristallitphasen und -größen der durch Autoklavbehandlung erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Partikel wurden ebenfalls mittels XRD-Diffraktometrie untersucht, um die erhaltenen Ergebnisse mit den von TEM-Bildern erhaltenen Erkenntnissen vergleichen zu können.

Alle XRD-Messungen, die von Proben in Tabelle 15 durchgeführt wurden, wiesen auf eine Anatasphase hin (siehe Bild 49 und 50). Die Auswertung eigener Pulverdiffraktogramme, für die die Partikelgrößen nach der Scherrer-Gleichung errechnet wurden, haben ergeben, dass die Partikelgrößen bei 13,9 nm für Probe B, bei 9,5 nm für Probe C und bei 9 nm für Probe D liegen. Aus Gründen, die in Kapitel 5.1.5 erläutert wurden, unterscheiden sich diese Auswertungsergebnisse der Pulverdiffraktogramme von den TEM-Aufnahmen.



**Bild 49. Die XRD-Diffraktogramme der Probe A, B und C. Die roten Linien zeigen die Reflexe von Anatas (JCPDS-Nr. 84-1286).**



**Bild 50. Die XRD-Diffraktogramme der Probe A, D, E und F. Die roten Linien zeigen die Reflexe von Anatas (JCPDS-Nr. 84-1286).**

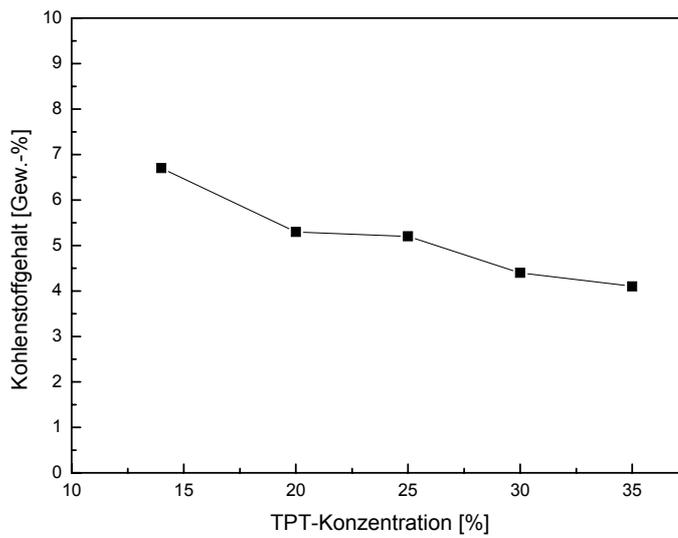
### 5.2.3. Kohlenstoffanalysen

Die Kohlenstoffanalysen wurden durchgeführt, um die Kohlenstoffanteile an den  $\text{TiO}_2$ -Partikel festzustellen, bei deren Herstellungen unterschiedliche Wassermengen eingesetzt wurden.

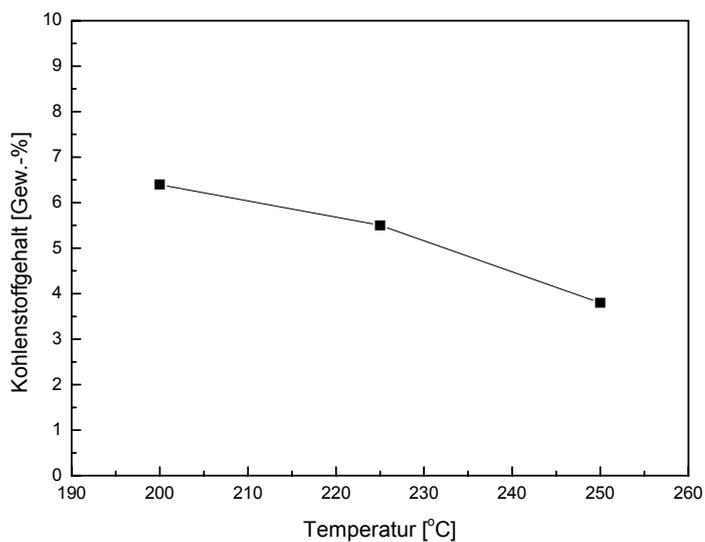
$\text{TiO}_2$ -Partikel wurden unter unterschiedlichen Bedingungen (siehe Bild 51-53) hergestellt. Anschließend wurden die Partikel unter 50-60 mbar bei 40 °C für ca. 2,5 Stunden getrocknet. Danach wurden die Veränderungen der Kohlenstoffanteile an der Oberfläche der hergestellten Partikel untersucht.

Dennoch mit steigender TPT-Konzentration, Temperatur und Behandlungszeit nehmen die Kohlenstoffanteile der erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Pulver ab (siehe Bild 51-53).

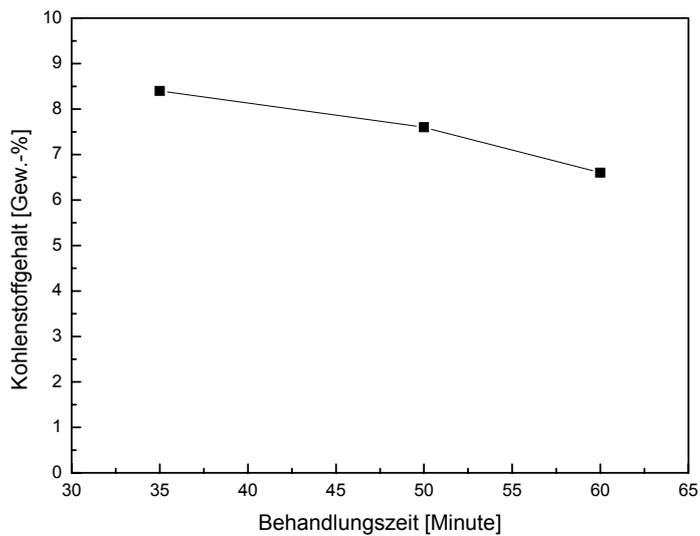
Eine potentiometrische Chlorid-Analyse ergab einen Chloridanteil von 1,3 Gew.-%, wobei das vermessene  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit 14 Gew.-% TPT bei 225 °C für 90 Min. durch Autoklavieren hergestellt wurde. Diese Analyse beweist, dass sich Chlorid bzw. HCl an der Oberfläche der hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel befindet.



**Bild 51. Kohlenstoffanteile der mit unterschiedlichen TPT-Konzentrationen bei 225 °C für 90 Min. autoklavierten TiO<sub>2</sub>-Pulver.**



**Bild 52. Kohlenstoffanteile der mit 35 Gew.-% TPT bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Stunde autoklavierten TiO<sub>2</sub>-Pulver.**



**Bild 53. Kohlenstoffanteile der mit 30 Gew.-% TPT bei 200 °C für unterschiedliche Behandlungszeiten autoklavierten TiO<sub>2</sub>-Pulver.**

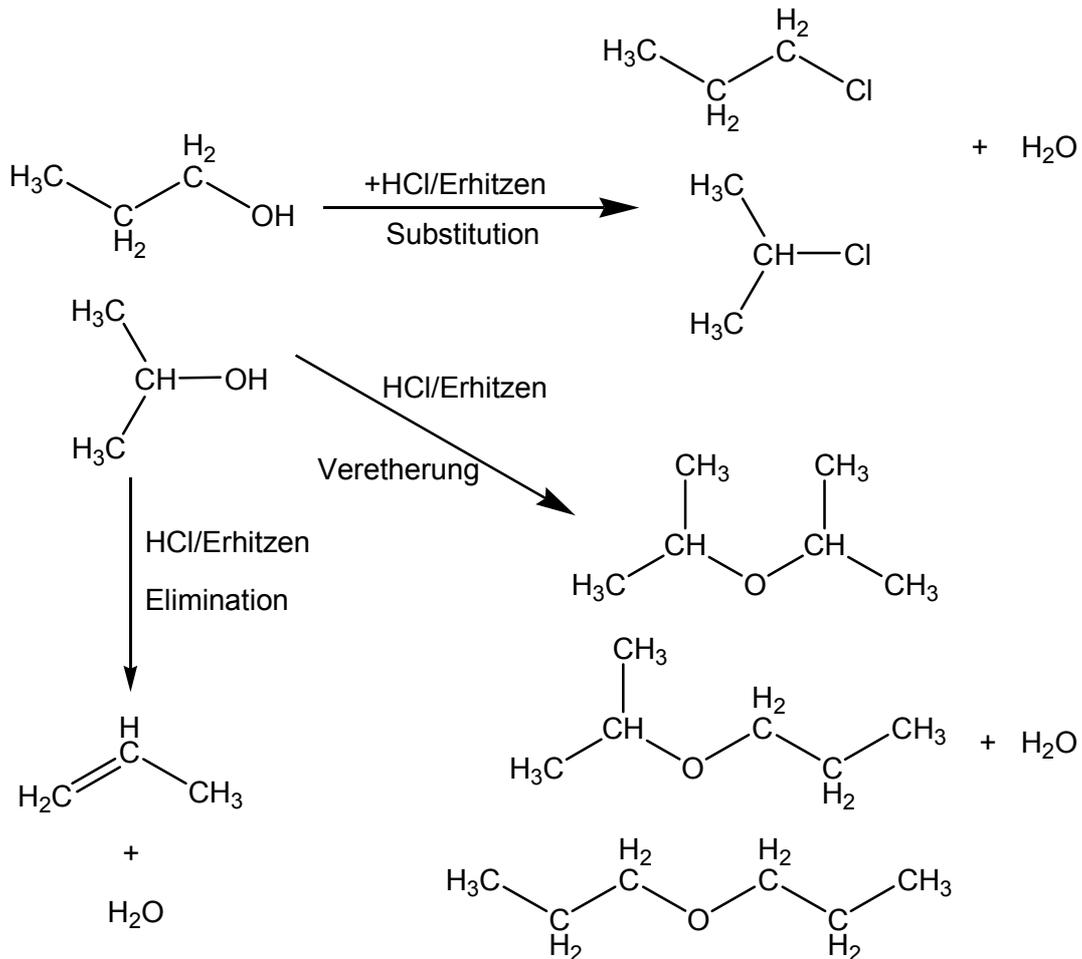
Bei höheren Temperaturen können Substitutions-, Veretherungs- und Eliminationsreaktionen zwischen der eingesetzten Salzsäure und den vorhandenen oder den entstehenden Alkoholen stattfinden (siehe Bild 54) [163]. Diese Reaktionen verlaufen über den SN<sub>1</sub>-Mechanismus, wobei die Temperatur eine wichtige Rolle spielt [282].

Mit zunehmender Behandlungszeit und Reaktionstemperatur nimmt auch die Menge des aus Substitutions-, Veretherungs- und Eliminationsreaktionen entstandenen Wassers zu. Wenn die TPT-Konzentration bzw. die Konzentration der Salzsäure im Ausgangssol gesteigert wird, finden mehr Substitutionsreaktionen statt, wodurch mehr Wasser entsteht.

Hydrolyse von TPT



Substitutions-, Veretherungs- und Eliminationsreaktionen



**Bild 54. Mögliche stattfindende Substitutions-, Veretherungs- und Eliminationsreaktionen zwischen Alkohol und Salzsäure.**

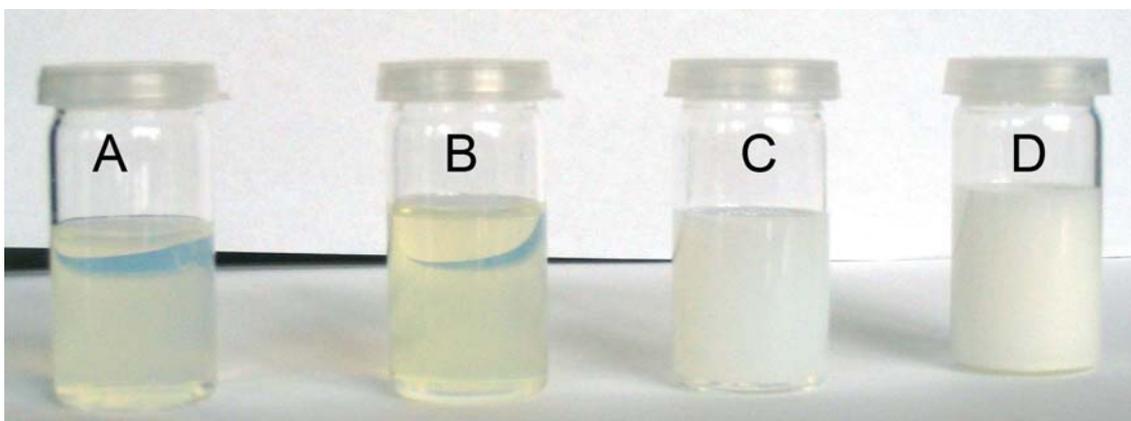
Das Wasser, das aus Substitutions-, Veretherungs- und Eliminationsreaktionen entstanden ist, kann bei der Hydrolyse der Ti-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> Bindungen weiter verwendet werden. So fallen Kohlenstoffanteile mit zunehmender Behandlungszeit, Temperatur und TPT-Konzentration. Da die Temperatur einen sehr starken Einfluss auf den SN<sub>1</sub>-Mechanismus ausübt, ist die Veränderung der Kohlenstoffanteile in Abhängigkeit von der Temperatur ausgeprägter als in Abhängigkeit von der TPT-Konzentration und der Behandlungszeit.

#### 5.2.4. Zusammenfassung der Charakterisierung der durch Autoklavieren hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel

Die TEM- und XRD-Untersuchungen zeigen, dass die hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel aus Anatas bestehen. Die TEM-Bilder deuten darauf hin, dass die Partikelgrößenverteilungen der Nanopartikel ziemlich homogen und ihre Größen um 5 nm sind.

Da die Menge der Alkoxygruppen an der Oberfläche der gebildeten TiO<sub>2</sub>-Partikel mit zunehmender Behandlungszeit, Temperatur und TPT-Konzentration abnimmt, beginnen die kristallinen TiO<sub>2</sub>-Partikel wegen des stetig abnehmendem von den Alkoxygruppen stammenden sterischen Effekts weiter zu wachsen und agglomerieren, wie von TEM-Untersuchungen bestätigt wird (siehe Bild 41 und Bild 42). Das führt zu Verschlechterungen beim Dispergierverhalten der TiO<sub>2</sub>-Partikel in Wasser oder Toluol. Wenn die Alkoxygruppen an den TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit langkettigen organischen Säuren ausgetauscht werden, können diese Partikel in Lösemitteln wie Toluol oder Tetrahydrofuran dispergiert. Die Probe C bzw. Probe D haben Kohlenstoffanteile von 3 Gew.-% bzw. 6,5 Gew.-%. Die Dispersion von Probe D in Wasser (siehe Bild 55A) und in Toluol (siehe Bild 55B) ist transparent, während die von Probe C in Wasser (siehe Bild 55C) und in Toluol (siehe Bild 55D) trüb ist.

Als das TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 6 Gew.-% Kohlenstoffanteil über Nacht unter Vakuum (50 mbar) bei 40 °C gehalten wurde, ging der Kohlenstoffanteil auf 3,5 Gew.-% zurück und das Dispersionsverhalten der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Hilfe von langkettigen organischen Säuren in Toluol verschlechterte sich. Die Alkoxygruppen an der Oberfläche der Partikel werden bei Wärmebehandlung unter Vakuum durch Säure katalysierter Hydrolyse-Kondensationsreaktionen als Alkohole entfernt.



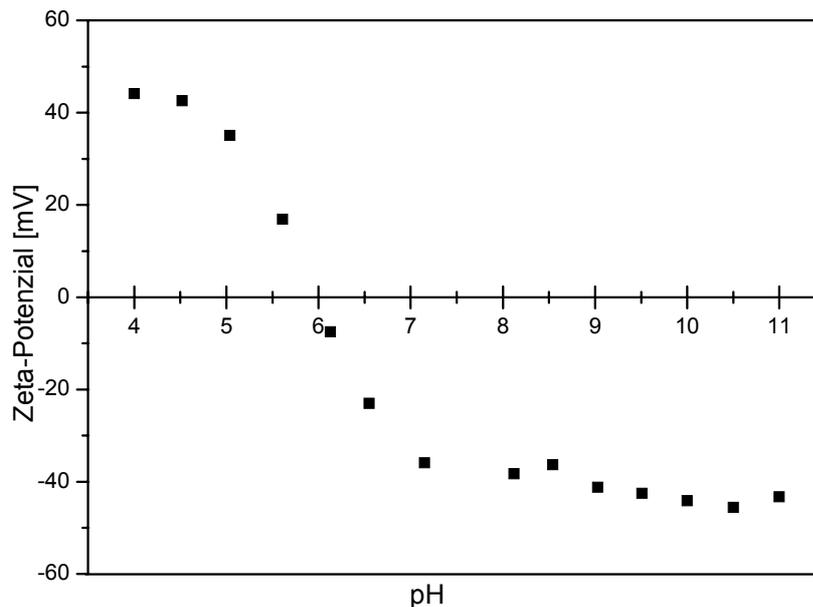
**Bild 55. Photo von 10 Gew.-%iger Probe D (A) und Probe C (C) in Wasser und 10 Gew.-%iger Probe D (B) und Probe C (D) in Toluol, in denen die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Palmitinsäure modifiziert sind.**

Die Ausbeute wurde durch erhaltenes  $\text{TiO}_2$  und dem  $\text{TiO}_2$ -Äquivalent des eingesetzten TPT errechnet. Die Ausbeuten bei der Herstellung unter unterschiedlichen Bedingungen sind in Tabelle 16 aufgelistet, wobei das Chlorid bzw. HCl an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel nicht berücksichtigt worden ist. Eine 100-prozentige Ausbeute wird bei der Herstellung mit 35 Gew.-% TPT bei 200 °C für 35 Min. erreicht.

**Tabelle 16. Die Ausbeuten bei der Herstellung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel unter unterschiedlichen Bedingungen.**

TPT-Konzentration [Gew.-%]	Behandlungszeit		Ausbeute [%]
	Temperatur [°C]	[Min.]	
14	200	60	83
14	225	60	95
30	200	35	90
30	200	60	95
30	225	60	100
35	200	35	100
35	250	45	100
50	200	60	100
60	200	60	100

Die Zeta-Potenzial Messung der wässrigen Dispersion des bei 225 °C für 90 Min. autoklavierten  $\text{TiO}_2$ -Pulvers ergab einen isoelektrischen Punkt von 5,97 (siehe Bild 56). Dieser isoelektrische Punkt zeigt, dass die  $\text{TiO}_2$ -Partikel positiv geladen sind.



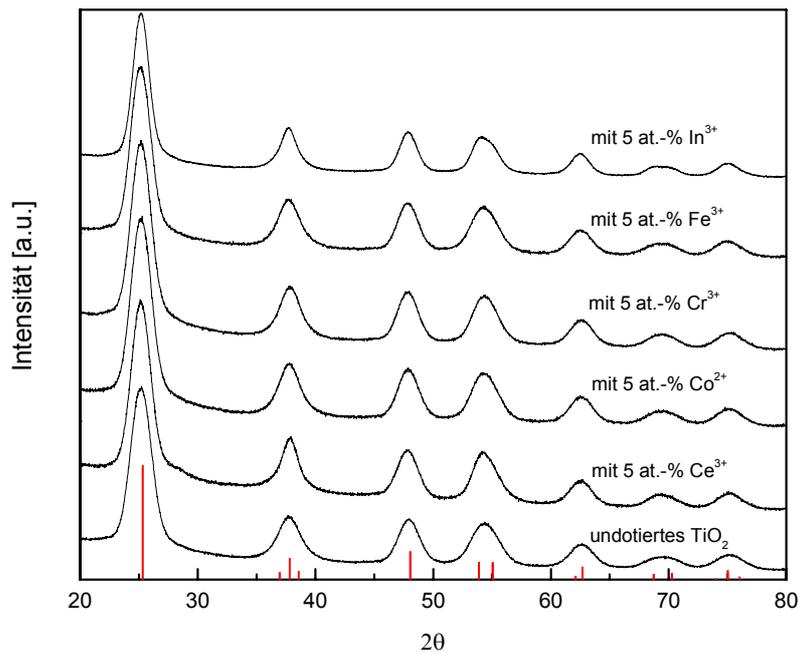
**Bild 56. Zeta-Potenzial des bei 225 °C für 90 Min. autoklavierten TiO<sub>2</sub>-Pulvers; isoelektrischer Punkt = 5,97.**

### **5.3. Charakterisierung der durch Autoklavbehandlung hergestellten dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel**

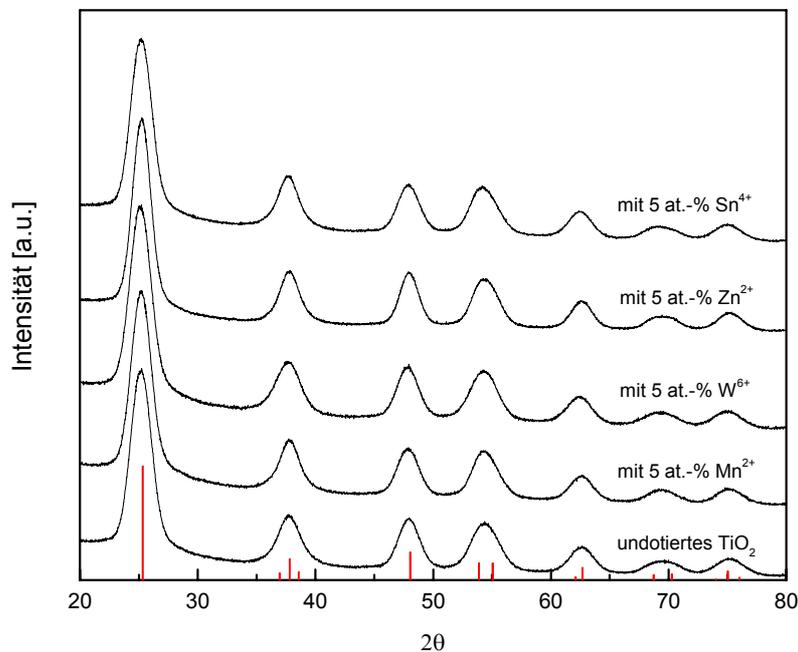
#### **5.3.1. XRD-Untersuchungen der dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel**

Wenn fremde Atome in eine kristalline Struktur eingebaut werden, werden die Netzebenen (Gitterabstände) der kristallinen Partikel durch die fremden Atome je nach Größe der Atome deformiert oder komplett verändert. Diese Verzerrungen der Netzebenen der dotierten Partikel können durch die XRD-Diffraktometrie (siehe Kapitel 4.6.3) erkannt werden.

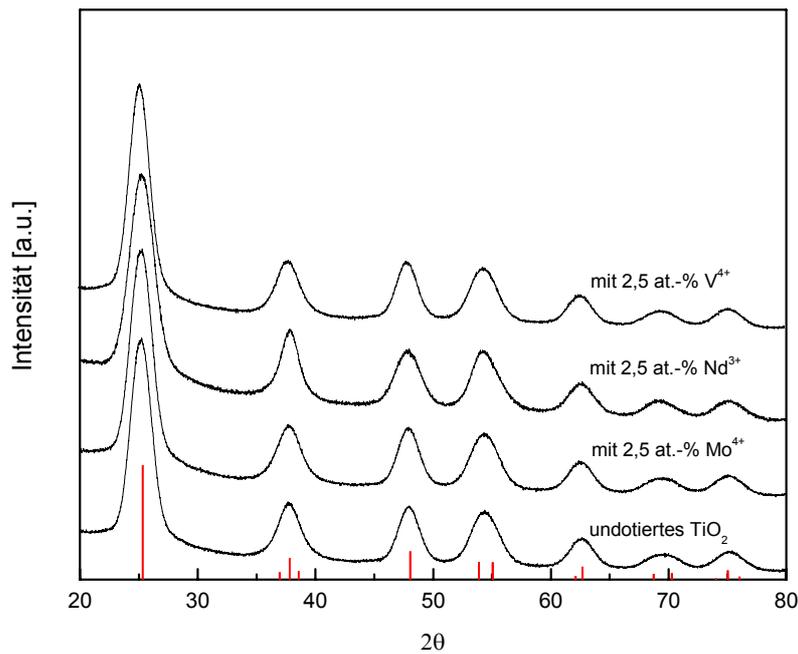
Die XRD-Messungen, die an undotierten und mit 5 at.-% (Atom.-%) Ce<sup>3+</sup>, 5 at.-% Co<sup>2+</sup>, 5 at.-% Cr<sup>3+</sup>, 5 at.-% Fe<sup>3+</sup>, 5 at.-% In<sup>3+</sup>, 5 at.-% Mn<sup>2+</sup>, 5 at.-% W<sup>6+</sup>, 5 at.-% Zn<sup>2+</sup>, 5 at.-% Sn<sup>4+</sup>, 2,5 at.-% Mo<sup>4+</sup>, 2,5 at.-% Nd<sup>3+</sup>, 2,5 at.-% V<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulvern durchgeführt wurden, deuten lediglich auf das Vorliegen von Anatas hin (siehe Bild 58-60).



**Bild 58.** Die XRD-Diffraktogramme der mit 5 at.-%  $\text{Ce}^{3+}$ , 5 at.-%  $\text{Co}^{2+}$ , 5 at.-%  $\text{Cr}^{3+}$ , 5 at.-%  $\text{Fe}^{3+}$ , 5 at.-%  $\text{In}^{3+}$  dotierten und undotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Die roten Linien zeigen die Reflexe von Anatase (JCPDS-Nr. 84-1286).

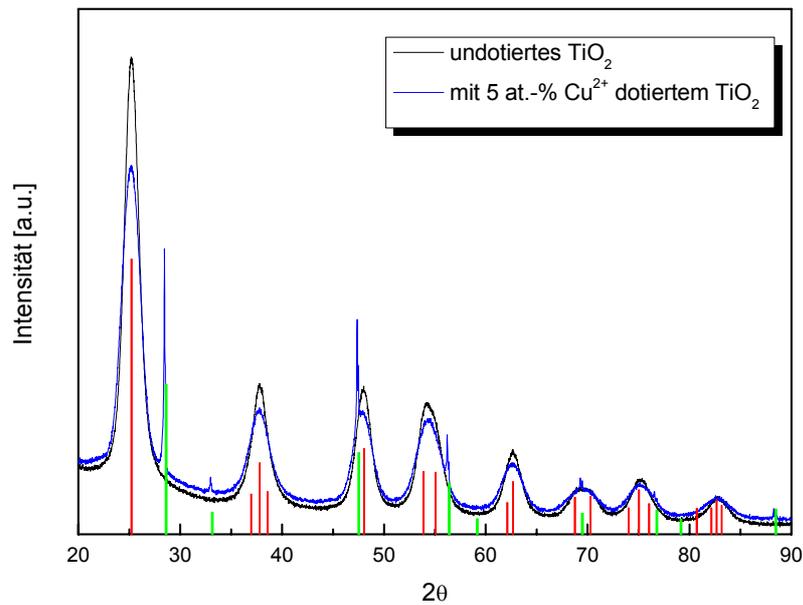


**Bild 59.** Die XRD-Diffraktogramme der 5 at.-%  $\text{Mn}^{2+}$ , 5 at.-%  $\text{W}^{6+}$ , 5 at.-%  $\text{Zn}^{2+}$ , 5 at.-%  $\text{Sn}^{4+}$  dotierten und undotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Die roten Linien zeigen die Reflexe von Anatase (JCPDS-Nr. 84-1286).



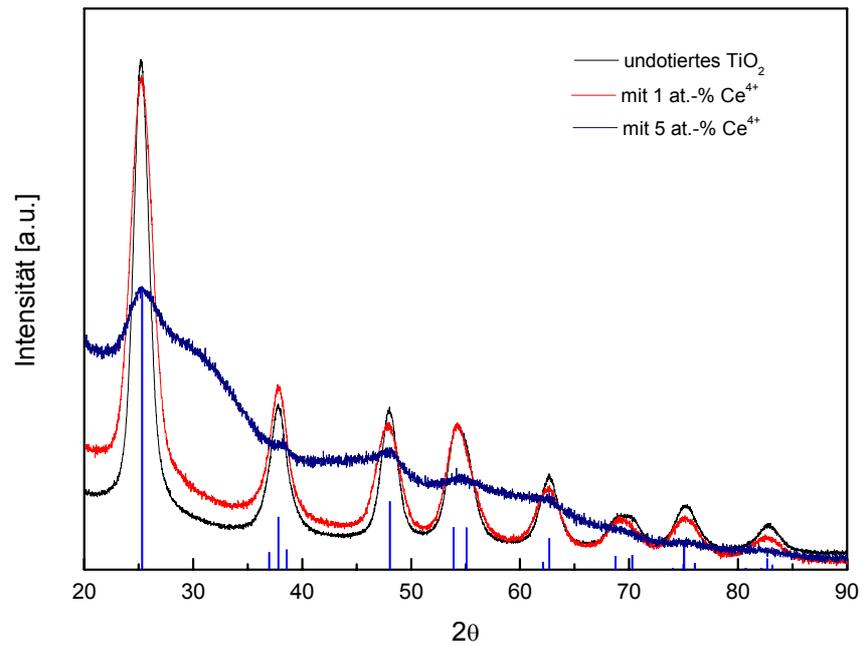
**Bild 60.** Die XRD-Diffraktogramme der 2,5 at.-% Mo<sup>4+</sup>, 2,5 at.-% Nd<sup>3+</sup>, 2,5 at.-% V<sup>4+</sup> dotierten und undotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel. Die roten Linien zeigen die Reflexe von Anatase (JCPDS-Nr. 84-1286).

Bei mit 5 at.-% Cu<sup>2+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln ist neben Anatase eine zweite Kristallphase zu erkennen. Die Recherche in der ICDD PDF2-Datenbank weist darauf hin, dass es sich bei dieser Kristallphase um CuCl (Nantokite, JCPDS-Nr. 77-2383) handelt, das während der Autoklavbehandlung entsteht (siehe Bild 61).



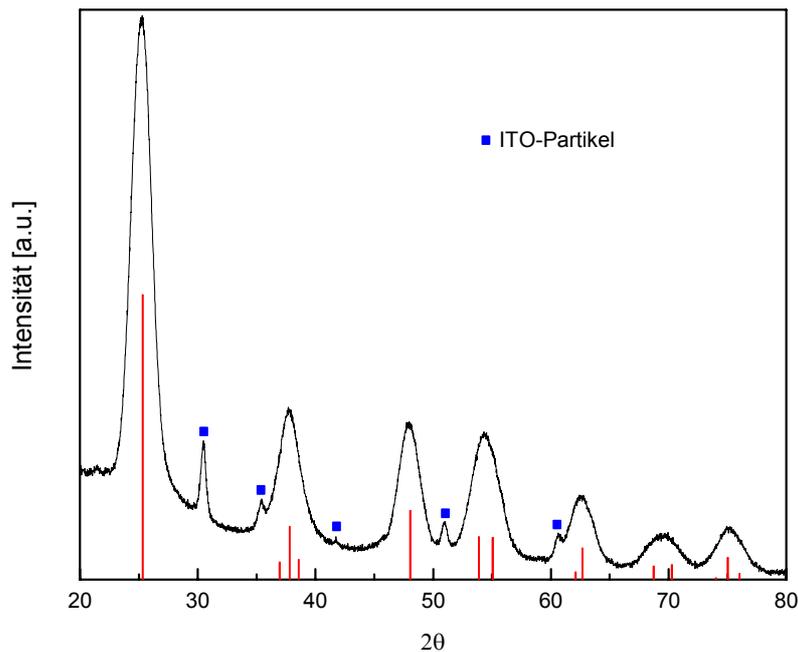
**Bild 61. Die XRD-Diffraktogramme der undotierten und mit 5 at.-%  $\text{Cu}^{2+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Die roten und grünen Linien zeigen die Reflexe von Anatase (JCPDS-Nr. 84-1286) und Nantokite (JCPDS-Nr. 77-2383).**

Bei der Dotierung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit  $\text{Ce}^{4+}$  wurden starke Veränderungen bei den kristallinen Strukturen von Anatase mit zunehmender  $\text{Ce}^{4+}$ -Menge beobachtet. Bei dem XRD-Diffraktogramm der mit 5 at.-%  $\text{Ce}^{4+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel ist die kristalline Struktur von Anatase kaum zu erkennen (siehe Bild 62).



**Bild 62. Die XRD-Diffraktogramme der undotierten und mit 1 at.-% und 5 at.-% Ce<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel. Die blauen Linien zeigen die Reflexe von Anatase (JCPDS-Nr. 84-1286).**

Bei dem XRD-Diffraktogramm von TiO<sub>2</sub>-Pulvern, bei deren Herstellung ITO-Partikel eingesetzt wurden, liegen neben den Reflexen von Anatase zusätzliche Reflexe von ITO-Partikeln (siehe Bild 63). Das deutet darauf hin, dass die sich ITO-Partikel nach der Autoklavbehandlung kaum verändert haben.



**Bild 63. Das XRD-Diffraktogramm der mit 5 Gew.-% ITO-Partikeln eingesetzten TiO<sub>2</sub>-Partikel. Die roten Linien zeigen die Reflexe von Anatas (JCPDS-Nr. 84-1286).**

Die Metallionen, die in die kristalline Struktur des Anatas eingebaut werden, verursachen aufgrund unterschiedlicher Ionenradien des Titanatoms und der dotierten Metallionen (siehe Tabelle 17) Deformationen im Anatas-Gitter. Diese Deformationen führen zu veränderten Gitterkonstanten d.h. Zellparameter  $a$  und  $c$  bzw. Zellvolumen der dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel [283]. Wenn die Metallionen nicht in das TiO<sub>2</sub>-Gitter eingebaut sind, d.h. an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel verbunden sind oder eine separate Phase gebildet haben, werden keine Veränderungen bei den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  vorkommen [79, 80, 86, 284]. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ , die Zellvolumen und die Kristallitgrößen undotierter und dotierter TiO<sub>2</sub>-Partikel nach der Scherrer-Gleichung sind in Tabelle 18 dargestellt. Da im XRD-Diffraktogramm der mit 5 at.-% Ce<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel keine ausgeprägte kristalline Phase vorhanden ist, konnten für diese Probe keine Gitterkonstanten bzw. Zellvolumen errechnet werden.

**Tabelle 17. Die Ionenradien der Metallionen, die bei den Dotierungen verwendet wurden [285].**

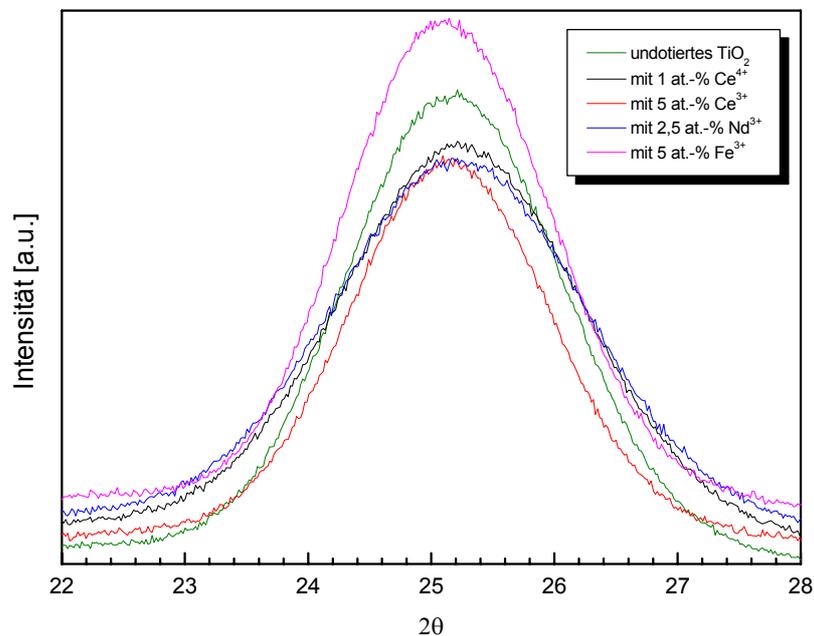
Metallion	Ionenradien <sup>Koordinationszahl</sup> [pm]
Ti <sup>4+</sup>	42 <sup>4</sup> , 61 <sup>6</sup>
Ce <sup>3+</sup>	101 <sup>6</sup> , 114 <sup>6</sup>
Ce <sup>4+</sup>	87 <sup>6</sup> , 97 <sup>8</sup>
Co <sup>2+</sup>	56 <sup>4</sup> , 65 <sup>6</sup> , 90 <sup>8</sup>
Cr <sup>3+</sup>	62 <sup>6</sup>
Fe <sup>3+</sup>	49 <sup>4</sup> , 55 <sup>6</sup> , 78 <sup>8</sup>
In <sup>3+</sup>	62 <sup>4</sup> , 80 <sup>6</sup>
Cu <sup>2+</sup>	57 <sup>4</sup> , 73 <sup>6</sup>
Mn <sup>2+</sup>	66 <sup>4</sup> , 83 <sup>6</sup> , 96 <sup>8</sup>
Mo <sup>4+</sup>	65 <sup>4</sup>
Nd <sup>3+</sup>	98 <sup>6</sup> , 112 <sup>8</sup>
V <sup>4+</sup>	53 <sup>5</sup> , 58 <sup>6</sup> , 72 <sup>8</sup>
W <sup>6+</sup>	42 <sup>4</sup> , 51 <sup>5</sup> , 60 <sup>6</sup>
Zn <sup>2+</sup>	60 <sup>4</sup> , 74 <sup>6</sup> , 90 <sup>8</sup>
Sn <sup>4+</sup>	55 <sup>4</sup> , 69 <sup>6</sup> , 81 <sup>8</sup>

**Tabelle 18. Die Gitterkonstanten a und c, Zellvolumen und Kristallitgrößen undotierter und dotierter TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

Dotiermittel	Dotiermenge	a [Å]	c [Å]	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	Partikelgröße [nm]
-	-	3,7846	9,4978	136,04	11,7
Ce <sup>3+</sup>	5 at.-%	3,7908	9,4766	136,18	11,8
Ce <sup>4+</sup>	1 at.-%	3,7967	9,503	136,99	13,1
Co <sup>2+</sup>	5 at.-%	3,7881	9,4909	136,19	13,5
Cr <sup>3+</sup>	5 at.-%	3,7897	9,4719	136,06	14,8
Fe <sup>3+</sup>	5 at.-%	3,7887	9,5008	136,38	13,3
In <sup>3+</sup>	5 at.-%	3,7885	9,5097	136,49	13,3
ITO	5 Gew.-%	3,7856	9,5030	136,19	16,7
	ITO:	10,129	-	-	22,4
Cu <sup>2+</sup>	5 at.-%	3,7940	9,5131	136,93	12,5
	Nantokite:	5,4254	-	159,70	-
Mn <sup>2+</sup>	5 at.-%	3,7897	9,4850	136,22	15,6
Mo <sup>4+</sup>	2,5 at.-%	3,7882	9,5060	136,42	13,7
Nd <sup>3+</sup>	2,5 at.-%	3,7967	9,5034	136,99	8

V <sup>4+</sup>	2,5 at.-%	3,7845	9,4851	135,85	13,6
W <sup>6+</sup>	5 at.-%	3,7902	9,5128	136,66	12
Zn <sup>2+</sup>	5 at.-%	3,7847	9,4990	136,06	14,5
Sn <sup>4+</sup>	5 at.-%	3,7901	9,5293	136,89	11,5

Da die Gitterkonstanten bzw. Zellvolumen mit ansteigenden Ionenradien stärker verändert werden, verschieben sich die Hauptreflexe der (101)-Netzebenen von Anatas. Als Beispiel wurde der 2 $\theta$ -Bereich von 22° bis zu 28° der XRD-Diffraktogramme von mit 1 at.-% Ce<sup>4+</sup>, 5 at.-% Ce<sup>3+</sup>, 2,5 at.-% Nd<sup>3+</sup>, 5 at.-% Fe<sup>3+</sup> und undotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel vergrößert (siehe Bild 64).



**Bild 64. (101)-Hauptreflexe im XRD-Diffraktogramm der mit 1 at.-% Ce<sup>4+</sup>, 5 at.-% Ce<sup>3+</sup>, 2,5 at.-% Nd<sup>3+</sup>, 5 at.-% Fe<sup>3+</sup> dotierten und undotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

In Bild 64 ist zu erkennen dass die 2 $\theta$ -Werte der (101)-Reflexe von Anatas leicht von einander zu unterscheiden sind. Da die dotierten Metallionen größere Ionenradien als Ti<sup>4+</sup> haben, verursachen sie starke Deformationen im Gitter und damit Verschiebungen der (101)-Reflexe von Anatas im XRD-Diffraktogramm [74, 87, 90, 286-288].

Obwohl der Ionenradius von Ce<sup>3+</sup> (101 pm mit der Koordinationszahl 6) größer als der Ionenradius von Ce<sup>4+</sup> (87 pm mit der Koordinationszahl 6) und Nd<sup>3+</sup> (98 pm mit der Koordinationszahl 6) ist, beeinflusst der Einbau Ce<sup>4+</sup> die kristalline Struktur der gebildeten TiO<sub>2</sub>-Partikel mehr als Ce<sup>3+</sup> und Nd<sup>3+</sup>. So verhindert Ce<sup>4+</sup> die Bildung der kristallinen Struktur

schon bei niedrigen Dotierverhältnissen. Bei Dotierungen mit  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  fallen die Veränderungen bei den Gitterkonstanten a und c bzw. dem Zellvolumen unterschiedlich aus. Während bei der Dotierung mit  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen die Gitterkonstante c abnimmt, nimmt die Gitterkonstante a zu. Bei der Dotierung mit  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen nehmen beide Gitterkonstanten a und c zu. Das führt dazu, dass die Verschiebungen der (101)-Reflexe von Anatas in unterschiedliche Richtungen laufen. Die Gitterkonstanten a und c verändern sich deutlicher bei  $\text{Ce}^{4+}$  als bei  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$ . Veränderungen der Gitterkonstanten der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die mit einer Dotierung von 2,5 at.-%  $\text{Nd}^{3+}$  bzw. mit 5 at.-%  $\text{Ce}^{3+}$  erzielt werden, kommen schon bei lediglich mit 1 at.-%  $\text{Ce}^{4+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln vor. Die Berechnung des XRD-Diffraktogrammes der mit 2,5 at.-%  $\text{Nd}^{3+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel deutet darauf hin, dass durch die Dotierung mit  $\text{Nd}^{3+}$  kleinere  $\text{TiO}_2$ -Partikel gebildet werden. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass der Einbau der Metallionen mit großem Ionenradius in Kristallite schwieriger als mit kleinem Ionenradius ist [80, 289-291] und die Dotierung mit Metallalkoholaten erfolgt effektiver als mit Metallsalzen. Es sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um diese Vermutungen zu bestätigen.

Trotz des kleineren Ionenradius von  $\text{Fe}^{3+}$  im Vergleich zu  $\text{Ti}^{4+}$ , sind die Gitterkonstanten a und c bzw. des Zellvolumen der mit 5 at.-%  $\text{Fe}^{3+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel größer, als die der undotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Diese kristalline Struktur kommt vor, wenn die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in kristalliner Struktur mit achtföhriger Koordinationszahl eingebaut sind. Solche kristalline Strukturen werden normalerweise durch Kalzination bei höherer Temperatur erhalten. Es wurde festgestellt, dass solche Strukturen auch ohne Kalzination durch Autoklavbehandlung hergestellt werden können [292].

Die Ionenradien von  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  und  $\text{V}^{4+}$  unterscheiden sich sehr wenig von  $\text{Ti}^{4+}$ . Deshalb wurden leichte Veränderungen bei den Zellparametern a und c bzw. dem Zellvolumen errechnet [85, 93, 94, 97, 108, 283, 293-296]. Die XRD-Untersuchung zeigt, dass keine deutliche Dotierungen bei  $\text{TiO}_2$ -Pulvern, die zusammen mit ITO-Partikeln bei der Autoklavbehandlung eingesetzt wurden, stattgefunden haben.

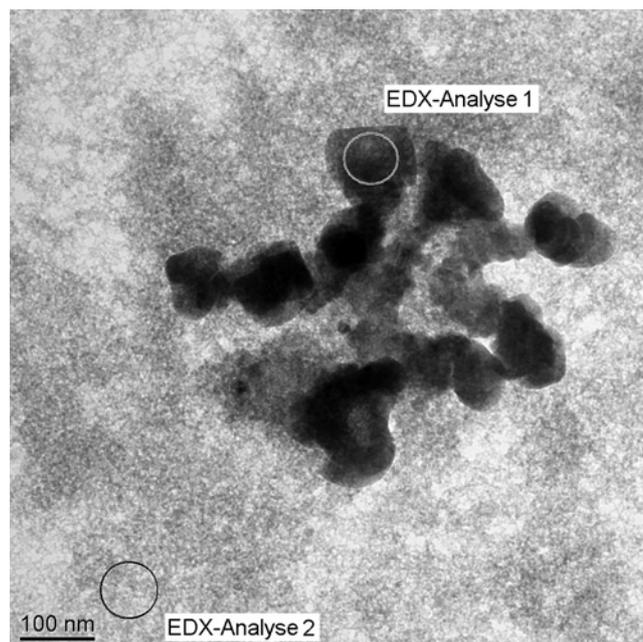
Wenn die Ionenradien für die Koordinationszahl 6 der  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{W}^{6+}$  in Betracht gezogen werden, sollten die theoretisch erwarteten Zellvolumen entweder kleiner (für mit 5 at.-%  $\text{W}^{6+}$  dotiertem  $\text{TiO}_2$ ) oder grösser (für mit 5 at.-%  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  dotiertem  $\text{TiO}_2$ ) als die durch XRD errechneten Zellvolumen sein [81, 107, 110]. Diese Unterschiede zwischen erwarteten und durch XRD errechneten Zellvolumen der dotierten und undotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel können nicht nur mit Informationen, die aus den XRD-Diffraktogrammen ermittelt werden können, interpretiert werden.

### 5.3.2. TEM- und EDX-Untersuchungen der dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel

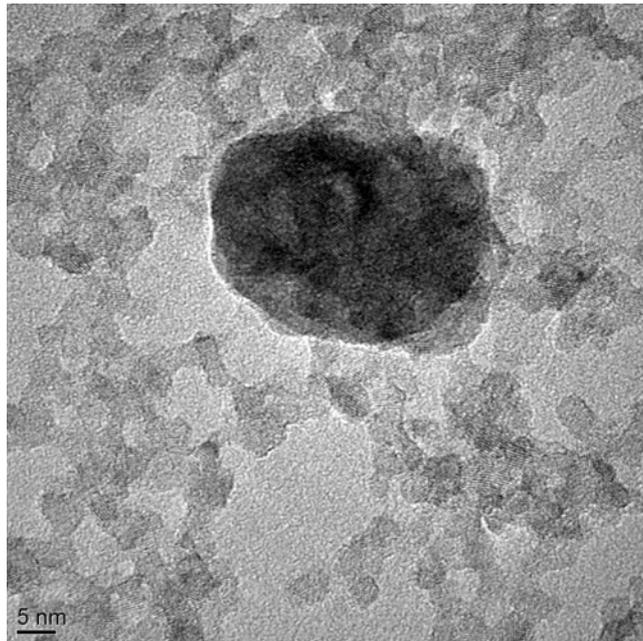
Die XRD-Untersuchungen (siehe Kapitel 5.3.1) der dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel haben ergeben, dass die verwendeten Metallionen teilweise bei den Dotierungen separate Kristallphasen gebildet haben. Außerdem sind die Erkenntnisse, die von der XRD-Diffraktometrie erhalten wurden, global, nicht lokal. Lokale Strukturinformationen dotierter TiO<sub>2</sub>-Partikel wie beispielsweise Partikelmorphologie und -größe können durch TEM- und EDX-Verfahren erlangt werden.

Es wurden TEM- und EDX-Untersuchungen an mit 5 at.-% Cu<sup>2+</sup>, 5 Gew.-% ITO-Partikeln, 5 at.-% Sn<sup>4+</sup> und 5 at.-% Ce<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln durchgeführt.

Im TEM-Bild der mit 5 at.-% Cu<sup>2+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel (siehe Bild 65 und 66) ist die Existenz großer Partikel, deren Partikelgrößen im Bereich zwischen 40 und 150 nm mit dem häufigsten Wert von 100 nm liegen, zu erkennen. Kleinere kristalline Partikel mit Partikelgrößen von 4 nm bis zu 7 nm mit dem Mittelwert bei 5 nm wurden ebenfalls beobachtet.

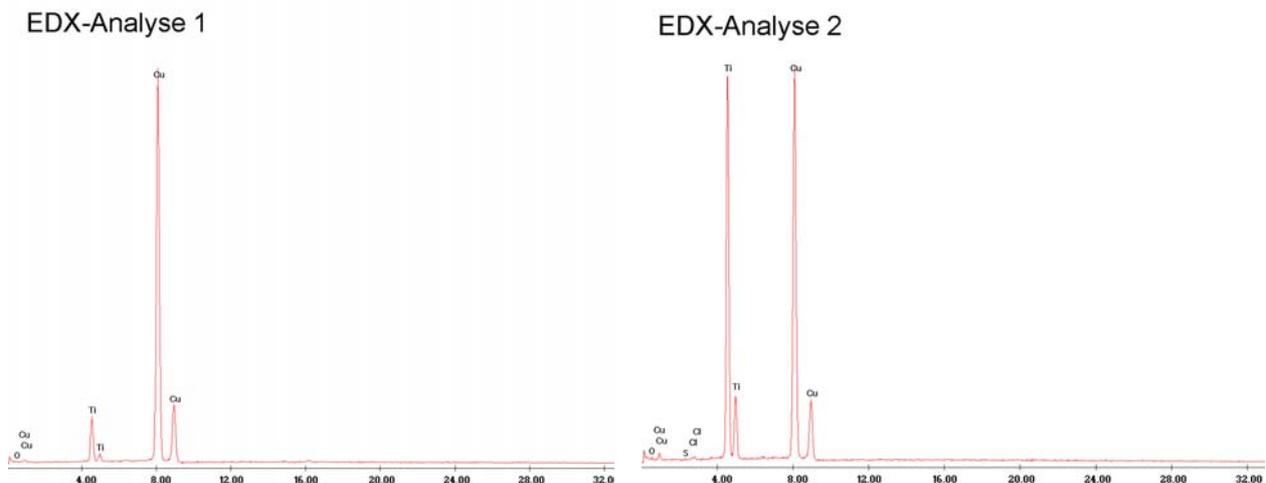


**Bild 65. TEM-Übersichtsbild der mit 5 at.-% Cu<sup>2+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel (E<sub>0</sub>=200 keV).**



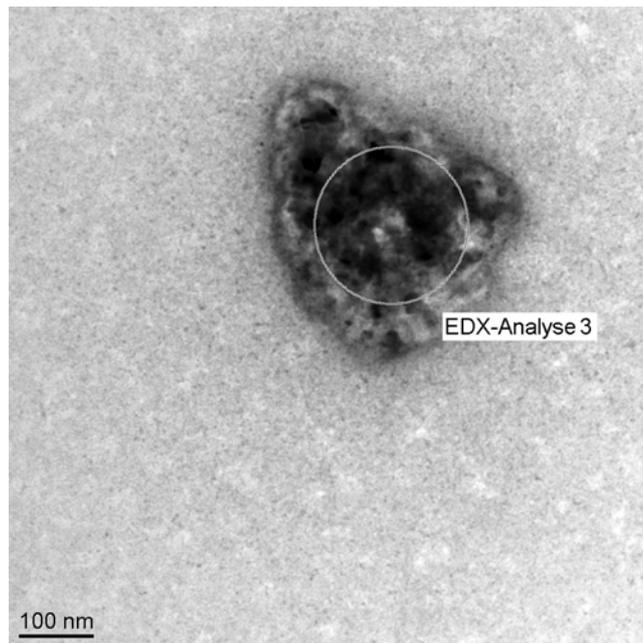
**Bild 66. Hochauflösendes TEM-Bild der mit 5 at.-%  $\text{Cu}^{2+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel ( $E_0=200$  keV).**

Sowohl von den großen Partikeln (*EDX-Analyse 1* in Bild 65) und von den kleinen Partikel (*EDX-Analyse 2* in Bild 65) wurden EDX Analysen durchgeführt (siehe Bild 67). Die *EDX-Analyse 1* weist auf eine höhere Kupferkonzentration als die *EDX-Analyse 2* hin. Für die TEM-Präparation sind die Dispersionen der Proben auf Kupfer-Netzobjektträger übertragen worden. Daher wird Kupfer in den EDX-Analysen detektiert. Jedoch ist die Kupfermenge in der *EDX-Analyse 1* gegenüber der Titanmenge viel höher. In der *EDX-Analyse 2* ist ein umgekehrtes Resultat zu beobachten. Das beweist, dass der größte Anteil der großen Partikel aus Kupfer besteht. Dies bestätigt, dass die Reflexe, die in Bild 61 zu sehen sind, durch  $\text{CuCl}$ -Kristalle (Nantokite) hervorgerufen worden sein könnten.

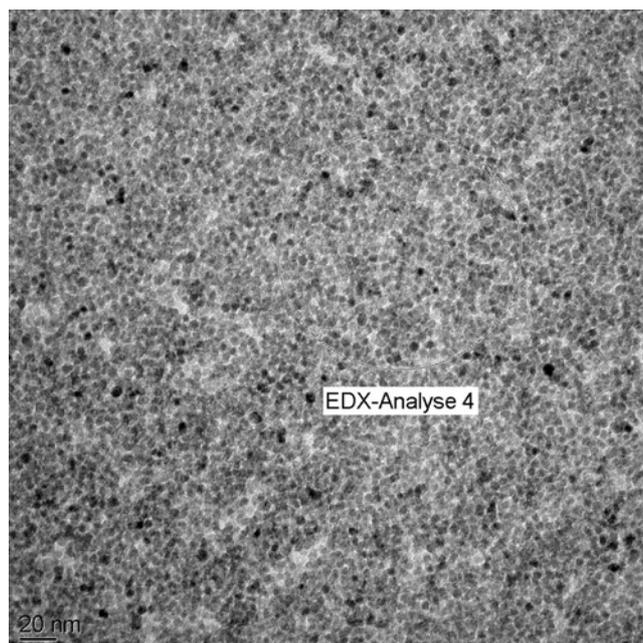


**Bild 67. Die EDX-Spektren von den Stellen der EDX-Analyse 1 und 2 in Bild 65.**

Die ITO-Partikel, die bei Autoklavbehandlungen mit TPT zusammen eingesetzt wurden, sind im TEM-Bild (siehe Bild 68) deutlich zu erkennen. Die Partikelgrößen der ITO-Partikel (siehe Anhang 2 der TEM-Bilder von ITO-Partikel) haben sich mit 20 nm kaum verändert. Außerdem waren die ITO-Partikel im  $\text{TiO}_2$ -Pulver nach deren Autoklavbehandlung nicht homogen verteilt.



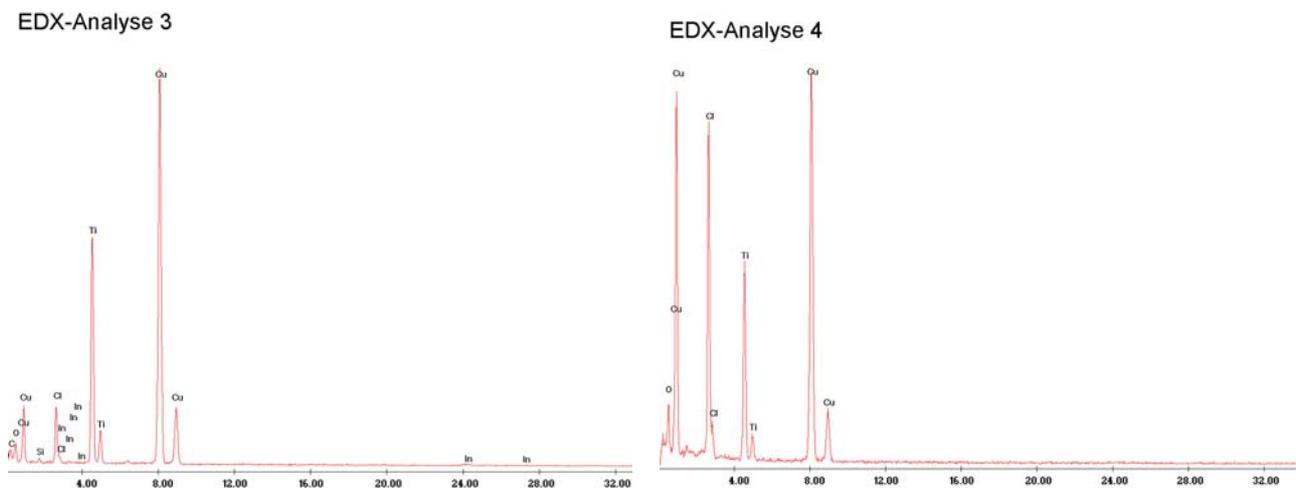
**Bild 68. TEM-Übersichtsbild der mit 5 Gew.-% ITO dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel ( $E_0=200$  keV).**



**Bild 69. TEM-Bild der mit 5 Gew.-% ITO dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel ( $E_0=200$  keV).**

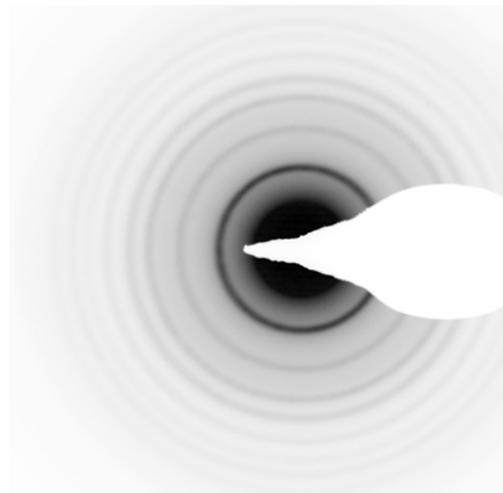
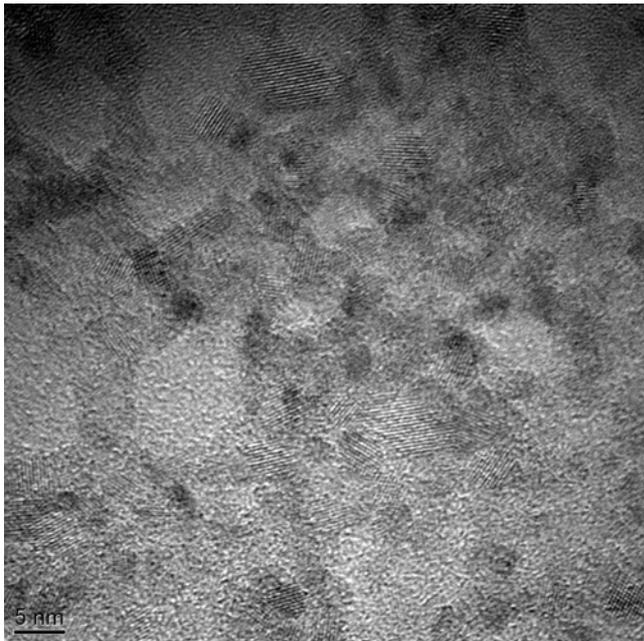
Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel haben eine kristalline Anatas und Partikelgrößen von 4 nm bis 7 nm mit dem Mittelwert bei 5 nm (siehe Bild 69).

Als die EDX-Analyse von der Stelle *EDX-Analyse 3* in Bild 68 durchgeführt wurde, wurde festgestellt, dass an dieser Stelle Indium vorhanden ist. Da die Menge von Zinn in den ITO-Partikeln zu niedrig ist [262], konnten in der EDX-Analyse kein Zinn detektiert werden. Außerdem wurde kein Indium bei der EDX-Analyse, die von der Stelle *EDX-Analyse 4* in Bild 69 durchgeführt wurde, detektiert (siehe Bild 70). Die Chloride stammen aus der Salzsäure, die an den Oberflächen der  $\text{TiO}_2$ -Partikel adsorbiert ist.



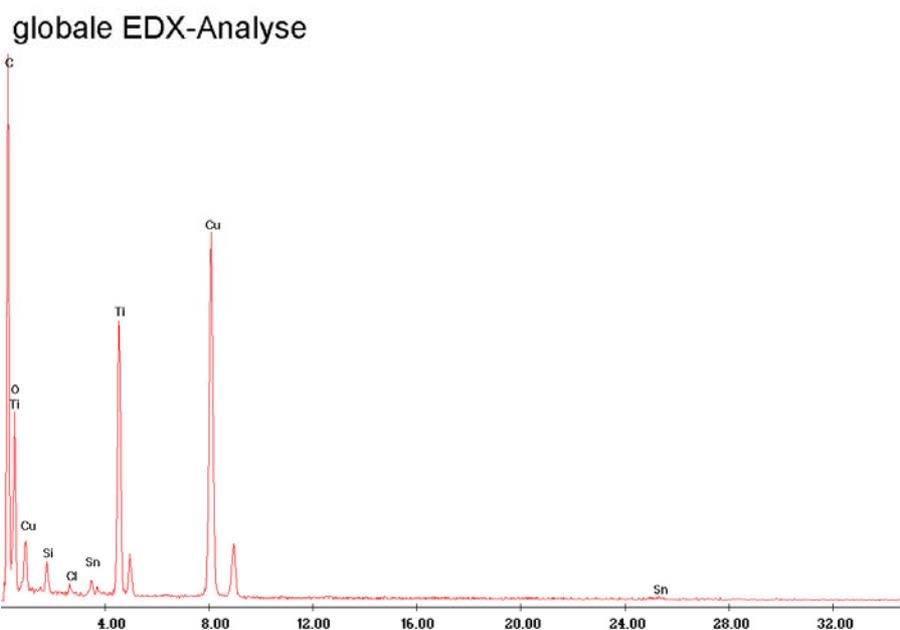
**Bild 70. Die EDX-Spektren von den Stellen der EDX-Analyse 3 und 4 in Bild 68 und 69.**

Im TEM-Bild (siehe Bild 71.A) von 5 at.-%  $\text{Sn}^{4+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ist kein separates Partikel (z.B.  $\text{SnO}_2$ -Partikel) neben Anatas zu erkennen. Im Elektronenbeugungsdiagramm (siehe Bild 71.B) sind nur reguläre Reflexe von Anatas sichtbar. Die Partikelgrößen liegen bei 3 bis 5 nm mit einem Mittelwert von 4 nm.



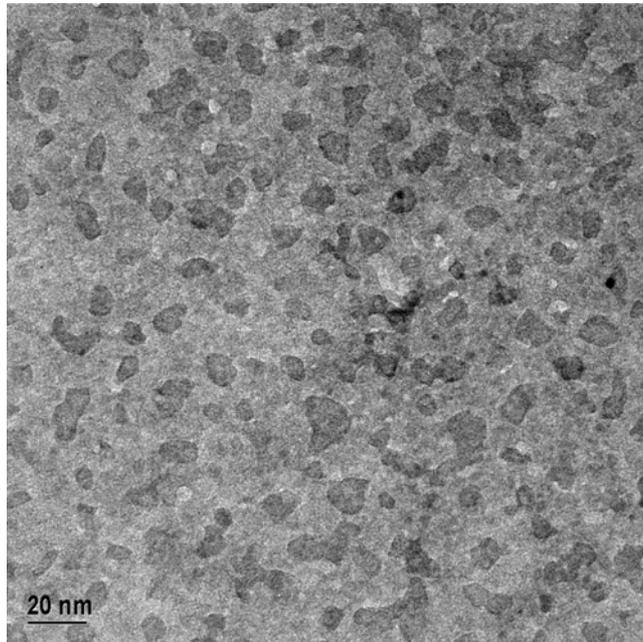
**Bild 71. A (links): Hochauflösendes TEM-Bild; B (rechts): Elektronenbeugungsdiagrammnegativ der mit 5 at.-% Sn<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel (E<sub>0</sub>=200 keV).**

Bei der globalen EDX-Analyse von mit 5 at.-% Sn<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln konnte neben Titan auch Zinn detektiert werden (siehe Bild 72). Zur qualitativen Analyse wurden die Peaks der TiK-Linie bei 4,5 keV und der SnK-Linie bei 25,2 keV nach dem „Thin Film Appx Theoretical KAB Model Zaluzec“ ausgewertet. Die Atomverhältnisse von Titan und Zinn liegen demnach bei 96,2% und 3,8%.



**Bild 72. Globale EDX-Analyse der mit 5 at.-% Sn<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

Mit 5 at.-%  $\text{Ce}^{4+}$  dotierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel haben Partikelgrößen von 4 nm bis 15 nm mit einem Mittelwert von 9 nm (siehe Bild 73).

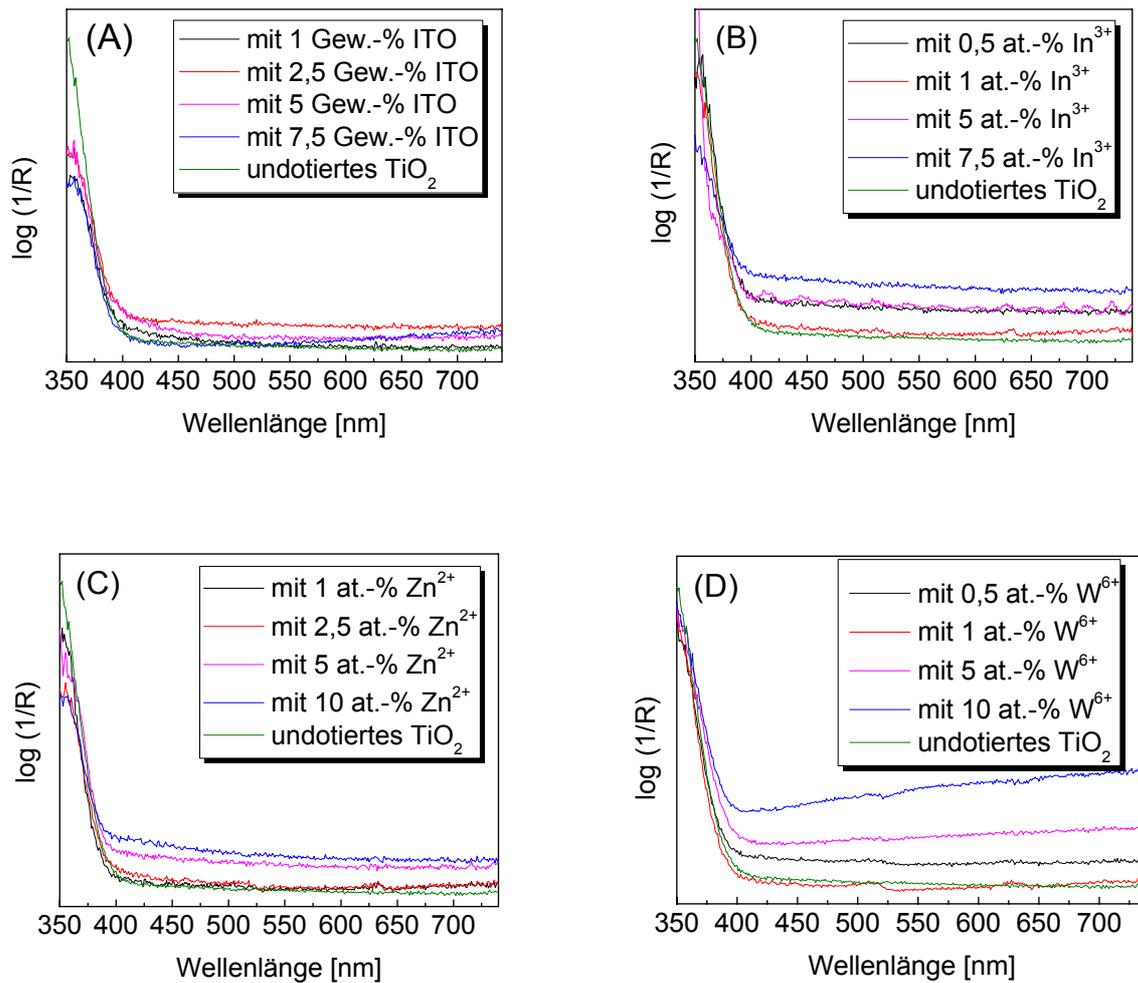


**Bild 73. Hochauflösendes TEM-Bild der mit 5 at.-%  $\text{Ce}^{4+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel.**

### **5.3.3. UV-Vis Spektren der dotierten $\text{TiO}_2$ -Partikel**

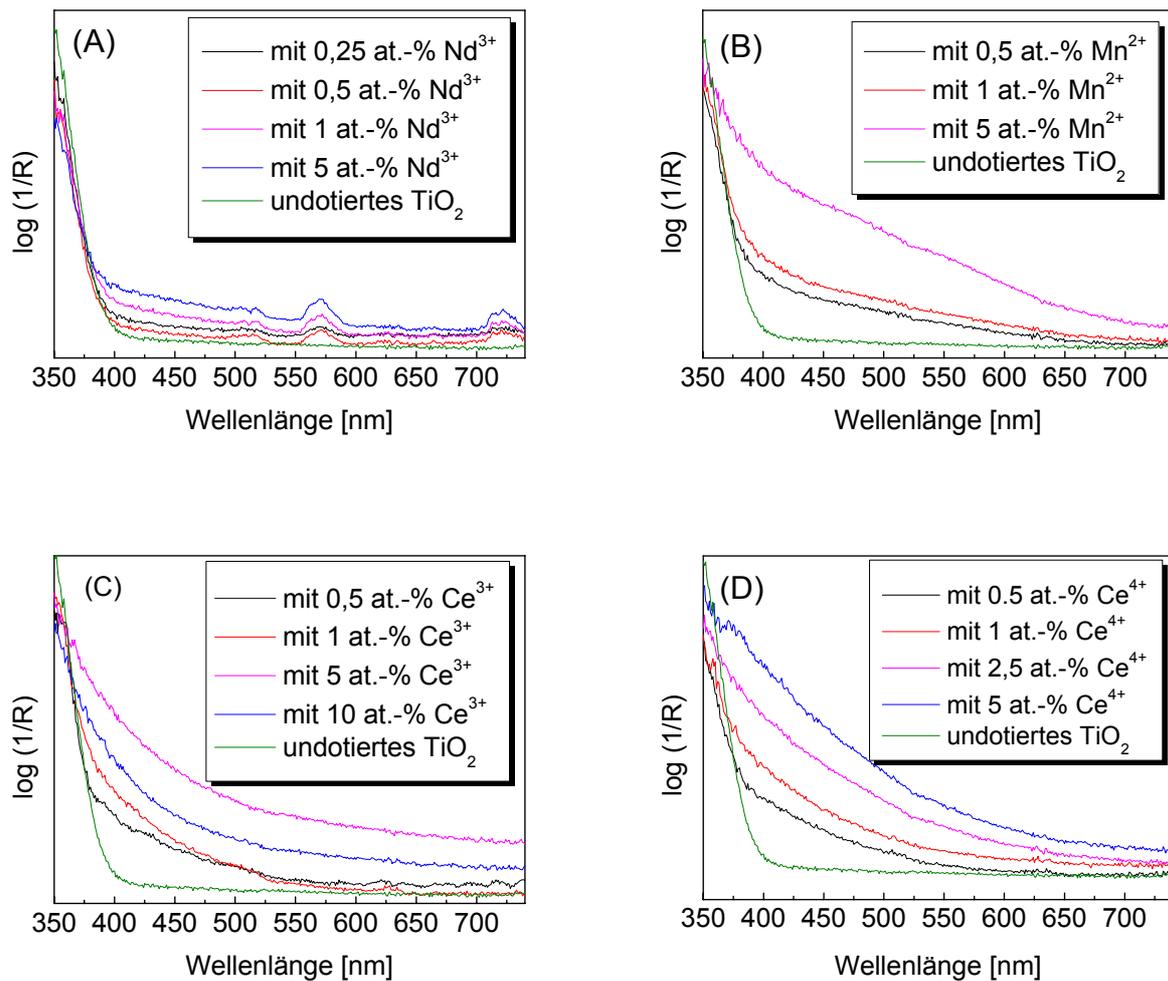
Die Bandlücke von  $\text{TiO}_2$ -Halbleitern kann durch die Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit Metallionen verringert werden. Dadurch wird die Absorptionskante des  $\text{TiO}_2$  verschoben. Diese Verschiebung der Absorptionskante kann im UV-Vis-Spektrum des dotierten  $\text{TiO}_2$  beobachtet werden. Daher wurden die UV-Vis-Spektren von allen dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulvern aufgenommen und mit dem UV-Vis-Spektrum von undotiertem  $\text{TiO}_2$  verglichen.

Die Dotierungen des  $\text{TiO}_2$  mit ITO-Partikeln,  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  [297] ermöglichen keine Verschiebung der Absorptionskante des  $\text{TiO}_2$  ins Tageslicht (siehe Bild 74A-74C). Diese Verschiebungen finden nur bei Dotierung mit höheren  $\text{W}^{6+}$ - [84, 298] (siehe Bild 74D) und  $\text{Nd}^{3+}$ -Mengen (siehe Bild 75A) deutlich statt.



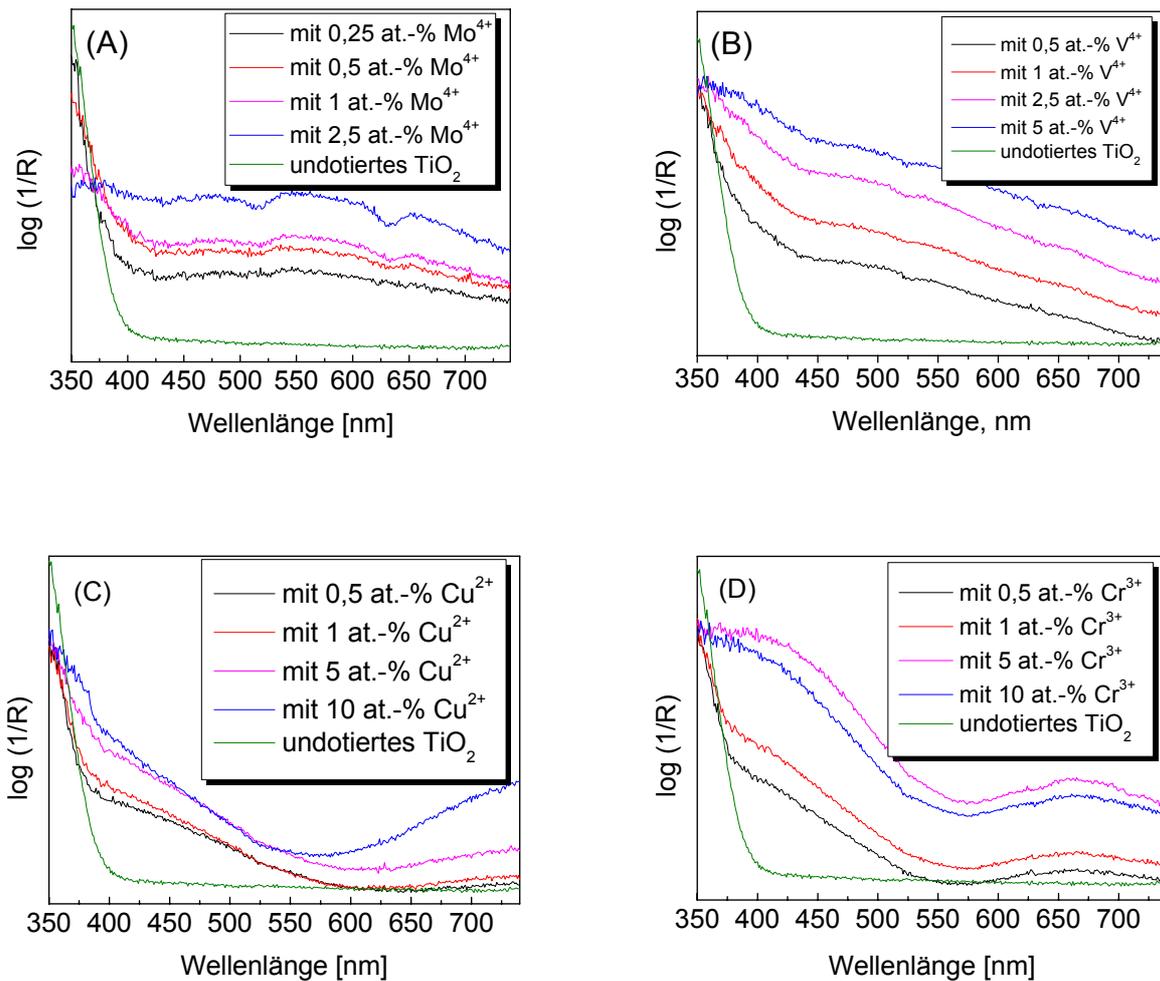
**Bild 74. UV-Vis Spektren der mit (A). ITO (B). In<sup>3+</sup> (C). Zn<sup>2+</sup> (D). W<sup>6+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

In UV-Vis Spektren von mit Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> und Ce<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel (siehe Bild 75B-75D) ist zu sehen, dass sich die Absorptionskante regelmäßig mit steigendem Dotiermengen verschiebt [80, 290, 299].



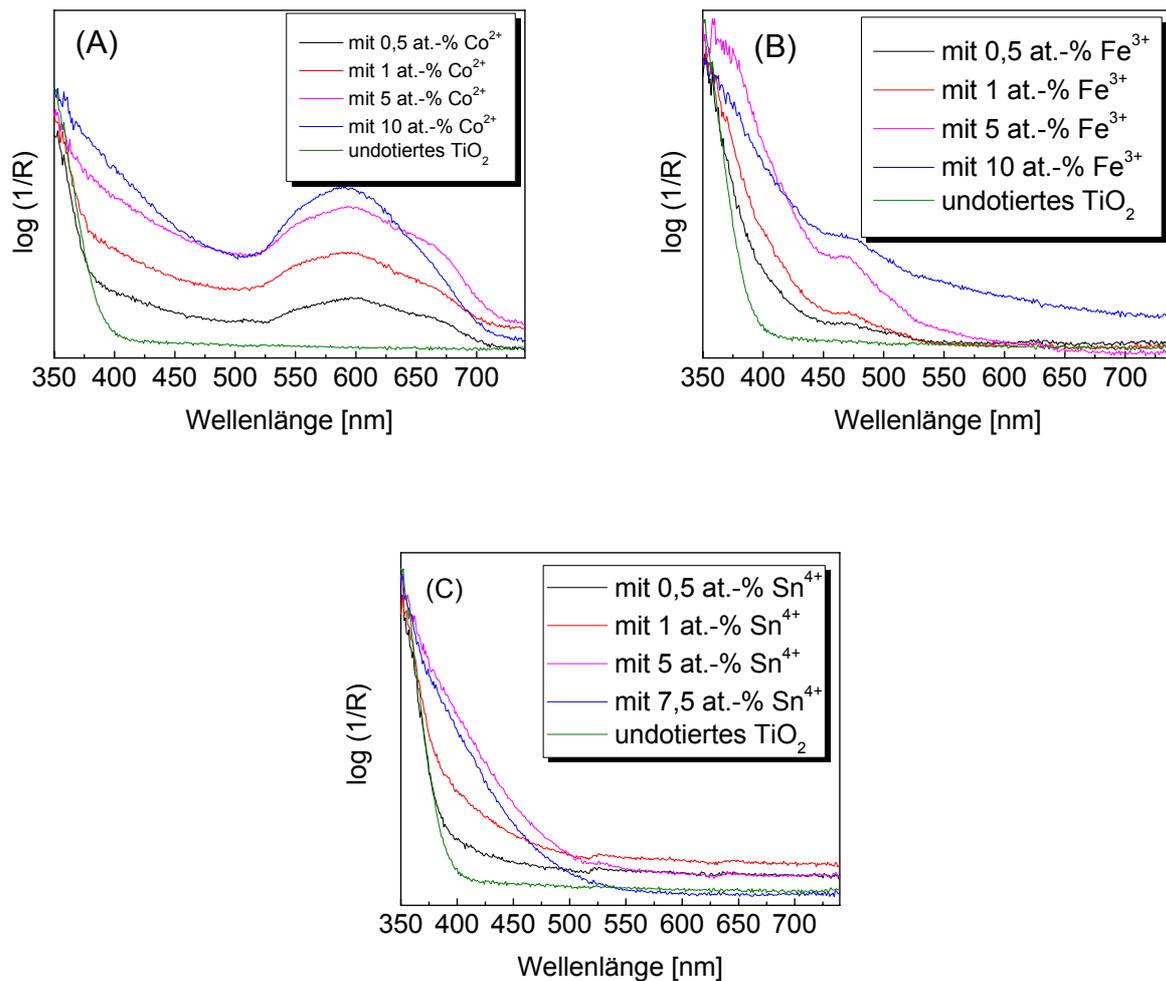
**Bild 75. UV-Vis Spektren der mit (A).  $\text{Nd}^{3+}$  (B).  $\text{Mn}^{2+}$  (C).  $\text{Ce}^{3+}$  (D).  $\text{Ce}^{4+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel.**

Bei Dotierungen mit  $\text{Mo}^{4+}$  [84, 85, 94],  $\text{V}^{4+}$  [97, 294, 300],  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  [293, 297] erfolgen die Verschiebungen der Absorptionskante ab niedrigen Dotiermittelmengen deutlicher (siehe Bild 76).



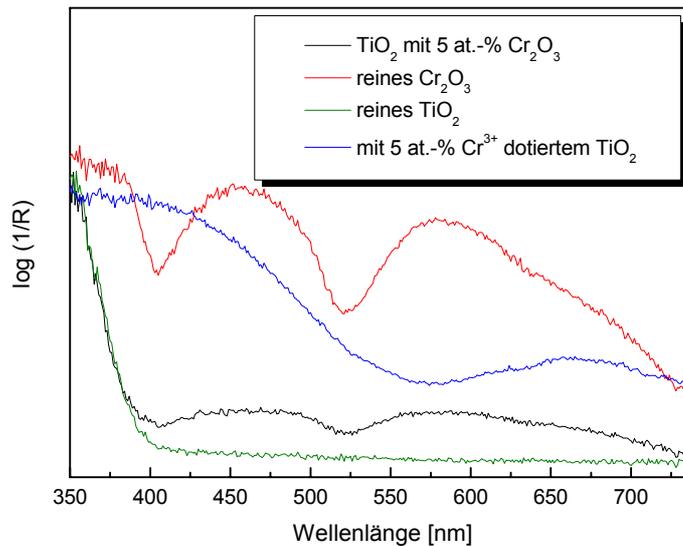
**Bild 76. UV-Vis Spektren der mit (A). Mo<sup>4+</sup> (B). V<sup>4+</sup> (C). Cu<sup>2+</sup> (D). Cr<sup>3+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

Bei mit Co<sup>2+</sup> [108, 297, 301], Fe<sup>3+</sup> [288, 302] und Sn<sup>4+</sup> [106] dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln wird ein langsamer Anstieg der Verschiebungen der Absorptionskante mit erhöhten Mengen der Dotiermittel beobachtet (siehe Bild 77).



**Bild 77. UV-Vis Spektren mit (A).  $\text{Co}^{2+}$  (B).  $\text{Fe}^{3+}$  (C).  $\text{Sn}^{4+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel.**

Bei UV-Vis Spektren der mit  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel sind außer der Verschiebung der Absorptionskante auch Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich der dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu sehen. Um zu überprüfen, ob diese Absorptionsbanden möglicherweise die Resultate der gebildeten separaten Metalloxide sein können, wurde ein Gemisch mit 5 at.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Anteil aus reinem  $\text{TiO}_2$  und reinem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zubereitet und das UV-Vis-Spektrum des Gemisches aufgenommen. Dieses UV-Vis-Spektrum wurde wiederum mit dem Spektrum des mit 5 at.-% dotierten  $\text{TiO}_2$  verglichen (siehe Bild 78). In Bild 78 ist deutlich zu erkennen, dass diese Absorptionsbanden und die Verschiebungen der Absorptionskante um 400 nm bis 450 nm die Resultate der Dotierungen sind.



**Bild 78. UV-Vis Spektren der Gemische aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und mit 5 at.-%  $\text{Cr}^{3+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln.**

Zwischen den eingebauten Metallionen und  $\text{TiO}_2$  finden Elektronentransfere vom VB der Metallionen ins LB des  $\text{TiO}_2$  („charge-transfer transition“) statt, oder es wird ein neues VB zwischen dem VB und LB des  $\text{TiO}_2$  erzeugt. Somit wird die Bandlücke des  $\text{TiO}_2$  verkleinert und das Licht mit größerer Wellenlänge ist ausreichend, um das  $\text{TiO}_2$ -Partikel anzuregen. Daher verschiebt sich die Absorptionskante des  $\text{TiO}_2$  bei dotierten Partikeln ins Tageslicht [115, 145, 288, 294].

### 5.3.4. ICP-Analyse

Bei den Dotierungen durch Autoklavbehandlung wurden die Bodensätze, die sich auf den Boden des Tefloneinsatzes abgesetzt hatten, verwertet und die restlichen flüssigen Teile entsorgt. Es ist jedoch möglich, dass ein Teil des verwendeten TPT und/oder der Metallverbindungen nicht komplett ausgefallen ist. Um dies überprüfen, wurden ICP-Analysen von ausgewählten Proben durchgeführt.

**Tabelle 19. Ergebnisse der ICP-Analysen ausgewählter dotierter  $\text{TiO}_2$ -Pulver.**

Dotiermittel	eingesetztes Verhältnis		gemessenes Verhältnis	
		[at.-%]		[at.-%]
Cer (IV)-Methoxyethoxid		0,5		0,43
Cer (IV)-Methoxyethoxid		1		0,95
Cer (IV)-Methoxyethoxid		2,5		2,31

Cer (IV)-Methoxyethoxid	5	4,9
Eisen (III)-Nitrat	0,5	0,47
Eisen (III)-Nitrat	1	1,17
Eisen (III)-Nitrat	5	5,6
Eisen (III)-Nitrat	10	10,1
Zink-Acetylacetonat	1	0,44
Zink-Acetylacetonat	2,5	1,34
Zink-Acetylacetonat	5	1,88
Zink-Acetylacetonat	10	6,42
Zinn (IV)-Chlorid	0,5	0,86
Zinn (IV)-Chlorid	1,25	1,56
Zinn (IV)-Chlorid	5	5,14
Zinn (IV)-Chlorid	7,5	7,1
Vanadyl-Acetylacetonat	0,5	0,75
Vanadyl-Acetylacetonat	1	1,64
Vanadyl-Acetylacetonat	2,5	3,17
Vanadyl-Acetylacetonat	5	5,56

Die Ergebnisse der an Stichproben durchgeführten ICP-Analysen sind in Tabelle 19 zu finden. Die Unterschiede zwischen eingesetzten und durch Emissionsanalysen vermessenen Dotiermittelverhältnissen von mit Cer (IV)-Methoxyethoxid, Eisen (III)-Nitrat und Zinn (IV)-Chlorid dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulvern liegen innerhalb der Grenzen der analytischen Fehlerquote. Die gemessenen Vanadiumverhältnisse sind höher als die eingesetzten Verhältnisse, besonders bei niedrigen Anteilen. Der Grund dafür wurde nicht untersucht. Die eingesetzten und vermessenen Zinkverhältnisse sind sehr unterschiedlich. Nahezu die Hälfte der Zinkmenge wurden nicht in Anatas eingebaut oder an TiO<sub>2</sub> gebunden. Der Grund liegt wahrscheinlich in der höheren Elektronegativität von Zink und dem sterischen Effekt von Acetylacetonat an Zinkverbindungen.

### 5.3.5. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse

Die TiO<sub>2</sub>-Partikel entstehen durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (siehe Kapitel 5.1.4). Diese Reaktionen, besonders Kondensationsreaktionen, können von den eingesetzten Dotierionen während der Autoklavbehandlung stark beeinflusst werden. Die

Dotierionen können zusätzlich während der möglicherweise Behandlung stattfindende Nebenreaktionen (siehe Kapitel 5.2) katalysieren. Dadurch ist es möglich, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile der dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel je nach den eingesetzten Metallionen variieren. Aus diesem Grund wurden Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analysen von allen Proben durchgeführt.

Die Ergebnisse der mit dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulver durchgeführten Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analysen sind in Tabelle 20 dargestellt.

**Tabelle 20. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile dotierter TiO<sub>2</sub>-Pulver.**

Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile (Gew.-%) bei unterschiedlichen Dotierverhältnissen							
Dotierionen	0,25 at.-%	0,5 at.-%	1 at.-%	2,5 at.-%	5 at.-%	7,5 at.-%	10 at.-%
Ce <sup>3+</sup>	-	8,59	9,12	-	9,01	8,97	-
		2,09	2,14		2,14	2,12	
Ce <sup>4+</sup>	-	9,66	9,48	12,94	17,11	-	-
		2,25	2,13	2,84	3,6		
Co <sup>2+</sup>	-	7,22	6,80	-	7,65	-	4,92
		2,05	1,96		1,88		1,59
Cr <sup>3+</sup>	-	6,48	7,45	-	7,18	-	9,06
		1,86	2,04		2,04		2,27
Fe <sup>3+</sup>	-	8,57	7,55	-	7,11	-	9,65
		2,33	2,13		1,95		2,28
In <sup>3+</sup>	-	7,94	7,77	-	6,15	7,12	-
		2,12	2,04		1,65	1,93	
ITO*	-	-	7,93	8,94	7,08	7,5	-
			2,01	2,3	1,86	1,89	
Cu <sup>2+</sup>	-	7,29	6,75	-	7,41	-	6,93
		2,04	1,96		2,01		1,96
Mn <sup>2+</sup>	-	7,49	8,27	-	8,94	-	-
		1,98	2,19		2,24		
Mo <sup>4+</sup>	8,17	8,36	8,61	8,03	-	-	-
	2,02	2,09	2,11	1,96			
Nd <sup>3+</sup>	-	7,89	7,67	9,22	11,83	-	-
		2,02	2,01	2,27	2,63		
V <sup>4+</sup>	-	8,67	8,4	8,58	8,56	-	-
		2,19	2,06	2,09	2,01		

W <sup>6+</sup>	-	7,12	6,60	-	9,05	-	7,18
		2,02	1,95		2,18		1,91
Zn <sup>2+</sup>	-	-	9,26	7,17	7,92	-	8,59
			2,34	1,81	1,99		2,07
Sn <sup>4+</sup>	-	8,59	8,84**	-	6,85	6,63	-
		2,14	2,1**		1,95	1,76	

\*für Dotiermittel sind die Verhältnisse in Gew.-%

\*\* Diese Werte sind für 1,25 at.-% dotiertes Sn<sup>4+</sup>

Das undotierte TiO<sub>2</sub>-Pulver hat einen Kohlenstoffanteil von 8,1 Gew.-% und Wasserstoffanteile von 2,1 Gew.-%.

Da bei der Trocknung der Pulver mit dem Rotationsverdampfer unter Vakuum die Zeit nicht berücksichtigt wurde, könnte dies zu leicht unterschiedlichen Kohlenstoff- und Wasserstoffanteilen geführt haben. Bei Dotierungen mit Ce<sup>4+</sup> und Nd<sup>3+</sup> wurden Metall-Alkoholate verwendet, die mit Methoxyethanol verdünnt bezogen wurden. Während der Autoklavbehandlung konnte eine Veresterung zwischen Methoxyethanol und TPT stattfinden. Deshalb sind die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile der mit Ce<sup>4+</sup> und Nd<sup>3+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulver höher als bei anderen Pulvern.

### 5.3.6. Zusammenfassung der Charakterisierung der durch Autoklavbehandlung hergestellten dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel

Obwohl das XRD-Diffraktogramm des mit 5 at.-% Ce<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub> kaum auf eine kristalline Struktur hinweist, sind im TEM-Bild Partikel eine Größe von etwa 9 nm zu erkennen. Das deutet darauf hin dass die Ce<sup>4+</sup>-Ionen, die in das Gitter des Anatas eingebaut sind, die Netzebenenstruktur des gebildeten Partikels so stark beeinflussen, dass sie die Bildung des regulären Gitters verhindern. Daher ist kaum eine kristalline Struktur im XRD-Diffraktogramm des mit 5 at.-% Ce<sup>4+</sup> dotierten TiO<sub>2</sub> zu detektieren.

TEM-Untersuchungen der mit 5 at.-% Cu<sup>2+</sup> dotierten Partikel haben bestätigt, dass die CuCl (Nantokite)-Partikel, deren Existenz durch XRD-Untersuchungen identifiziert werden konnte, im TiO<sub>2</sub>-Pulver vorhanden sind. Nach der Auswertung der qualitativen Hauptreflexe der Anatas- und Nantokitephasen im XRD-Diffraktogramm liegen ihre jeweilige Anteile am Phasengemisch bei 97,3 bzw. 2,7 Gew.-%. Da die Gitterkonstanten a und c bzw. die Zellvolumen sich bei mit dem 5 at.-% Cu<sup>2+</sup> dotiertem TiO<sub>2</sub>-Pulver stark verändert haben, wurden die übriggebliebenen Cu<sup>2+</sup>-Ionen wahrscheinlich in das Anatas-Gitter eingebaut.

Im TEM-Bild der mit 5 Gew.-% ITO dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel ist zu sehen, dass die Partikelgrößen der ITO-Partikel nach der Autoklavbehandlung unverändert geblieben sind. Außerdem wurde keine deutliche Veränderung der Gitterkonstanten bzw. Zellvolumen errechnet. Zusätzlich sind keine Verschiebungen der Absorptionskanten in den UV-Vis-Spektren der mit ITO-Partikel eingesetzten  $\text{TiO}_2$ -Partikel vorgekommen. Diese Indizien weisen darauf hin dass der Anatas nicht dotiert wurde.

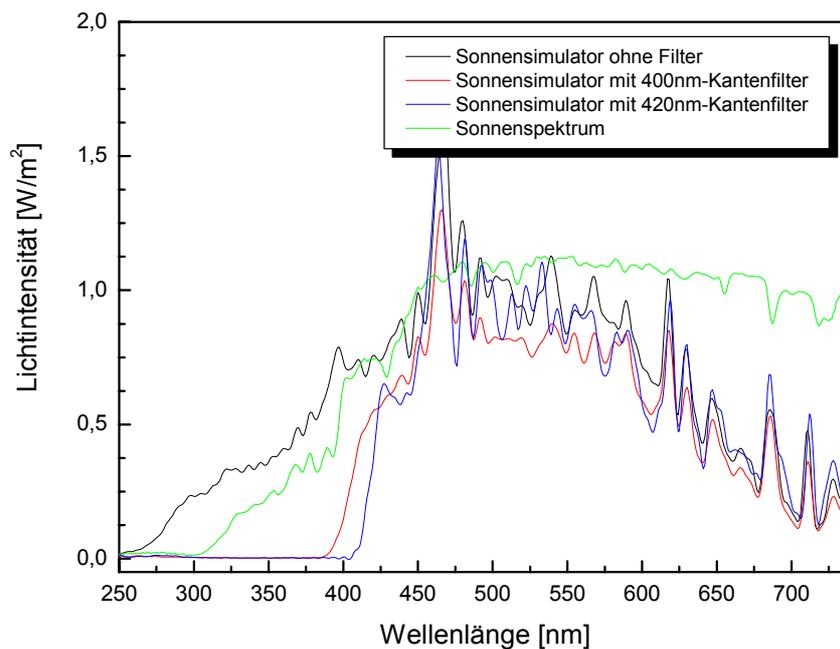
Der durch Emissionsanalysen festgestellte Zinkanteil des mit 5 at.-%  $\text{Zn}^{2+}$  dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulvers ist 1,88 at.-% und die Ionenradien von Zink sind 55 und 74 pm für die Koordinationszahlen 4 und 6. Deshalb ist aufgrund des niedrigeren Zinkanteils und des kleineren Unterschieds zwischen den Koordinationszahlen der Ionen von Titan und Zink beim mit 5 at.-%  $\text{Zn}^{2+}$  eingesetzten  $\text{TiO}_2$ -Pulver festzustellen keine Veränderung der Zellparameter bzw. Zellvolumen durch XRD-Diffraktometrie.

Die Partikelgrößen, die durch TEM- und XRD-Untersuchungen ermittelt wurden, sind sehr unterschiedlich. Sie können jedoch über eine Funktion, die in Kapitel 5.1.5 erläutert wurde, miteinander verknüpft werden.

#### **5.4. Paralleles Screening der Photodegradation von organischen Farbstoffen mittels dotierter und undotierter $\text{TiO}_2$ -Partikeln**

Aufgrund der großen Anzahl der hergestellten dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel wären die Auswertungen der photokatalytischen Degradationsmessungen mit konventionellen Testmethoden nur unter hohem Aufwand möglich. Deshalb wurde ein Screening-System (Hochdurchsatzverfahren) entwickelt, bei dem die Photodegradation organischer Farbstoffe in Gegenwart der Photokatalysatoren durch Entfärbungsbestimmungen untersucht wurde (siehe Kapitel 2.8).

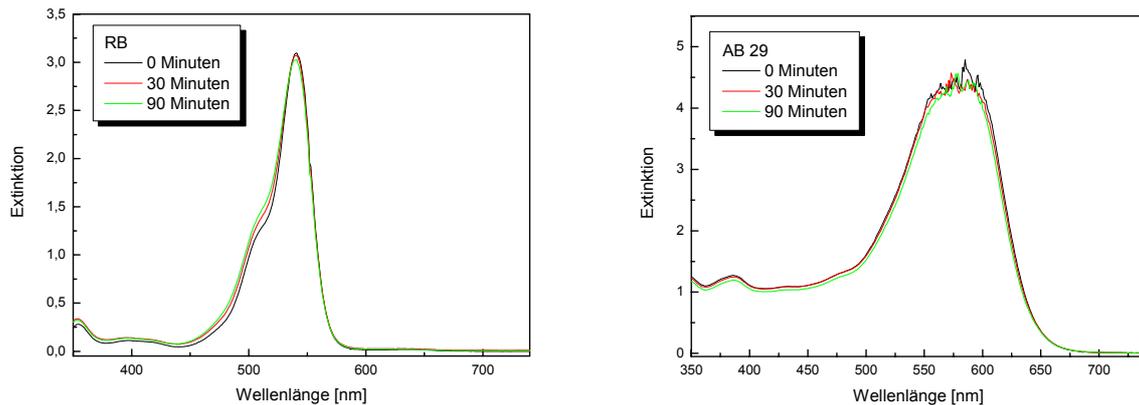
Das Spektrum des bei den Belichtungen verwendeten Sonnensimulators enthält einen höheren UV-Anteil als das Sonnenlicht, dessen Spektrum an einem sonnigen Nachmittag Ende März in Saarbrücken aufgenommen wurde. Die Lichtanteile im UV-Bereich konnten mit Kantenfiltern Schritt für Schritt wie gewünscht abgeschnitten werden, um die photokatalytische Wirkung dotierter  $\text{TiO}_2$ -Partikel im sichtbaren Licht zu bestimmen (siehe Bild 79).



**Bild 79. Die Spektren der Sonne und des Sonnensimulators ohne/mit Kantenfilter.**

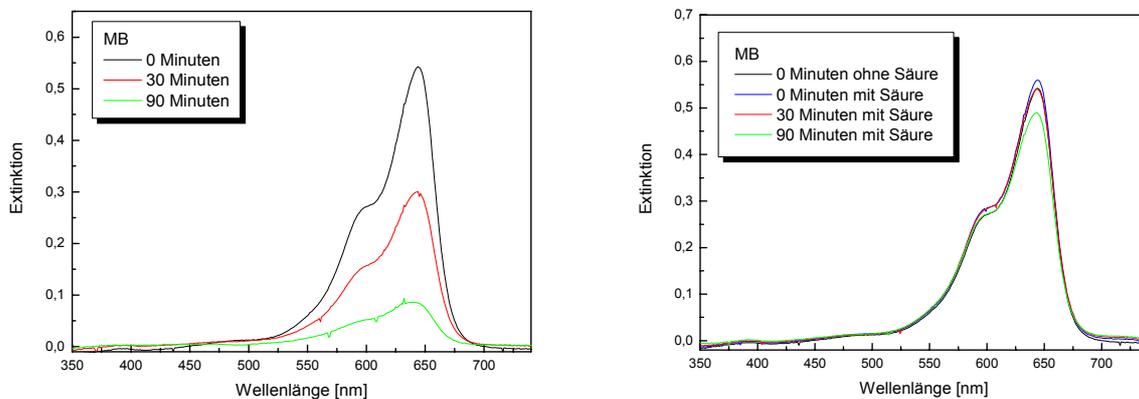
Die Farbstoffe, die bei den Versuchen zum parallelen Screening verwendet wurden, sind aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Strukturen ausgewählt worden: Es sind Rhodamin B (Xanthen), Acid Blue 29 (Azofarbstoff), Malachitgrün (Triphenylmethan) und Methyleneblau (Thiazin) [28]. Rhodamin B (RB) [51, 106, 302, 303], Methyleneblau (MB) [7, 50, 97, 188, 304] und Malachitgrün (MB) [197, 305] wurden schon bei zahlreichen Photodegradationsuntersuchungen als Testfarbstoffe verwendet.

Um die Lichtstabilität der Farbstoffe zu prüfen, wurden die wässrigen Farbstofflösungen mit dem Sonnensimulator in Abwesenheit der Photokatalysatoren belichtet. Als die RB- und Acid Blue 29 (AB 29)-Lösungen belichtet wurden, waren kaum Veränderungen an den UV-Vis Absorptionsbanden der Farbstoffe zu beobachten (siehe Bild 80). Die TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden in angesäuertem Wasser dispergiert. Daher wurde auch der pH-Einfluss auf die Absorptionsbande der Farbstoffe unter Belichtung ohne/mit Kantenfilter getestet. Die pH-Werte hatten ebenfalls keinen Einfluss auf die Absorptionsbanden von RB und AB 29 (siehe Bild 80).



**Bild 80. Die UV-Vis-Spektren von RB- (links) und AB 29-Lösungen (rechts) vor und nach der Belichtung ohne Kantenfilter für unterschiedlichen Zeiten.**

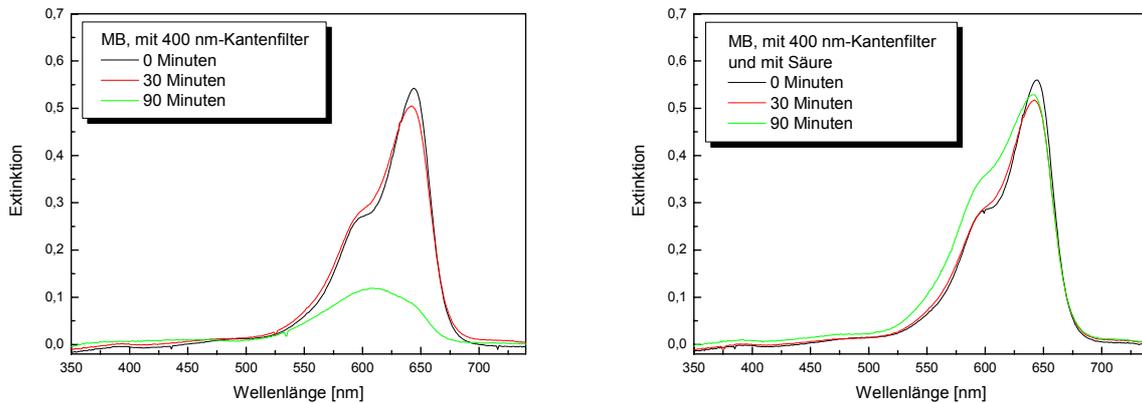
Als die MB-Lösung mit dem Sonnensimulator belichtet wurden, wurde das Absorptionsband des Farbstoffs mit zunehmender Belichtungszeit stark reduziert [109, 306, 307]. Die MB-Lösung wurde angesäuert und UV-Vis-Spektren vor der Belichtung aufgenommen. Die Ansäuerung der MB-Lösungen hat das Absorptionsband des Farbstoffs nicht verändert. Nach der Belichtung ohne Kantenfilter sind die Abnahmen des Absorptionsbandes von MB in der angesäuerten MB-Lösung deutlich geringer als bei der nichtangesäuerten MB-Lösung (siehe Bild 81).



**Bild 81. UV-Vis-Spektren von nichtangesäuerten (links) und angesäuerten (rechts) MB-Lösungen vor und nach Belichtung ohne Kantenfilter für unterschiedliche Zeiten.**

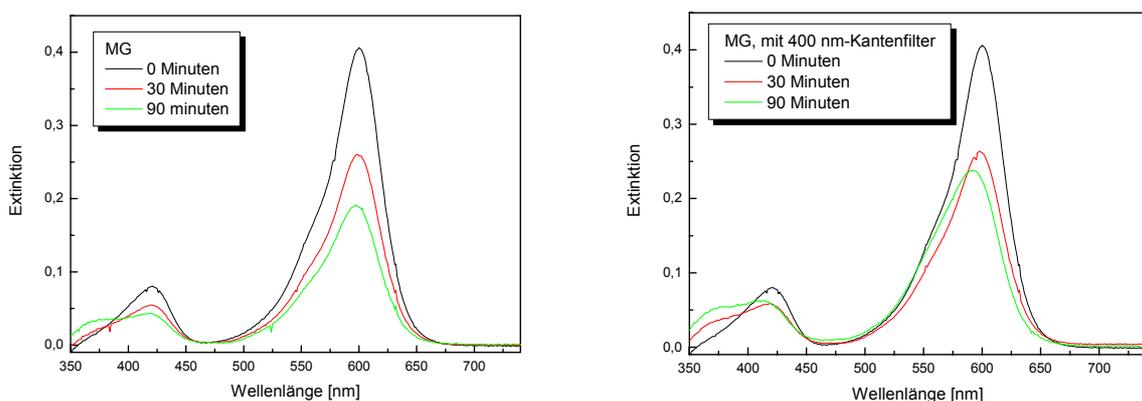
Die Belichtung löst bei dem MB-Molekül, das eine sogenannter Leukofarbstoff ist, Reduktions- und Oxidationsreaktionen aus und MB wird durch die Belichtung teilweise zur farblosen Leukoform reduziert. Daher nimmt das Absorptionsband von MB mit zunehmender Belichtungszeit ab [304, 308]. Wie in Bild 81 zu erkennen, kann diese Umwandlung zur farblosen Leukoform im angesäuerten Medium gebremst werden. Auch wenn die MB-Lösung

durch einen 400 nm-Kantenfilter belichtet wird, ist die Umwandlung zur Leuko-MB für die ersten 30 Min. deutlich reduziert worden (siehe Bild 82).



**Bild 82. UV-Vis-Spektren von nichtangesäuerten (links) und angesäuerten (rechts) MB-Lösungen vor und nach Belichtung mit 400 nm-Kantenfilter bei unterschiedlichen Zeiten.**

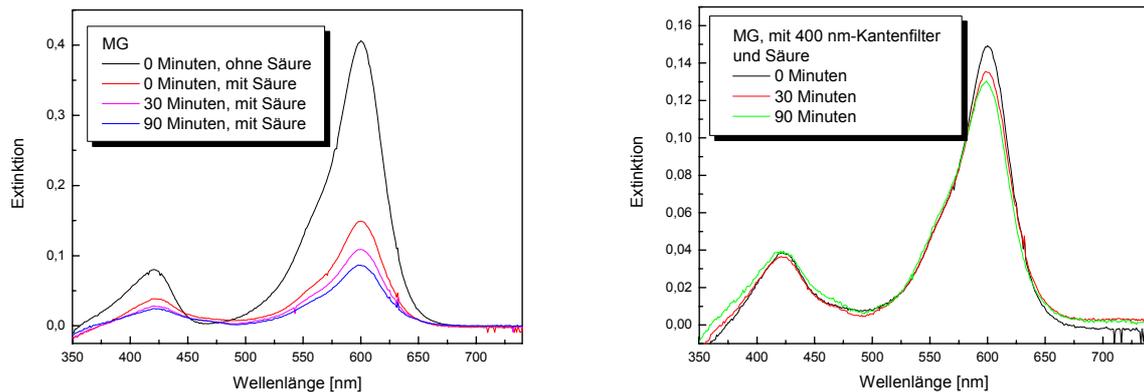
In der Literatur [305] wird beschrieben, dass nach der Belichtung keine Veränderung bei der Absorptionsbande von MG beobachtet worden ist. Jedoch nimmt das Absorptionsband ab wenn die MG-Lösung ohne Kantenfilter belichtet wird. Diese Abnahme kann auch bei Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter nicht verhindert werden (siehe Bild 83).



**Bild 83. UV-Vis-Spektren von nichtangesäuerten MG-Lösungen vor Belichtung und nach Belichtung ohne (links)/mit (rechts) 400 nm-Kantenfilter bei unterschiedlichen Zeiten.**

Wird der Farbstoff MG, der Indikatoreigenschaft zeigt [28], angesäuert so nimmt die Absorptionsbande von MG deutlich ab. Die weitere Abnahme wurde nach der Belichtung ohne Kantenfilter vorgekommen. Jedoch verändert sich die Absorptionsbande von MG, die

schon nach der Ansäuerung kleiner wurde, nach der Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter kaum (siehe Bild 84). Alle Gemische aus Farbstofflösungen und Photokatalysatoren wurden bei den Photodegradationsversuchen gleich behandelt. Deshalb können die Unterschiede zwischen den Photodegradationsraten von MG durch unterschiedliche Photokatalysatoren trotz der Einflüsse von Ansäuerung und Belichtung auf das Absorptionsband des Farbstoffs ermittelt werden.



**Bild 84. UV-Vis-Spektren von angesäuerten MG-Lösungen vor und nach Belichtung ohne (links)/durch (rechts) einen 400 nm-Kantenfilter bei unterschiedlichen Zeiten.**

Erhöht man die  $\text{TiO}_2$ -Menge bei der Photodegradation der Farbstoffe während die Farbstoffkonzentrationen konstant gehalten werden, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Photodegradation bis zu einem Grenzwert an und bleibt dann konstant, den die nötige Farbstoffmenge zur Fortführung der Photodegradationsreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Die Dispersionsqualität des verwendeten  $\text{TiO}_2$  im Wasser hat auch einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In Solen, in denen die die Partikel schlecht im Wasser dispergiert sind, streuen die  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die an der der Lichtquelle zugewandten Seite liegen, das Licht. Durch diese Streuung bekommen die  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die an der der Lichtquelle abgewandter Seite liegen, weniger Licht. Daher steigt die Photodegradation nicht weiter an, obwohl genügend  $\text{TiO}_2$ -Partikel und Licht zur Verfügung stehen und die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt bei höheren  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen konstant oder nimmt sogar ab. Da die Dispersionen der dotierten und undotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, jedoch einwandfrei dispergiert waren, war ist die Lichtstreuung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel in verwendeten Solen gering und es konnte somit mit erhöhten  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen gearbeitet werden. Dadurch wurden die Photodegradationsprozesse der Farbstoffe beschleunigt.

Wurden die Gemische aus Farbstofflösungen und Photokatalysatoren im Dunkeln für eine Stunde aufbewahrt, stellte sich ein Adsorptionsgleichgewicht der Farbstoffe ein, wie in der Literatur berichtet wird [89, 208, 307, 309].

Die Photodegradation von RB läuft in bestimmten Fällen über den sogenannten „N-Deethylierung“-Mechanismus ab, wobei die Ethyl-Gruppen am RB-Molekül zuerst zersetzt werden. Nach dieser Zersetzung verschiebt sich der Maximumabsorptionspunkt von RB im UV-Vis-Spektrum von 550 nm auf 500 nm. Dieser N-Deethylierungsprozess kommt besonders bei Photodegradationen leichter vor, bei denen die Farbstoffe durch das dotierte TiO<sub>2</sub> abgebaut oder wenn eine Lichtquelle mit einem Spektrum des sichtbaren Wellenlängenbereichs verwendet wird [110, 302, 310]. Wenn, wie in der Literatur berichtet nur die Änderung des Maximumabsorptionspunkts verfolgt wird, führt diese Verschiebung des Maximumabsorptionspunkts der Absorptionsbande von RB zu einer höheren Fehlerquote bei der Beurteilung der Photodegradationen durch Photokatalysatoren. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurden die Flächen unter den Absorptionsbanden integriert.

#### 5.4.1. Untersuchungen der Photodegradationen organischer Farbstoffe durch dotierte Partikel

Um die benötigten optimalen Zeiten für die komplette Photodegradation organischer Farbstoffe herauszufinden, muss die jeweilige Reaktionskinetik der Photodegradation untersucht werden. Dadurch kann das parallele Screening mit der optimalen Belichtungszeit schnell durchgeführt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Adsorptionsgleichgewichte und die Reaktionskinetik der undotierten und mit Cer (IV)-methoxyethoxid (Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>) dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel als Beispiel im Detail untersucht.

Nach einstündiger Aufbewahrung der Gemische aus Farbstofflösungen und Photokatalysatoren im Dunkeln wurden unterschiedliche DOP-Werte bestimmt (siehe Tabelle 21).

**Tabelle 21. Die DOP-Werte der Gemische aus Farbstofflösungen und undotiertem und mit Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotierten Photokatalysatoren nach einstündiger Aufbewahrung im Dunkeln.**

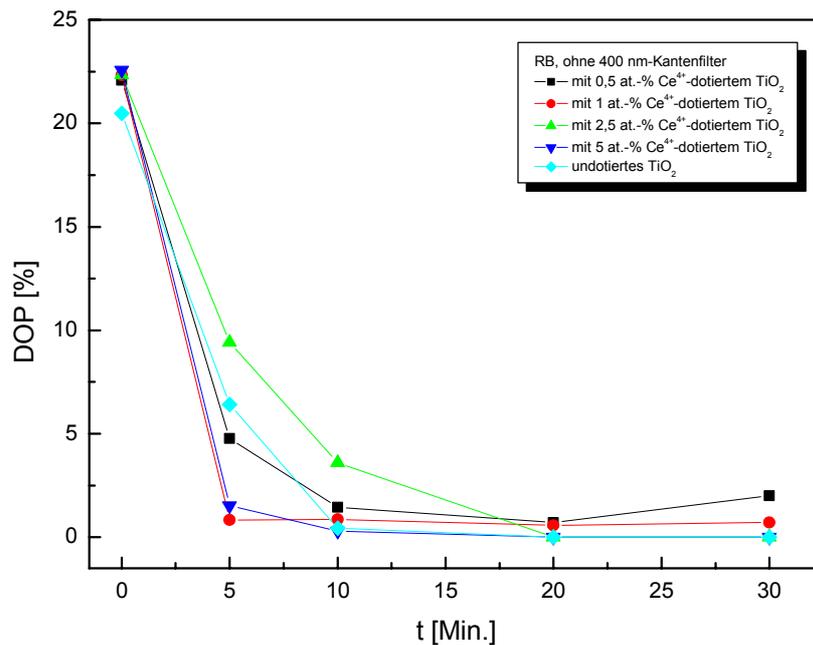
Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP-Werte des Gemisches mit Farbstoff [%]			
	RB	AB 29	MB	MG
-	20,5	43	78	5,3
0,5	22,1	49	76,5	7,7

1	22,3	52	78	7,0
2,5	22,4	61,5	78,5	13
5	22,5	61	78	17,5

Obwohl eine genügend große Oberfläche zur Verfügung steht, an der die gesamten Farbstoffmoleküle theoretisch komplett adsorbiert werden können, sind die DOP-Werte für Adsorptionen von Farbstoffen außer für MG relativ hoch. Das lässt vermuten, dass die Adsorption der Farbstoffe durch die positiv geladene TiO<sub>2</sub>-Oberfläche behindert wird. Die Absorptionsbande von MG verändert sich in Abhängigkeit vom pH-Wert. Daher kann keine Aussage über das Adsorptionsgleichgewicht der Farbstoffe gemacht werden. Trotz der im sauren Medium positiv geladenen Oberflächen der TiO<sub>2</sub>-Partikel können RB und AB 29 über CO<sub>2</sub>H- [19] und SO<sub>3</sub>H-Gruppen [23, 207, 311], die an den Farbstoffmolekülen vorhanden sind, an der Oberfläche adsorbiert werden. Das AB 29-Molekül ist größer als das RB-Molekül und die SO<sub>3</sub>-Gruppen am AB 29-Molekül sind räumlich verhindert. Aufgrund dieser Faktoren sind die DOP-Werte bzw. Adsorptionsfähigkeiten von AB 29 schlechter als von RB. Im sauren Medium ist das MB-Molekül selbst auch positiv geladen. Deshalb ist die Adsorption von MB im Vergleich zu RB und AB 29 relativ schlecht [211, 307]. Bei mit Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub>-Pulver nehmen die Kohlenstoffanteile und Partikelgrößen mit steigenden Dotiermittelmengen an. Das führt zu verringerten Adsorptionen der Farbstoffe an der Oberfläche, wie in Tabelle 21 zu erkennen ist. Da die verwendete Farbstoffkonzentration von RB niedriger als die von AB 29 ist, sind die Adsorptionsunterschiede zwischen undotierten und dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln der Gemische mit RB-Lösungen zu gering.

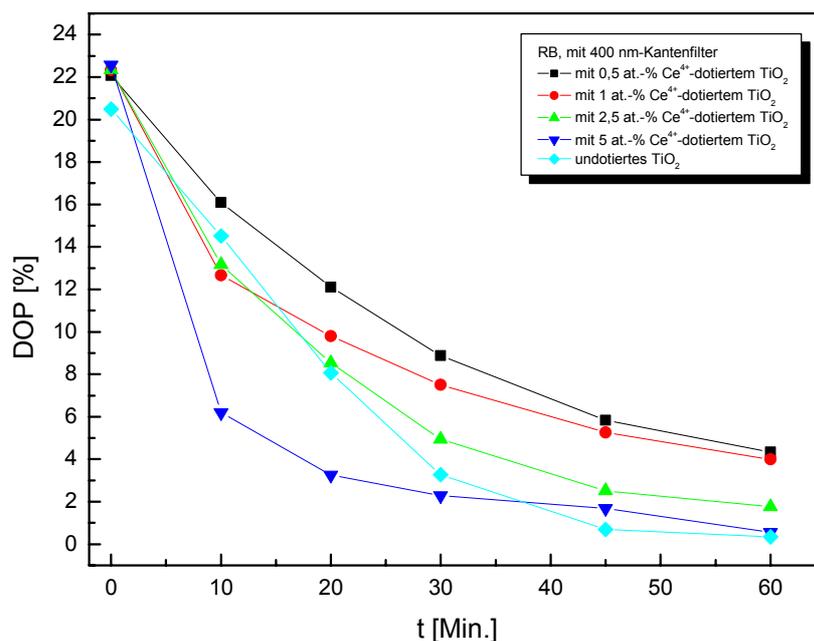
Die Adsorptionsgleichgewichte der Farbstoffe zeigen bei anderen dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulvern die gleiche Tendenz wie bei dem mit Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub>-Pulver.

Wurden die Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren ohne Kantenfilter belichtet so wurde der gesamte RB-Farbstoff durch mit 1 at.-% und 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> innerhalb von 5 Min. abgebaut. Der Photodegradationsprozess von RB war innerhalb von 20 Min. abgelaufen (siehe Bild 85).



**Bild 85. Die DOP-Werte von RB nach unterschiedlichen Belichtungszeiten ohne Kantenfilter.**

Bei der Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter hat die komplette Photodegradation von RB mehr als 60 Min. gedauert. Hier wurde die schnellste Photodegradation mit mit 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> erzielt. Die Photodegradationsgeschwindigkeit von RB war bei Einsatz von 1 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> deutlich gesunken (siehe Bild 86). Die Photodegradationsreaktionen von RB verlaufen bei der Belichtung ohne und mit einem 400 nm-Kantenfilter exponentiell. Das deutet auf eine Reaktion erster Ordnung hin.



**Bild 86. Die DOP-Werte von RB nach unterschiedlichen Belichtungszeiten durch einen 400 nm-Kantenfilter.**

AB 29 wurde durch mit 0,5 at.-% und 1 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub> am schnellsten abgebaut. Da die AB 29-Konzentration höher als die RB-Konzentration war, hat sich die Photodegradationszeit um 5 Min. verlängert (siehe Bild 87). Die Photodegradationsreaktionskinetik von AB 29 bei mit unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiertem TiO<sub>2</sub> unterscheidet sich deutlich voneinander. Obwohl die Photodegradationsreaktionen bei 0,5 at.-% und 1 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> exponentiell abgelaufen sind, waren sie bei den Versuchen mit 2,5 at.-% und 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> nahezu linear.

Wenn die Gemische aus AB 29-Lösungen und Photokatalysatoren durch 400 nm-Kantenfilter belichtet werden, ist die Abnahme der DOP-Werte, außer bei mit 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub>, das bei Photodegradationen von AB 29 unter Belichtung durch 400 nm-Kantenfilter der beste Photokatalysator war, fast linear geworden (siehe Bild 88).

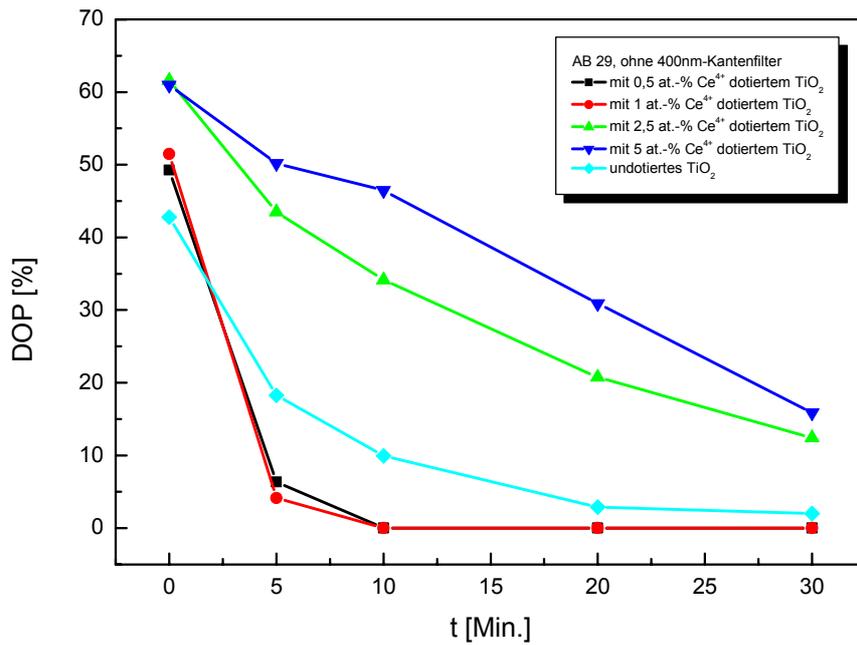


Bild 87. Die DOP-Werte von AB 29 nach unterschiedlichen Belichtungszeiten ohne Kantenfilter.

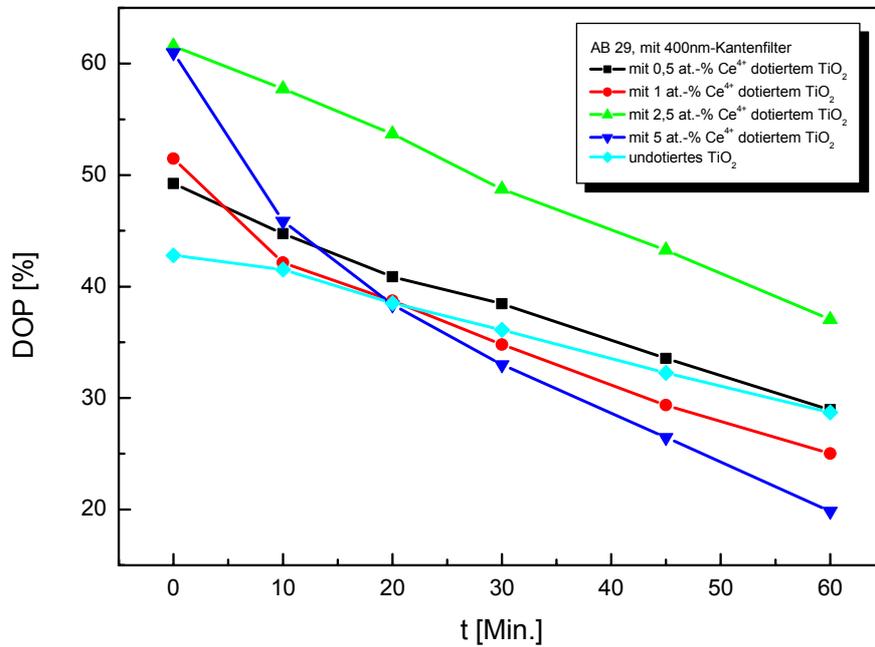
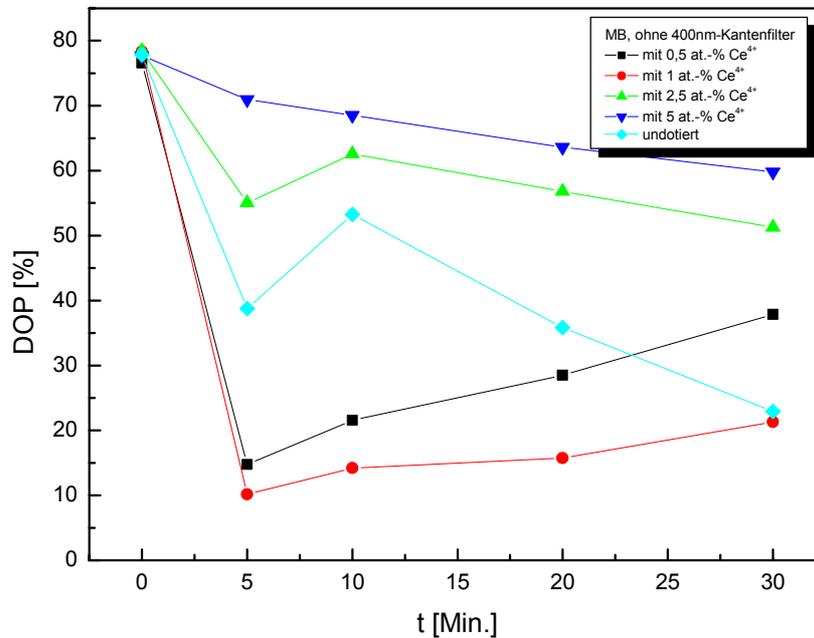


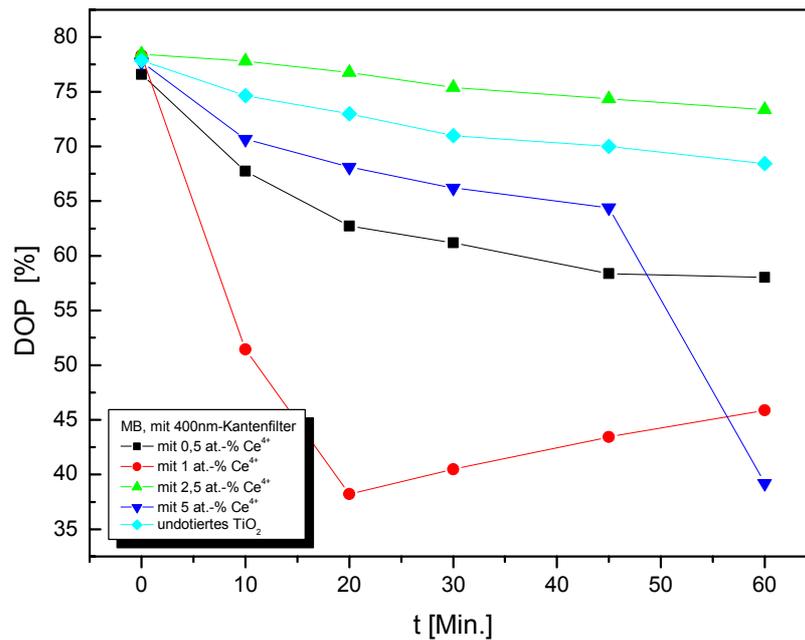
Bild 88. Die DOP-Werte von AB 29 nach unterschiedlichen Belichtungszeiten durch 400 nm-Kantenfilter.

Wegen der Entstehung der Leukoform des MB sind unregelmäßige Kurvenläufe bei den DOP-Werten zu sehen, wenn die MB-Lösungen mit Photokatalysator ohne Kantenfilter belichtet wurden (siehe Bild 89). Die reguläre Abbaukurvenform wird nur bei der Photodegradation durch mit 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> beobachtet.



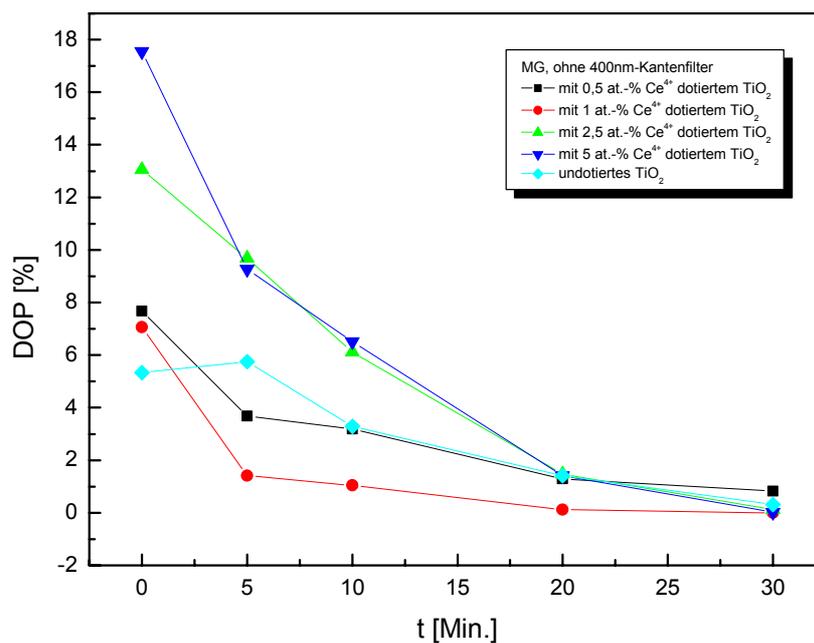
**Bild 89. Die DOP-Werte von MB nach unterschiedlichen Belichtungszeiten ohne Kantenfilter.**

Die Abnahme bei den DOP-Werten von Gemischen aus MB-Lösungen und Photokatalysatoren, die durch 400 nm-Kantenfilter belichtet wurden, sind relativ regulär. An der Kurve des mit 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotierten TiO<sub>2</sub>s gibt es ein unregelmäßiger Wert, der wahrscheinlich ein Ausreißer ist. Die Verschiedenheit der Kurven deutet darauf hin, dass die Photodegradationsreaktionen von MB über unterschiedliche Mechanismen ablaufen (siehe Bild 90). Der Grund dafür wurde nicht untersucht.



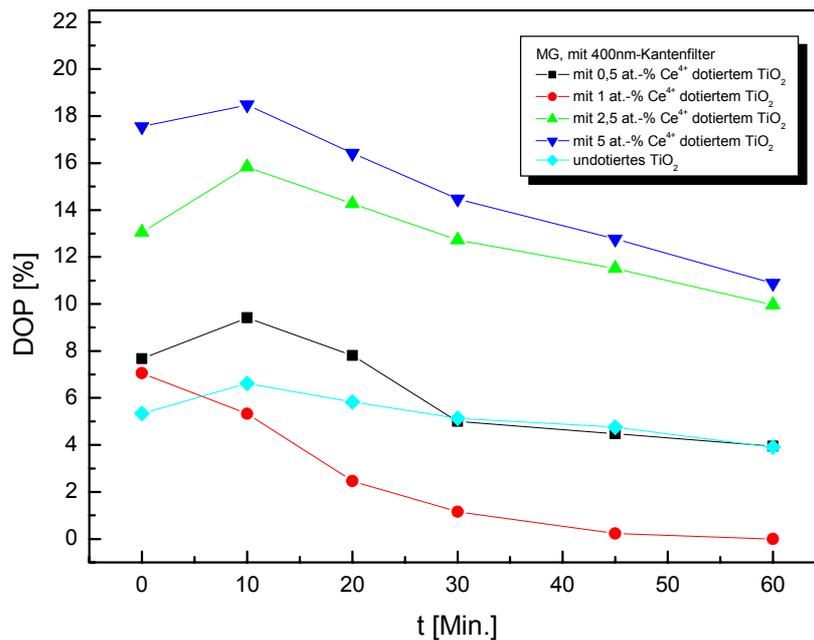
**Bild 90. Die DOP-Werte von MB nach unterschiedlichen Belichtungszeiten durch 400 nm-Kantenfilter.**

Nach Belichtungen der MG-Lösungen mit Photokatalysatoren ohne Kantenfilter sind exponentielle Abfälle bei den DOP-Werten zu beobachten. Es hat 30 Min. gedauert, bis das gesamte MG durch alle Photokatalysatoren abgebaut wurde (siehe Bild 91). Auf den ersten Blick sieht es in Bild 91, so aus, als ob die Photodegradationsreaktion von MG durch mit 5 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> schneller als durch mit 1 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> ablaufen würde. Wenn angenommen wird, dass die Reaktionskinetik über einen Mechanismus erster Ordnung abläuft und danach die Reaktionskonstanten von Kurven errechnet werden, ist festzustellen, dass die Reaktionskonstante der Photodegradation durch 1 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> (0,31 Min<sup>-1</sup>) größer als durch 1 at.-% Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> (0,1 Min<sup>-1</sup>) ist.



**Bild 91. Die DOP-Werte von MG nach unterschiedlichen Belichtungszeiten ohne Kantenfilter.**

Wurden die MG-Lösungen mit Photokatalysatoren durch einen 400 nm-Kantenfilter belichtet, so sind die DOP-Werte, außer bei mit 1 at.-% Ce(OEThOMe)<sub>4</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub>, gestiegen und danach gesunken. Der Grund dieser Anomalität wurde nicht untersucht. Nach einer Belichtungszeit von 60 Min. ist die Photodegradation des gesamten MG noch nicht vollständig abgeschlossen. (siehe Bild 92).

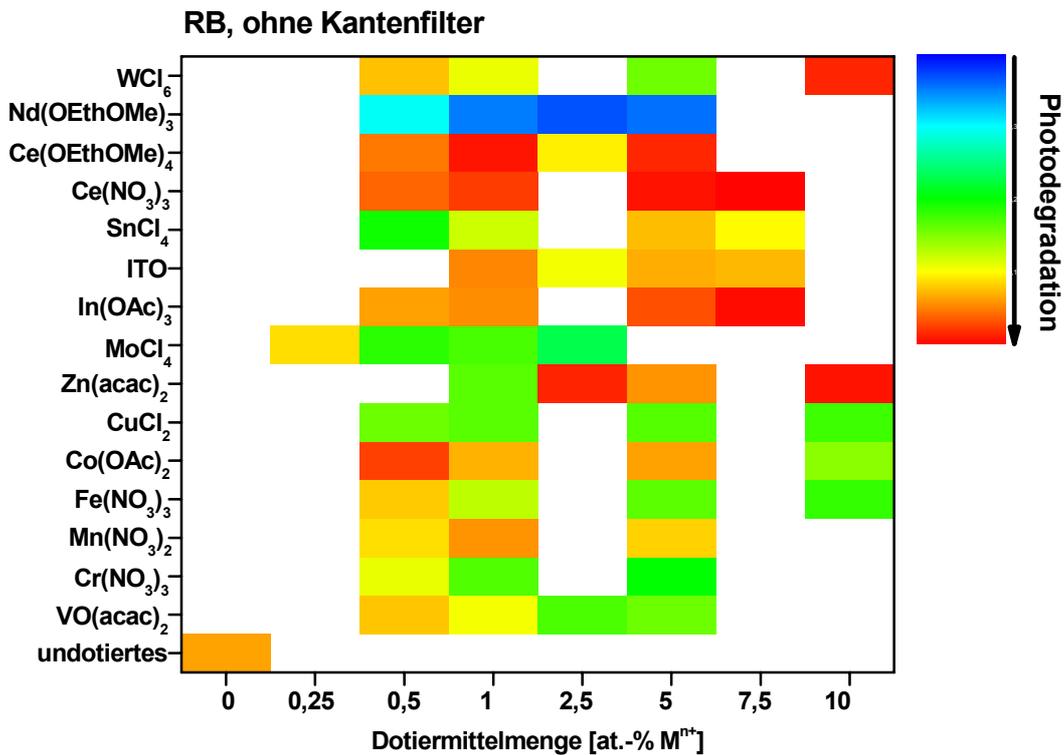


**Bild 92. Die DOP-Werte von MG nach unterschiedlichen Belichtungszeiten durch einen 400 nm-Kantenfilter.**

An Untersuchungen zur Kinetik der Farbstoffe ist zu erkennen, dass die DOP-Werte, die nach Belichtungszeiten von 5 Min. und 20 Min. ohne und mit 400 nm-Kantenfilter erreicht wurden, zum Vergleich der unterschiedlichen Photokatalysatoren verwendet werden können. Deshalb wurden die Gemische aus Farbstofflösungen und Photokatalysatoren ohne Kantenfilter für 5 Min. und durch 400 nm- oder 420 nm-Kantenfilter für 20 Min. belichtet. Danach wurden die entsprechenden DOP-Werte errechnet und verglichen.

### ***Belichtungen ohne Kantenfilter***

Die DOP-Werte der Gemische aus RB-Lösungen und unterschiedlichen Photokatalysatoren nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter sind in Bild 93 dargestellt. Entsprechend der rechts abgebildeten Farbskala (in die Richtung Farbe Rot) verbessert sich die dargestellte Photodegradation des Farbstoffs von Blau nach Rot.



**Bild 93.** Die DOP-Werte der Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert, wodurch sich die abgebildete Matrix ergibt. Alle Proben wurden nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter belichtet.

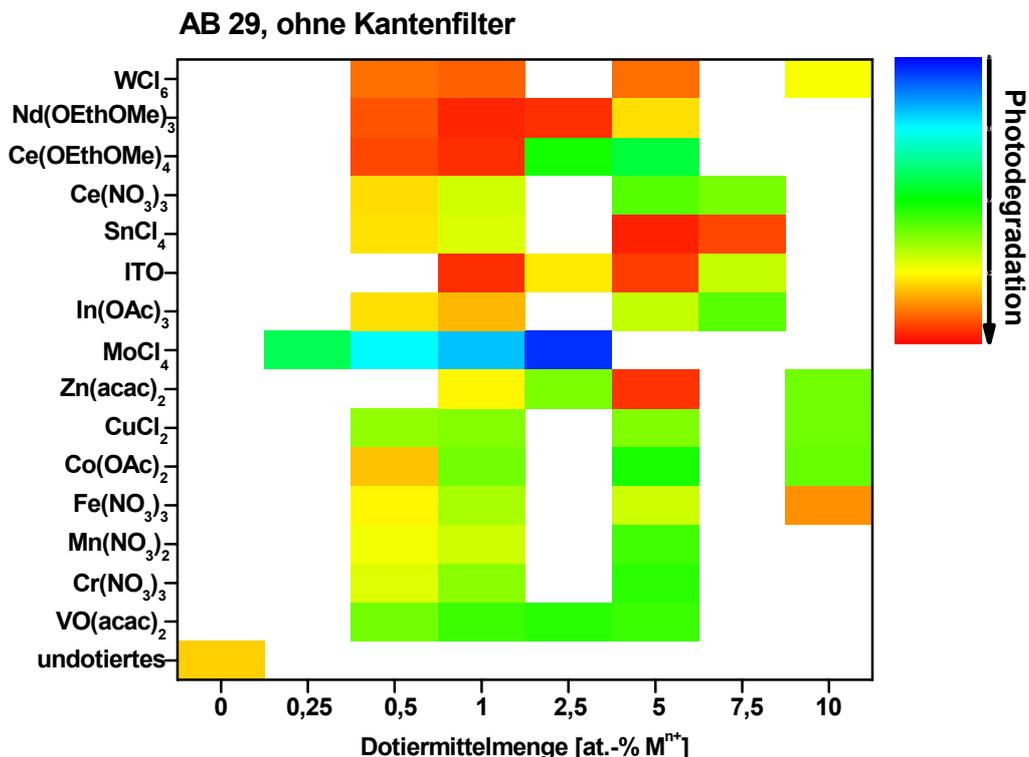
In Bild 93 ist zu erkennen, dass bei den Dotierungen der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Neodymmethoxyethoxid (Nd(OEthOMe)<sub>3</sub>), SnCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Vanadyl-Acetylacetonat (VO(acac)<sub>2</sub>) die Abbaurrate von RB gegenüber dem undotierten TiO<sub>2</sub> verschlechtert wird. Bei Dotierungen mit WCl<sub>6</sub> (10 at.-%), Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>, (5 und 7,5 at.-%), ITO-Partikel (1 Gew.-%) und Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 at.-%) sind niedrige DOP-Werte erzielt worden. Mit zunehmenden Dotiermittelmengen von Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Indium (III)-Acetat (In(OAc)<sub>3</sub>) und Zink-Acetylacetonat (Zn(acac)<sub>3</sub>) wurden die Photodegradationen von RB erhöht. Als 99,8% RB mit dem besten Photokatalysator abgebaut wurde, waren 93,6% RB mit undotiertem TiO<sub>2</sub> photodegradiert. Die 5 besten Photokatalysatoren sind in Tabelle 22 aufgelistet.

**Tabelle 22.** Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von RB nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter.

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,5	0,18

In(OAc) <sub>3</sub>	7,5	0,48
Zn(acac) <sub>2</sub>	10	0,72
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	0,74
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	5	0,84
undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	6,4

Bei den Photodegradationen von AB 29 nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter wurden bei den mit Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, MoCl<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und VO(acac)<sub>2</sub> dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulvern höhere DOP-Werte als beim undotierten TiO<sub>2</sub> gefunden. Bei Dotierungen mit WCl<sub>6</sub> und Nd(OEthOMe)<sub>3</sub> wiesen die Photodegradationen optimale Werte bei 5 at.-% respektive 2,5 at.-% Dotiermittelmengen auf. Bei Photokatalysatoren mit Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, ITO, In(OAc)<sub>3</sub> und Zn(acac)<sub>2</sub> wurden verbesserte Photodegradationswerte bei optimalen Dotiermittelmengen, d.h. 1 at.-% für Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>, 5 at.-% für SnCl<sub>4</sub>, 1 Gew.-% für ITO, 1 at.-% für In(OAc)<sub>3</sub> und 5 at.-% für Zn(acac)<sub>2</sub>, erzielt (siehe Bild 94).



**Bild 94.** Die DOP-Werte der Gemische aus AB 29-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 5 Min. ohne Kantenfilter belichtet.

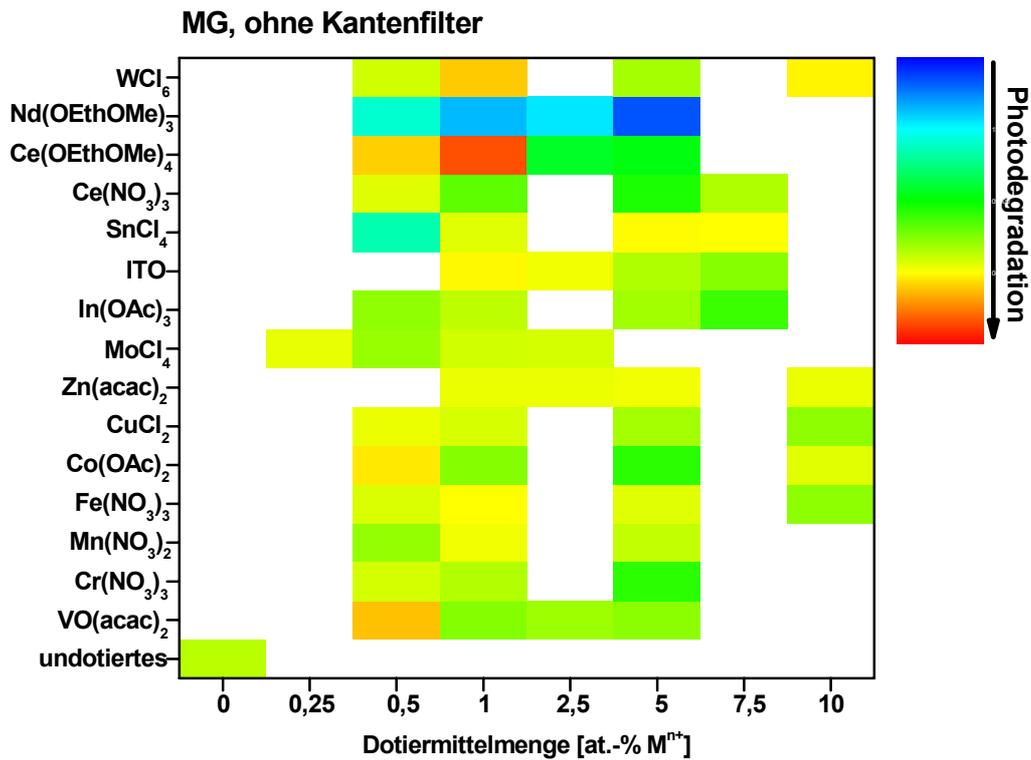
Durch die 5 besten Photokatalysatoren konnten mindestens 96% AB 29 nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter abgebaut werden, im Gegensatz dazu waren es 82% durch undotiertes TiO<sub>2</sub> (siehe Tabelle 23).

**Tabelle 23. Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von AB 29 nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
SnCl <sub>4</sub>	5	2,9
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	1	3,3
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	1	4,1
ITO	1*	4,1
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	2,5	4,2
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	18,3

\* Wert in Gew.-%

Die Photodegradation von MG, bei Belichtung der Gemische über 5 Min. ohne Kantenfilter konnte mit dotiertem TiO<sub>2</sub> im Allgemeinen verbessert werden. Die meisten Photokatalysatoren haben bei bestimmten Dotiermittelmengen ein besseres Abbauverhalten gezeigt. Bei mit 5 at.-% Nd(OEthOMe)<sub>3</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub> wurde eine schlechtere Photodegradationsrate erzielt. Mit erhöhten Dotiermittelmengen von SnCl<sub>4</sub>, ITO, CuCl<sub>2</sub> und VO(acac)<sub>2</sub> nehmen die Photodegradationsraten von MG ab. Bei der Photodegradation von MG mit Zn(acac)<sub>2</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub> sind die DOP-Werte fast gleich und kleiner als bei Photodegradation mit undotiertem TiO<sub>2</sub>. Scheinbar haben die Dotiermittelmengen von Zink keinen Einfluss auf die Photodegradationsrate (siehe Bild 95).



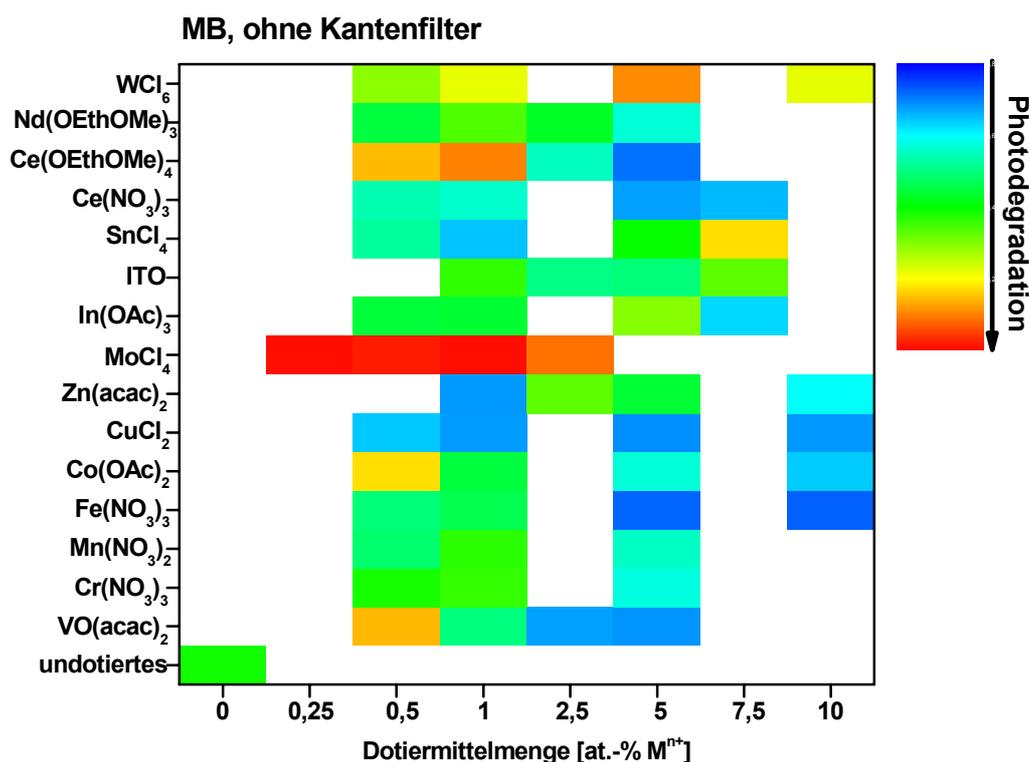
**Bild 95. Die DOP-Werte der Gemische aus MG-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 5 Min. ohne Kantenfilter belichtet.**

Während mit undotiertem TiO<sub>2</sub> ein DOP-Wert von 5,8% ermöglicht wurde, konnte mit dem besten Photokatalysator ein DOP-Wert von 1,4% für MG erzielt werden. Die 5 besten Photokatalysatoren für die Photodegradation von MG sind in Tabelle 24 dargestellt.

**Tabelle 24. Die besten 5 Photokatalysatoren bei der Photodegradation von MG nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	1	1,4
VO(acac) <sub>2</sub>	0,5	3,4
WCl <sub>6</sub>	1	3,6
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	0,5	3,7
Co(OAc) <sub>3</sub>	0,5	4,1
Undotiertes	-	5,8
TiO <sub>2</sub>	-	5,8

Die beste Photodegradation von MB nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter wurde mit  $\text{MoCl}_4$ -dotiertem  $\text{TiO}_2$  erzielt. MB wurde durch  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -,  $\text{CuCl}_2$ -,  $\text{Co}(\text{OAc})_3$ -,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - und  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -dotiertes  $\text{TiO}_2$  bei allen Dotiermittelmengen in geringerem Maße als mit undotiertem  $\text{TiO}_2$  abgebaut. Wurden die Dotiermittelmengen bei Dotierungen mit  $\text{VO}(\text{acac})_2$  und  $\text{MoCl}_4$  erhöht, stiegen die DOP-Werte. Bei den Photodegradationen durch die restlichen Photokatalysatoren existieren jeweils optimale Dotiermittelmengen (siehe Bild 96).



**Bild 96.** Die DOP-Werte der Gemische aus MB-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 5 Min. ohne Kantenfilter belichtet.

Mit dem bestem Photokatalysator und undotiertem  $\text{TiO}_2$  sind nach 5 Min. Belichtung bereits 1% respektive 39% MB abgebaut. Die Liste der 5 besten Photokatalysatoren zeigt fast ausschließlich Zusammensetzung des mit  $\text{MoCl}_4$  dotiertem  $\text{TiO}_2$  (siehe Tabelle 25).

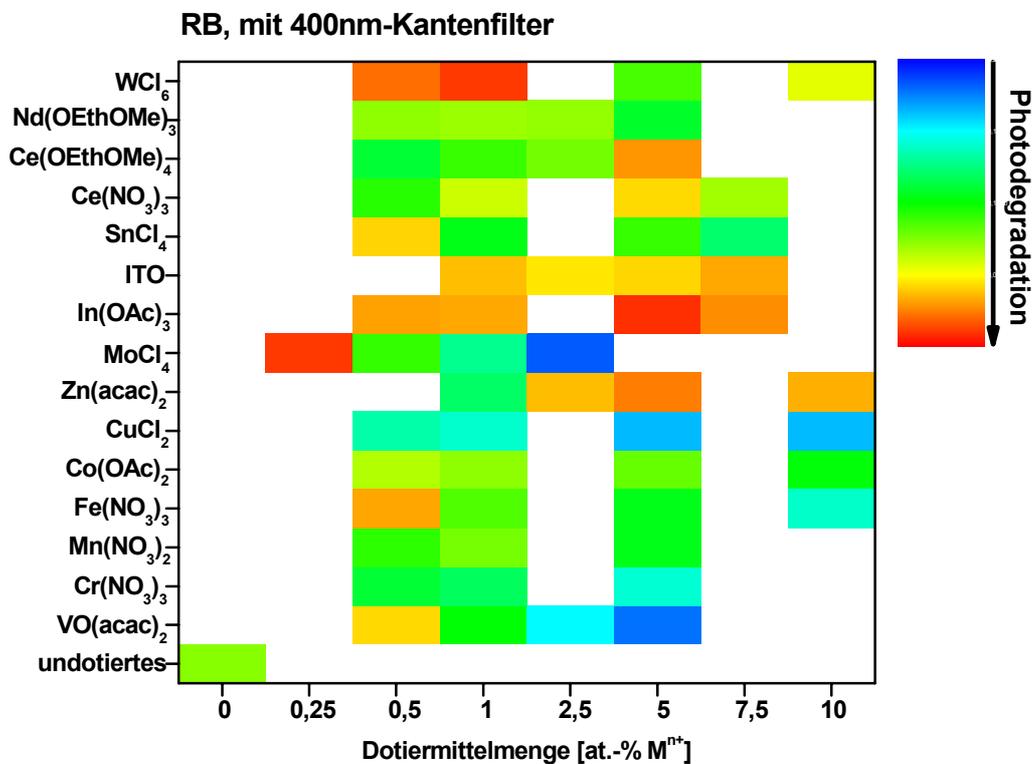
**Tabelle 25.** Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von MB nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter.

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
--------------	---------------------------	---------

MoCl <sub>4</sub>	1	1
MoCl <sub>4</sub>	0,25	1
MoCl <sub>4</sub>	0,5	2,1
MoCl <sub>4</sub>	2,5	9
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	1	10,2
Undotiertes	-	38,8
TiO <sub>2</sub>		

### Belichtungen durch 400 nm-Kantenfilter

Wurde die Belichtung der Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren mit 400 nm-Kantenfilter durchgeführt so konnte die beste Photodegradation durch Photokatalysatoren mit bestimmten Dotiermengen erzielt werden. Die Photodegradation von RB durch CuCl<sub>2</sub>-, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>- dotiertes TiO<sub>2</sub> erfolgte langsamer als durch undotiertes TiO<sub>2</sub>. Erhöhungen der Dotiermittelmengen bei Dotierungen mit MoCl<sub>2</sub> und Kobalt (II)-Acetat (Co(OAc)<sub>3</sub>) verringerten die Photodegradationsgeschwindigkeit. Als jedoch die Dotiermittelmengen bei der Dotierung mit Ce(OEthOMe)<sub>4</sub> erhöht wurden, wurden die RB schneller photodegradiert (siehe Bild 97).



**Bild 97.** Die DOP-Werte der Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und

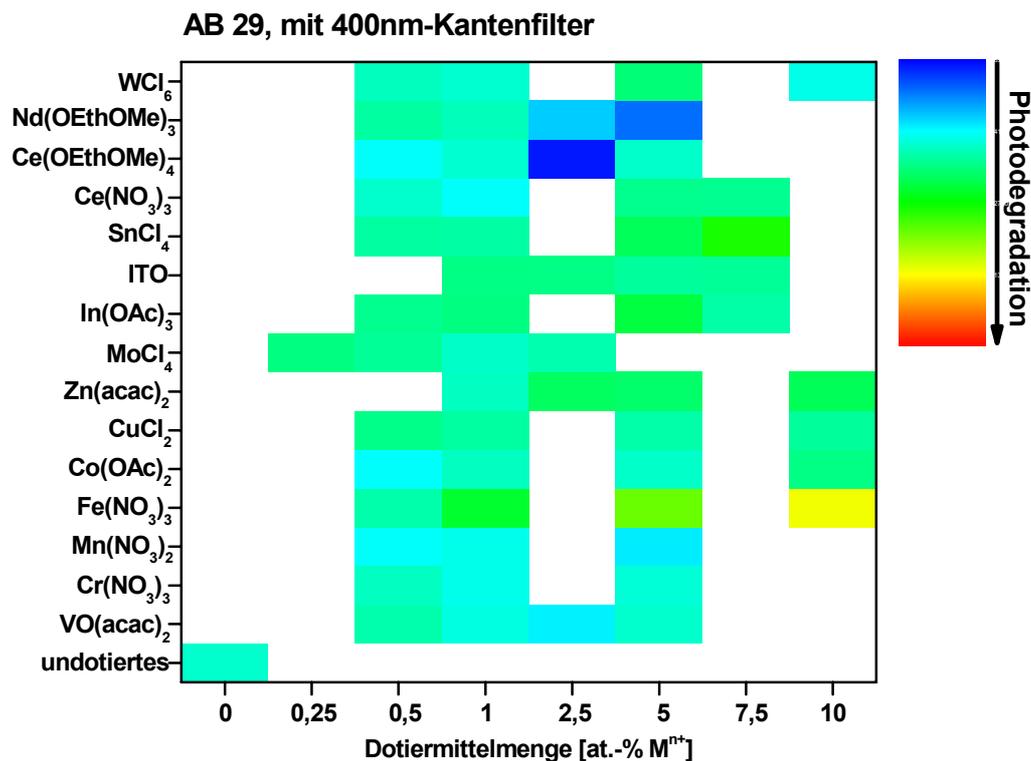
**unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 400nm-Kantenfilter belichtet.**

Nach 20 Min. Belichtung in Anwesenheit der besten 5 Photokatalysatoren sind 1-3% RB unabgebaut geblieben (siehe Tabelle 26). Der DOP-Wert ist 8% bei der Photodegradation durch undotiertes TiO<sub>2</sub>.

**Tabelle 26. Die besten 5 Photokatalysatoren bei der Photodegradation von RB nach 20 Min. Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
In(OAc) <sub>3</sub>	5	1
MoCl <sub>4</sub>	0,25	1,2
WCl <sub>6</sub>	1	1,2
WCl <sub>6</sub>	0,5	2,4
Zn(acac) <sub>2</sub>	5	2,7
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	8,1

Die Unterschiede zwischen der Photodegradation des AB 29 durch undotiertes und dotiertes TiO<sub>2</sub> nach 20 Min. Belichtung durch 400 nm-Kantenfilter sind nicht sehr ausgeprägt. Sogar durch die Dotierungen mit Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde die Photodegradation von AB 29 im Vergleich zur Photodegradation des RB deutlich verschlechtert. Nur mit der Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Dotierung, besonders mit einer Dotiermenge von 10 at.-%, wurde AB 29 deutlich besser abgebaut (siehe Bild 98).



**Bild 98.** Die DOP-Werte der Gemische aus AB 29-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 400nm-Kantenfilter belichtet.

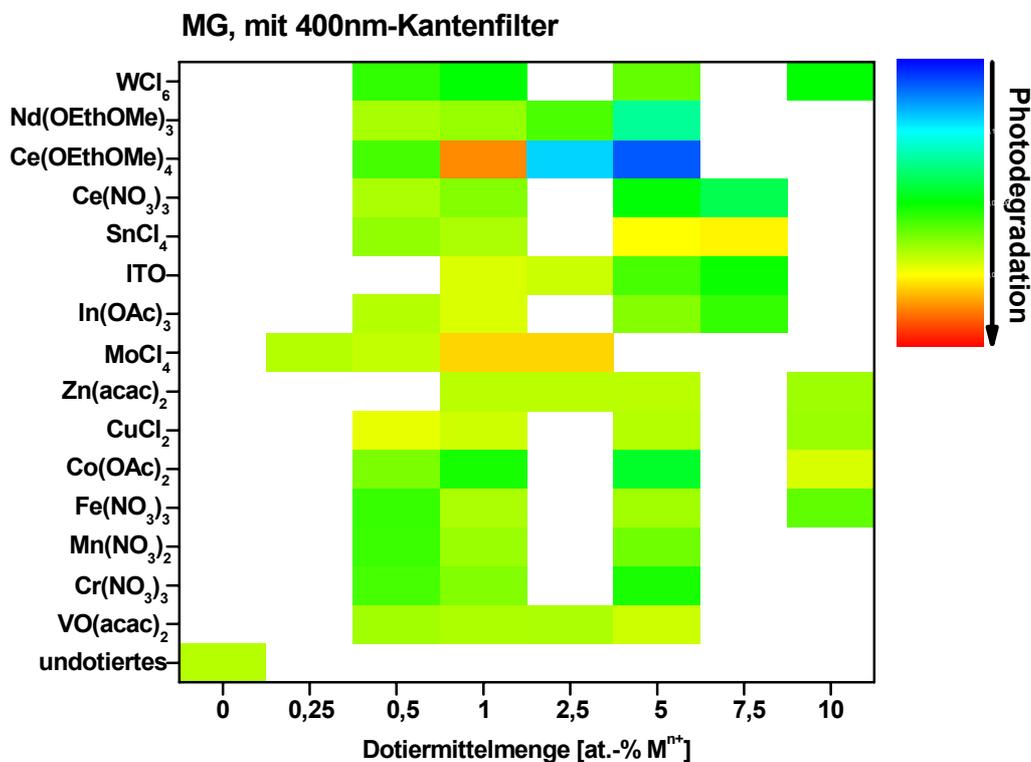
Wie in Bild 98 zu erkennen ist, erfolgten die schnellsten Photodegradationen durch mit Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>- und SnCl<sub>4</sub>-dotierte TiO<sub>2</sub>-Partikel. 85% AB 29 wurden durch den besten Photokatalysator nach 20 Min. Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter abgebaut, während bei der Degradation durch undotiertes TiO<sub>2</sub> noch 61% AB 29 vorhanden sind. Die Liste der 5 besten Photokatalysatoren besteht aus Dotierungen mit Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und SnCl<sub>4</sub> (siehe Tabelle 28).

**Tabelle 27.** Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von AB 29 nach 20 Min. Belichtung durch 400 nm-Kantenfilter.

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	14,5
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	21,8
SnCl <sub>4</sub>	7,5	26,3
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	30

SnCl <sub>4</sub>	5	32,3
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	38,5

Mit erhöhten Dotiermittelmengen bei Dotierungen mit Nd(OEthOMe)<sub>3</sub>, ITO und CuCl<sub>2</sub> nehmen die Photodegradationen von MG nach 20 Min. Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter ab. Mehr Farbstoff wird im Gegensatz zu den vorherigen Dotiermitteln abgebaut, wenn die Dotiermittelmengen bei Dotierungen des TiO<sub>2</sub> mit Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> und VO(acac)<sub>2</sub> erhöht werden. Bei den restlichen Dotiermitteln existieren optimale Dotiermittelmengen (siehe Bild 99).



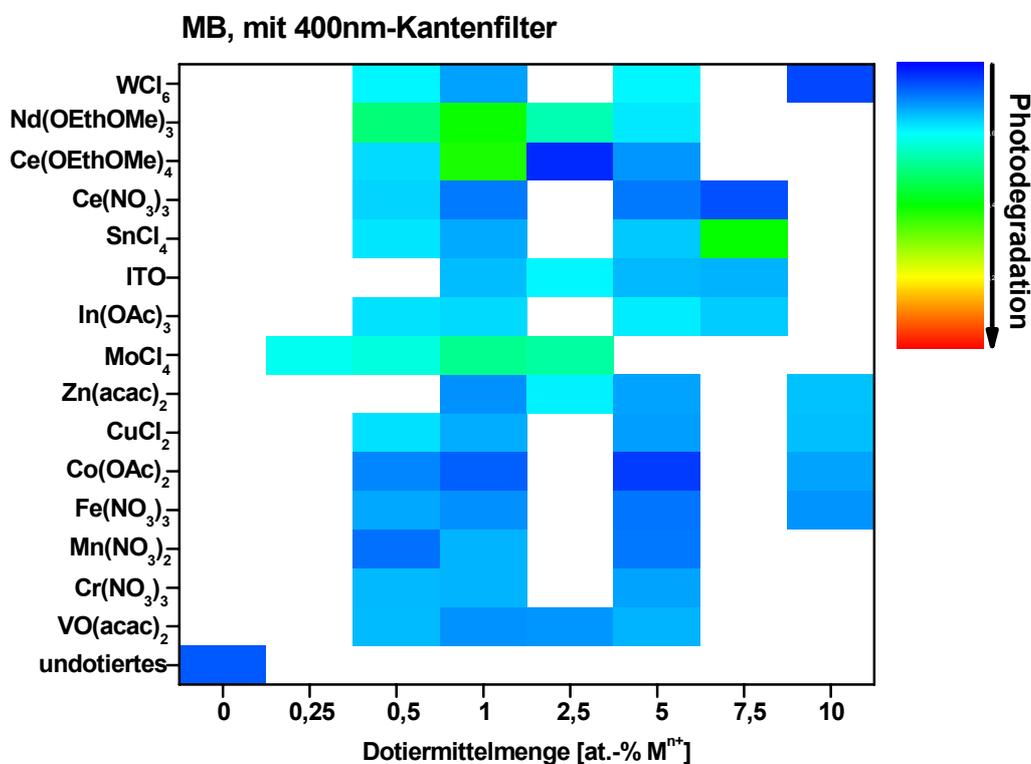
**Bild 99.** Die DOP-Werte der Gemische aus MG-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 400nm-Kantenfilter belichtet.

Während nach der Belichtung von MG in Anwesenheit des besten Photokatalysators ein DOP-Wert von 2,5% erhalten wurde, ergab sich mit undotiertem TiO<sub>2</sub> ein Wert von 5,82% (siehe Tabelle 28).

**Tabelle 28. Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von MG nach 20 Min. Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	1	2,5
MoCl <sub>4</sub>	1	3,7
MoCl <sub>4</sub>	2,5	3,8
SnCl <sub>4</sub>	7,5	4,3
SnCl <sub>4</sub>	5	4,5
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	5,82

Nach 20 Min. Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter wurden gegenüber der Referenz verbesserte Photodegradationen von MB durch fast alle mit bestimmten Dotiermittelmengen dotierten Photokatalysatoren erzielt. Nur bei Photodegradationen mit Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-dotierten Photokatalysatoren sind Verbesserungen mit zunehmenden Dotiermittelmengen zu erkennen. Allgemein sind die Unterschiede in den Photodegradationen zwischen undotiertem und dotiertem TiO<sub>2</sub> sehr deutlich (siehe Bild 100).



**Bild 100. Die DOP-Werte der Gemische aus MB-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und**

unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 400nm-Kantenfilter belichtet.

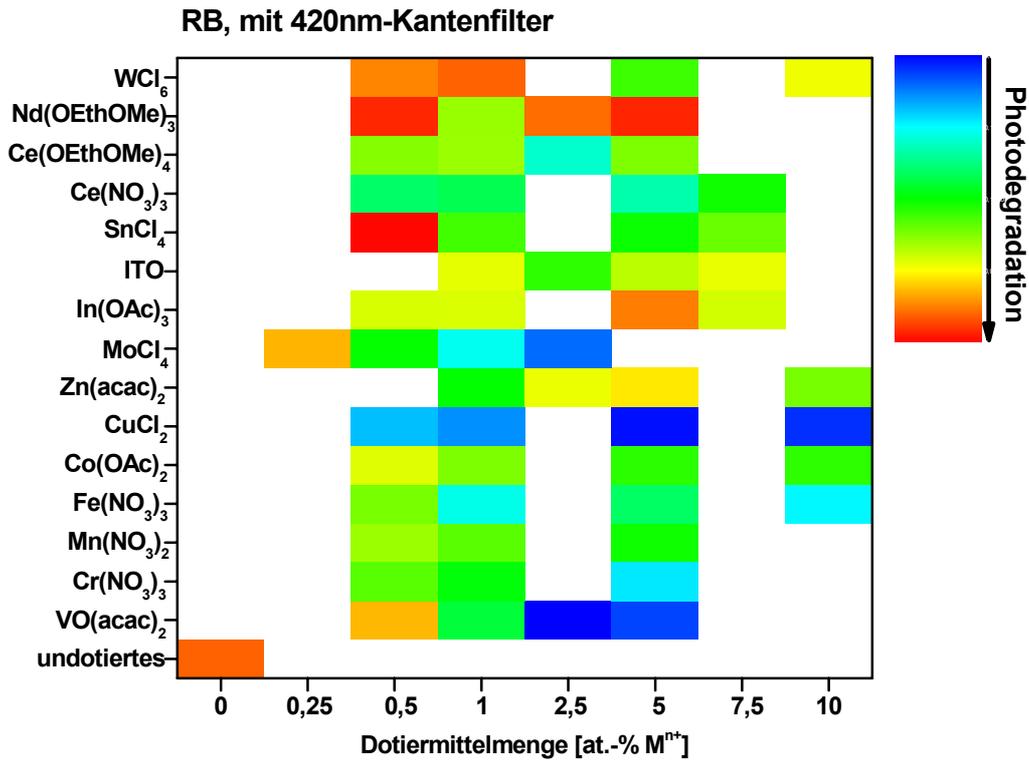
62% des MB wurden nach 20 Min. Belichtung durch den besten Photokatalysator abgebaut. Durch undotiertes TiO<sub>2</sub> wurden in gleicher Zeit lediglich 27% des MB photodegradiert. Die Liste der 5 besten Photokatalysatoren zeigt Tabelle 29.

**Tabelle 29. Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von MB nach 20 Min. Belichtung durch einen 400 nm-Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Ce(OEthOMe) <sub>4</sub>	1	38,2
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	1	39,3
SnCl <sub>4</sub>	7,5	39,8
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	0,5	49,3
MoCl <sub>4</sub>	1	50,9
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	73

***Belichtungen durch einen 420 nm-Kantenfilter***

Bei Belichtung der Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren durch 420 nm-Kantenfilter zeigte sich, dass undotiertes TiO<sub>2</sub> eine bessere Photodegradationsrate als die meisten dotierten TiO<sub>2</sub>-Varianten hat. Mit WCl<sub>6</sub>-, Nd(OEthOMe)<sub>3</sub>- und SnCl<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> konnten verbesserte Photodegradationen erzielt werden (siehe Bild 101).



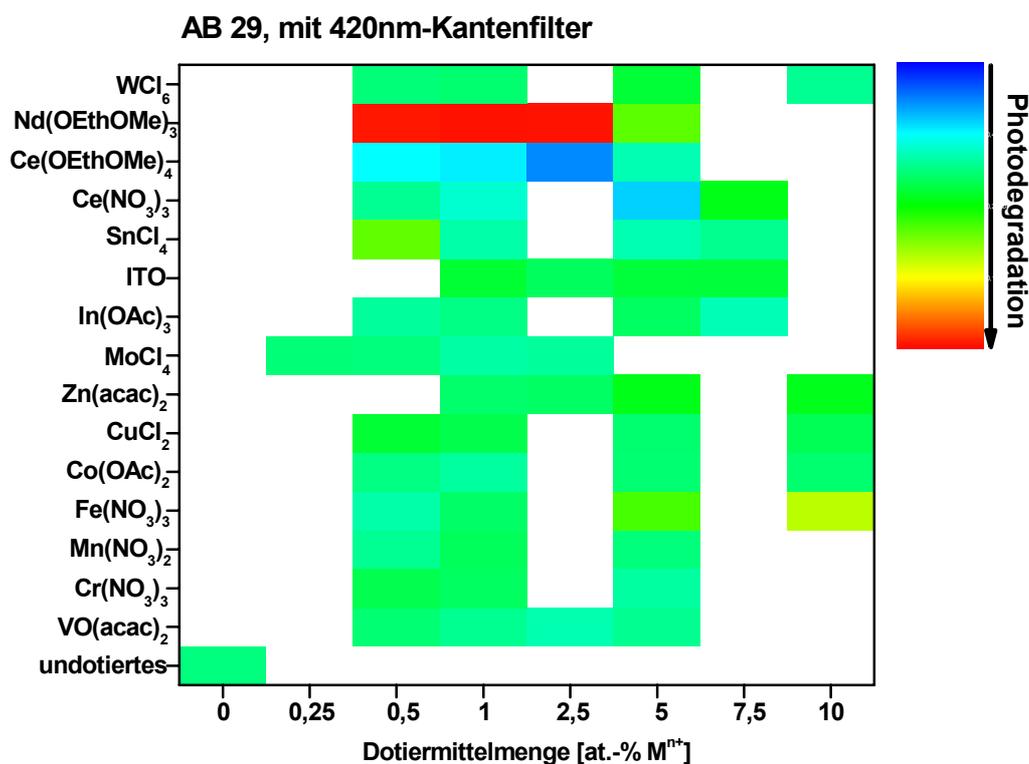
**Bild 101.** Die DOP-Werte der Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 420nm-Kantenfilter belichtet.

98% des RB wurden durch undotiertes TiO<sub>2</sub> abgebaut. Diese Photodegradationsquote konnte durch eine paar dotierte TiO<sub>2</sub>-Varianten übertroffen werden (siehe Tabelle 30).

**Tabelle 30.** Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von RB nach 20 Min. Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter.

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
SnCl <sub>4</sub>	0,5	0,14
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	5	0,81
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	0,5	0,84
WCl <sub>6</sub>	1	2,1
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	2,2

Die dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikel haben bei Photodegradationen von AB 29 nach 20 Min. Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter allgemein besser als undotiertes TiO<sub>2</sub> abgeschnitten. Keine Verbesserungen wurden nur bei den Ce(OEthOMe)<sub>4</sub>-dotierten TiO<sub>2</sub> erzielt. Mit zunehmenden Dotiermittelmengen sind Verschlechterungen bei Photodegradationen durch mit Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dotiertem TiO<sub>2</sub> und die Verbesserungen durch Zn(acac)<sub>2</sub>- und Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-dotiertes TiO<sub>2</sub> zu erkennen. Bei den restlichen Photokatalysatoren existieren optimale Dotiermittelmengen, bei denen sich eine verbesserte Photodegradationsrate ergibt (siehe Bild 102).



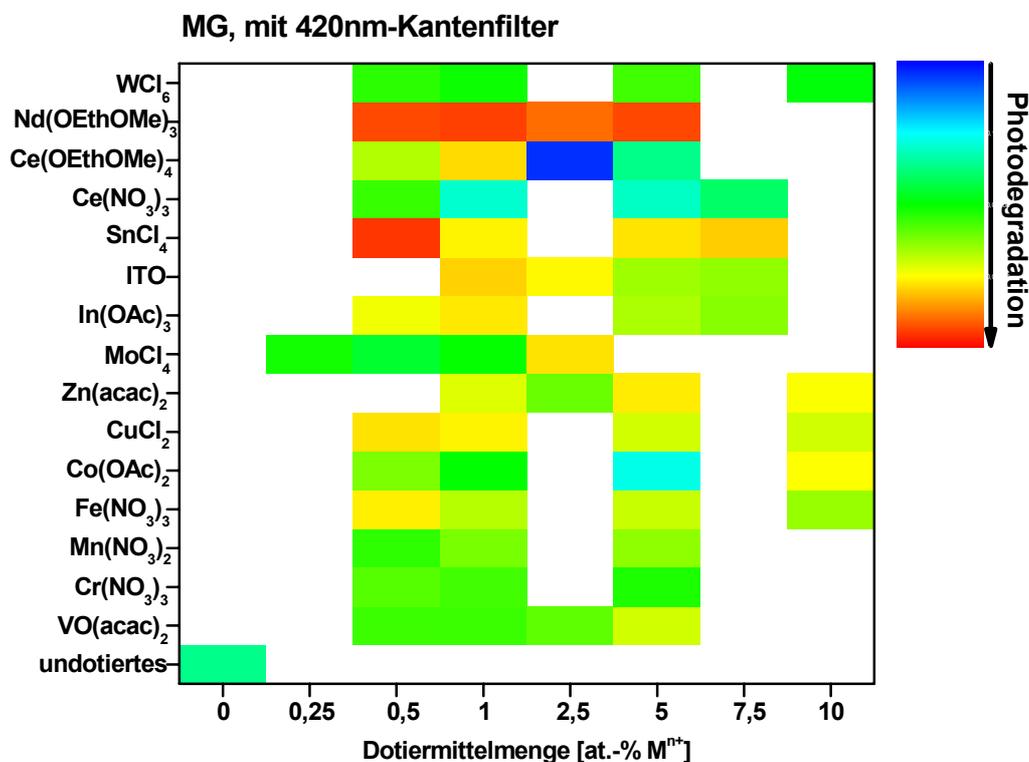
**Bild 102. Die DOP-Werte der Gemische aus AB 29-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 420nm-Kantenfilter belichtet.**

Die besten Photodegradationsraten wurden mit Nd(OEthOMe)<sub>3</sub>-dotierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln erzielt. Während durch undotiertes TiO<sub>2</sub> nach 20Min. 66% des AB 29 abgebaut werden konnten, hatte der beste Photokatalysator 99% des AB 29 abgebaut (siehe Tabelle 31).

**Tabelle 31. Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von AB 29 nach 20 Min. Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	1	0,89
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	2,5	1,02
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	0,5	1,3
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	1,75
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	5	2,26
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	34,3

Nach 20 Min. Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter wurden die Photodegradationsraten von MG durch dotiertes TiO<sub>2</sub> im Allgemeinen verbessert. Wurden die Dotiermittelmengen bei Dotierungen mit Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und VO(acac)<sub>2</sub> erhöht und bei Dotierungen mit ITO, CuCl<sub>2</sub> und Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> reduziert, sind jeweils die DOP-Werte gesunken. Alle Dotierungen mit WCl<sub>6</sub> erhöhten die Photodegradationsraten im Vergleich zum undotierten TiO<sub>2</sub>, es schien jedoch, dass die Dotiermittelmenge von WCl<sub>6</sub> selbst keinen Einfluss auf die DOP-Werte gehabt hätte. Die Photodegradationsraten sind bei den restlichen Photokatalysatoren mit bestimmten Dotiermittelmengen besser geworden (siehe Bild 103).



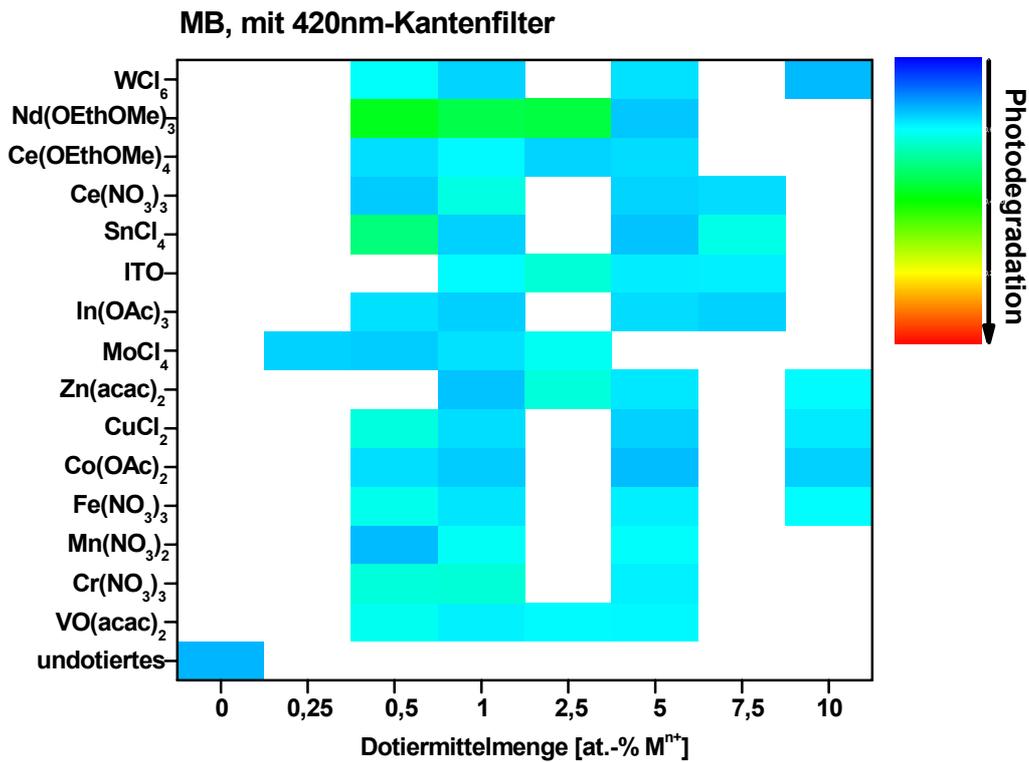
**Bild 103. Die DOP-Werte der Gemische aus MG-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 420nm-Kantenfilter belichtet.**

Die besten Photokatalysatoren waren mit SnCl<sub>4</sub> und Nd(OEthOMe)<sub>3</sub> dotiert. Nach 20 Min. Belichtung erreichte der beste Photokatalysator einen DOP-Wert von 0,96% während für das undotierte TiO<sub>2</sub> ein DOP-Wert von 11,4% bestimmt wurde (siehe Tabelle 32).

**Tabelle 32. Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von MG nach 20 Min. Belichtung durch 420 nm-Kantenfilter.**

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
SnCl <sub>4</sub>	0,5	0,96
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	1	1,1
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	0,5	1,2
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	5	1,3
Nd(OEthOMe) <sub>3</sub>	2,5	1,9
Undotiertes TiO <sub>2</sub>	-	11,4

Allgemein haben sich die Photodegradationen von MB mit dotiertem TiO<sub>2</sub> nach 20 Min. Belichtung durch 420 nm-Kantenfilter gegenüber dem undotierten TiO<sub>2</sub> leicht verbessert. Nur die Unterschiede zwischen Photodegradationen durch undotiertes und mit Nd(OEthOMe)<sub>3</sub>- und SnCl<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> sind auf dem ersten Blick zu erkennen. Die Erhöhung der Dotiermittelmengen hat bei den meisten Dotierungen kaum zu Verbesserungen bei der Photodegradation von MB geführt. Wenn die Dotiermittelmengen bei Dotierungen mit MoCl<sub>4</sub> erhöht wurden, stiegen die Photodegradationsraten leicht an. Der umgekehrte Fall wurde bei Dotierungen mit Nd(OEthOMe)<sub>3</sub> gefunden (siehe Bild 104).



**Bild 104.** Die DOP-Werte der Gemische aus MB-Lösungen und Photokatalysatoren. Dazu wurden die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Dotiermitteln und unterschiedlichen Dotiermittelmengen dotiert. Alle Proben wurden 20 Min. durch 420nm-Kantenfilter belichtet.

Bessere Photodegradationsraten wurden wie bei Photodegradationen von anderen Farbstoffen nach 20 Min. durch einen 420 nm-Kantenfilter durch mit Nd(OEtOMe)<sub>3</sub>- und SnCl<sub>4</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> erzielt. In dieser Serie ist zusätzlich mit Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dotiertes TiO<sub>2</sub> untersucht worden.

**Tabelle 33.** Die 5 besten Photokatalysatoren bei der Photodegradation von MG nach 20 Min. Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter.

Dotiermittel	Dotiermittelmenge [at.-%]	DOP [%]
Nd(OEtOMe) <sub>3</sub>	0,5	42,2
Nd(OEtOMe) <sub>3</sub>	2,5	45,1
Nd(OEtOMe) <sub>3</sub>	1	45,7
SnCl <sub>4</sub>	0,5	49,6
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	56,8
Undotiertes	-	65,8

Wenn die Gemische aus RB-Lösungen und Photokatalysatoren durch Kantenfilter belichtet wurden, konnte beobachtet werden, dass die Verhältnisse zwischen den DOP-Werten bei Photodegradationen mit undotiertem und dotiertem TiO<sub>2</sub> kleiner geworden sind. Das Verhältnis nach Belichtung ohne Kantenfilter war ein Faktor von 35, während des Verhältnis nach Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter 15 betrug. Obwohl undotiertes TiO<sub>2</sub> selbst durch Belichtung mit sichtbarem Licht nicht photoaktiv wird, wurden nur 2,2% RB mittels undotiertem TiO<sub>2</sub> nach der Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter nicht abgebaut. Dieser Abbau von RB kann durch Farbstoffsensibilisierung erklärt werden. Ein solcher Prozess kommt bei fluoreszierenden Farbstoffe leichter vor und ist mittels RB, der ein fluoreszierender Farbstoff ist, bereits intensiv untersucht worden [309, 310, 312, 313].

Da ca. 80% des RB beim undotierten TiO<sub>2</sub> adsorbiert werden, ist es wahrscheinlich, dass die Farbstoffsensibilisierung bei der Belichtung durch einen Kantenfilter, besonders durch einen 420 nm-Kantenfilter, der dominierende Photodegradationsprozess ist. Außerdem wird RB wegen der CO<sub>2</sub>H-Gruppen über „Photo-Kolbe“-Reaktionen leichter abgebaut [11, 307]. Trotzdem erfolgten die Photodegradationen von RB durch dotiertes TiO<sub>2</sub> schneller als durch undotiertes TiO<sub>2</sub>.

Bei Photodegradationen von AB 29 und MG sind die Unterschiede zwischen den DOP-Werten bei undotiertem und dotiertem TiO<sub>2</sub> im Gegensatz zum Befund bei RB größer geworden, wenn die Belichtungen durch Kantenfilter durchgeführt wurden. Der DOP-Wert des Gemisches aus AB 29-Lösung und undotiertem TiO<sub>2</sub>, der bei 43% lag, war nach 20 Min. Belichtung durch einen 420 nm-Kantenfilter auf 34,3% reduziert und ist bei der Photodegradation mit 1 at.-% Nd(OEtOMe)<sub>3</sub>-dotiertem TiO<sub>2</sub> auf 0,89% gesunken. Der DOP-Wert bei der Photodegradation von MG stieg sogar aus Gründen, die nicht untersucht wurden, von 5,3% vor der Belichtung auf 11,4% nach der Belichtung an.

Werden die UV-Anteile im Lichtspektrum Schritt für Schritt mit dem Kantenfilter abgeschnitten, nehmen die Unterschiede zwischen den DOP-Werten der Photodegradationen von MB mit undotiertem und dotiertem TiO<sub>2</sub> ständig ab. Jedoch haben sich anders als bei Photodegradationen von RB die Konzentrationen von MB haben auch bei Photodegradation durch undotiertes TiO<sub>2</sub>, nicht sehr geändert. Die DOP-Werte (ca. 78%) des undotierten und mit 0,5 at.-% Nd(OEtOMe)<sub>3</sub> dotierten TiO<sub>2</sub> sind auf 66% respektive 42% reduziert worden. Es ist zu erkennen, dass, obwohl die Abnahme bei den DOP-Werten

von MB geringer als bei anderen Farbstoffen war, mit dotiertem  $\text{TiO}_2$  höhere Abnahmen erzielt werden konnten.

### **Zusammenfassung**

Die bei parallelen Screening-Untersuchungen verwendeten Photokatalysatoren haben unterschiedliche Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile. Wenn ein Photokatalysator im Wasser dispergiert wird, entstehen Alkohole, die an der Oberfläche des Photokatalysators als Alkoxy-Gruppen vorhanden sind. Diese Gruppen werden bei Belichtungen zusammen mit Farbstoffen abgebaut und deren Photodegradation können nicht mittels UV-Vis-Spektrometrie detektiert werden. Das bedeutet, dass ein Photokatalysator mit hohen organischen Anteilen weniger  $\text{TiO}_2$ -Anteil hat. Die meisten dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver haben höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile und Partikelgrößen als undotiertes  $\text{TiO}_2$ -Pulver. Diese Faktoren führen zu höheren DOP-Werten bei Adsorptionsgleichgewicht bzw. Photodegradation. Die Photodegradationen der Farbstoffe konnten trotz hohen organischen Anteilen und größeren Partikelgrößen bei Belichtung mit vollen oder abgeschnittenen Lichtspektren durch Dotierungen des  $\text{TiO}_2$  mit unterschiedlichen Metallionen beschleunigt werden.

Die Kohlenstoffanteile und Partikelgrößen des undotierten und mit 5 at.-%  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$  dotierten  $\text{TiO}_2$  sind sehr unterschiedlich (8,1 Gew.-% respektive 4 nm für undotiertes und 17,11 Gew.-% respektive 9 nm für 5 at.-%  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$ -dotiertes  $\text{TiO}_2$ ). Dadurch ist die Oberfläche des undotierten  $\text{TiO}_2$  ca. 2,5-fach größer als die des 5 at.-%  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$ -dotierten  $\text{TiO}_2$ . Obwohl dieser Unterschiede in der Oberfläche groß ist, sind die Photodegradationsraten der Farbstoffe mit ein paar Ausnahmen höher. Da bei den XRD-Diffraktogrammen des mit 5 at.-%  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$  dotierten  $\text{TiO}_2$  keine ausgeprägte Kristallstruktur zu erkennen ist (vgl. 5.3.1), ist zu vermuten, dass die Kristallstruktur für die photokatalytische Degradation keine Rolle.

Wie in der Literatur berichtet und auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, existieren optimale Dotiermittelmengen bei Photodegradation der Farbstoffe durch dotierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden [74, 75, 79, 82, 85, 89, 90, 97, 105, 314, 315]. In dieser Arbeit wurden die Mengen an Dotiermitteln meist in relativ großen Intervallen variiert. Es ist daher möglich, dass die in dieser Arbeit angesetzten optimale Menge an Dotiermittel vom „realen“ Optimum in Abhängigkeit von der Intervallgröße mehr oder weniger abweicht.

Auf den ersten Blick sind keine klaren Beziehungen zwischen den Verschiebungen bei den Absorptionskanten der dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver in den UV-Vis-Spektren und den Photodegradationsraten zu finden. Beispielweise sind die Verschiebungen der Absorptionskanten der mit  $\text{Nd}(\text{OEtOMe})_3$ -dotierten  $\text{TiO}_2$ -Proben sind deutlich geringer, als bei den Absorptionskanten mit des  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$ -dotierten  $\text{TiO}_2$ , obwohl die Photodegradationsraten der Farbstoffe bei  $\text{Nd}(\text{OEtOMe})_3$ -dotiertem  $\text{TiO}_2$  bei Belichtungen durch einen 420 nm-Kantenfilter höher sind. Die Liste der jeweils 5 besten Photokatalysatoren besteht fast jedes Mal aus mit unterschiedlichen Metallionen dotiertem  $\text{TiO}_2$  bei Photodegradationen der unterschiedlichen Farbstoffe nach Belichtungen ohne/mit Kantenfilter. Daher sind weitere Untersuchungen notwendig, um den Zusammenhang die zwischen den Dotierungen und den Photodegradationen der Farbstoffe aufzuklären. Deshalb sollten die Photodegradationsversuche in weiteren mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Mengen, Farbstoffen, Farbstoffkonzentrationen usw. durchgeführt werden.

Die mit  $\text{Nd}(\text{OEtOMe})_3$ -dotierten  $\text{TiO}_2$  sind am häufigsten in der Liste der 5 besten Photokatalysatoren aufgetreten. Die am zweithäufigsten in dieser List aufgetretenen Kombinationen sind mit  $\text{SnCl}_4$ -dotierten Photokatalysatoren. Die Reihenfolge der in der Liste der 5 besten Photokatalysatoren aufgetretenen Dotierungen ist:

$\text{Nd}(\text{OEtOMe})_3$  (17 Mal) >  $\text{SnCl}_4$  (9 Mal) >  $\text{MoCl}_4$  (8 Mal) >  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$  (7 Mal) >  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{WCl}_6$  (4 Mal) >  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  und  $\text{In}(\text{OAc})_3$  (2 Mal) >  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , ITO,  $\text{Co}(\text{OAc})_3$  und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (1 Mal).

Mit dem parallelen Screening-Verfahren konnten die vier unterschiedlichen organischen Farbstoffe mit zahlreichen Photokatalysatoren getestet werden. Da bei diesem Verfahren homogene Dispersionen der Photokatalysatoren nötig sind, konnten keine Vergleiche mit Pulvern, die über unterschiedliche Verfahren hergestellt oder kommerziell erhältlich waren, durchgeführt werden.

#### **5.4.2. Untersuchungen der Photodegradationen der Farbstoffe von über Autoklavbehandlung hergestellten undotierten $\text{TiO}_2$ -Partikeln**

Um den Einfluss der Herstellungsbedingungen von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln auf die Photodegradation organischer Farbstoffe festzustellen, wurde ebenfalls die Methode des parallelen Screenings durchgeführt.

Die  $\text{TiO}_2$ -Pulver, die durch Autoklavbehandlung unter unterschiedlichen Bedingungen (TPT-Konzentration, Temperatur, Behandlungszeit) hergestellt wurden, sind in Tabelle 34 aufgeführt. Bei der Trocknung der erhaltenen Pulver unter Vakuum wurde die Zeit nicht

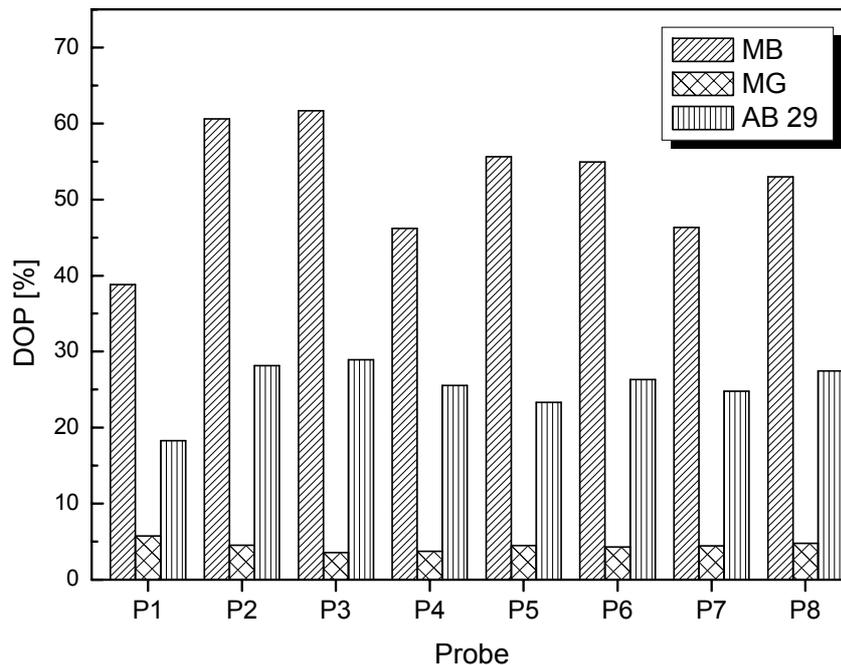
berücksichtigt. Dadurch ist es zu unregelmäßigen Unterschieden zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffanteilen der Pulver gekommen.

**Tabelle 34. Herstellungsbedingungen sowie Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile der durch Autoklavbehandlung hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

Probe	TPT-			Kohlenstoff- anteil [Gew.-%]	Wasserstoff- anteil [Gew.-%]
	Konzentration [Gew.-%]	Temperatur [°C]	Behandlung- zeit [Min.]		
P1	14	225	90	8,1	2,11
P2	35	200	35	7,3	2,3
P3	35	200	50	6,5	2,13
P4	35	200	90	9,3	2,32
P5	35	225	90	6,7	1,86
P6	35	225	90	4,1	1,67
P7	35	250	90	6,7	1,93
P8	40	200	90	6,8	1,95

Um herauszufinden, wie sich die Herstellungsbedingungen auf die Photodegradationen der organischen Farbstoffe auswirken, wurden die Photodegradationen von AB 29, MG und MB entsprechend hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikeln untersucht. Der Farbstoff RB wurde bei den Photodegradationsversuchen wegen seiner leichteren Farbstoffsensibilisierung nicht verwendet. Die Gemische aus Farbstofflösungen und TiO<sub>2</sub>-Partikeln wurden ohne Kantenfilter belichtet. Bei der Herstellung begannen die Partikelgrößen der gebildeten TiO<sub>2</sub>-Partikel ab einer TPT-Konzentration von 50 Gew.-%, deutlich zuzunehmen. Da die Photodegradationen der Farbstoffe sich in Abhängigkeit von den Partikelgrößen bzw. den Oberflächengrößen der verwendeten Photokatalysatoren ebenfalls verändern, wurden die Photodegradationsversuche an TiO<sub>2</sub>-Partikeln, die mit bis zu 40 Gew.-% TPT-Konzentration hergestellt wurden, durchgeführt, um die zusätzliche Einflussgröße, die von unterschiedlichen Partikelgrößen herrühren könnte, auszuschließen.

In Bild 105 werden die DOP-Werte von MB, MG und AB 29 nach 5 Min. Belichtung ohne Kantenfilter dargestellt.



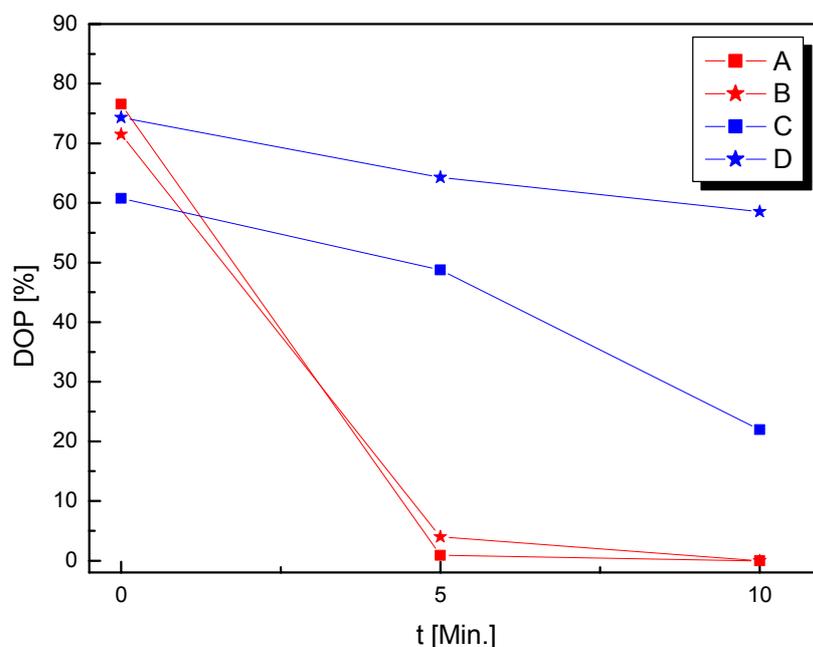
**Bild 105. Die DOP-Werte von MB, MG und AB 29 nach 5 Min. Belichtung ohne Kantentfilter mit unter unterschiedlichen Bedierungen hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikeln.**

Bei den Photodegradationen von MG durch TiO<sub>2</sub>-Proben sind kaum Unterschiede zwischen den DOP-Werten zu erkennen. Die Farbstoffe AB 29 und MB sind durch unterschiedliche TiO<sub>2</sub>-Partikel (von P2 bis zu P8) fast gleichmäßig abgebaut worden. Die kleinen Unterschiede zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffanteilen der TiO<sub>2</sub>-Pulver könnten zu leicht unterschiedlichen DOP-Werten geführt haben.

Die Photodegradationen von MB und AB 29 durch P2 sind etwas besser als durch andere TiO<sub>2</sub>-Proben. Die Partikelgrößenverteilungen der hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel konnten wegen der OR-Gruppen, die an der Oberflächen der TiO<sub>2</sub>-Partikel vorhanden sind und durch ihre Existenzen die Adsorption des Stickstoffes verhindern (vgl. Kapitel 5.1.3), mittels BET-Oberfläche Messungen nicht korrekt vermessen werden. Deshalb ist versucht worden, die Partikelgrößenverteilungen aus den TEM-Aufnahmen zu ermitteln. Die Auswertung erfolgt nur aus einem kleinen Bereich des TEM-Bildes und dabei sind die Fehlerquoten meist relativ hoch, besonders bei Auswertungen der TEM-Bilder von Nanopartikeln. Beispielweise führt eine falsche Schätzung von 1 nm bei der Auswertung eines Partikels mit einer Partikelgröße von 100 nm zu 1% Fehlerquote während die Fehlerquote bei der Auswertung eines Partikels mit einer Partikelgröße von 5 nm bei 20% liegt. Das heißt, dass ein Fehler von 1 nm bei TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit den Partikelgrößen 5 nm bzw. 100 nm 25% bzw. 1% Fehler in der

Abschätzung der Oberfläche verursacht. Da die TPT-Konzentration bei der Herstellung von P1 mehr als 2-fach niedriger war, ist es wahrscheinlich, dass P1 eine kleinere Partikelgrößenverteilung besitzt. Aus diesem Grund können MB und AB 29 durch P1 etwas besser abgebaut werden. Wenn die Unterschiede zwischen den Kohlenstoffanteilen und den Partikelgrößen mitgerechnet werden, scheinen MB und AB 29 bei allen TiO<sub>2</sub>-Proben mit identischen Raten photodegradiert zu sein.

Aufgrund der höheren Kohlenstoff- und Chloridanteile bei Autoklav-TiO<sub>2</sub> (8,10 und 1,3 Gew.-%) und bei Rückfluss-TiO<sub>2</sub> (19,3 und 5 Gew.-%) wurden Sole mit vergleichbaren TiO<sub>2</sub>-Feststoffanteilen aus Autoklav- und Rückfluss-TiO<sub>2</sub>-Pulver wie üblich mit Hilfe von Salzsäure in Wasser zubereitet. und danach wurden die Photodegradationen der Farbstoffe RB und AB 29 bei Belichtung ohne Kantenfilter untersucht. Die Veränderungen der DOP-Werte in Abhängigkeit von der Belichtungszeit sind in Bild 106 dargestellt.



**Bild 106.** Die Veränderungen der DOP-Werte von RB durch (A) Autoklav-TiO<sub>2</sub> und (B) Rückfluss-TiO<sub>2</sub>, und von AB 29 durch (C) Autoklav-TiO<sub>2</sub> und (D) Rückfluss-TiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Belichtungszeit bei Belichtung ohne Kantenfilter.

Der Farbstoff RB wurde wie bei den vorhergehenden Photodegradationsuntersuchungen durch beide TiO<sub>2</sub>-Pulver schnell und gleichzeitig abgebaut. Die TiO<sub>2</sub>-Pulver zeigen kaum Unterschiede in den Photodegradationsraten, obwohl in dem Sol, das mit Rückfluss-TiO<sub>2</sub> hergestellt wurde, ein höherer Kohlenstoffanteil vorhanden ist. Dagegen ist der Einfluss der Unterschiede der Kohlenstoffanteile bei den Photodegradationen von AB 29 deutlich zu

erkennen. Das Rückfluss-TiO<sub>2</sub> hat höhere Chloridanteile bzw. mehr adsorbierte Chloridionen an der Oberfläche als das Autoklav-TiO<sub>2</sub>. Dadurch wird vermutlich die Adsorption des Farbstoffs verhindert. Die Abnahme der Photodegradation des AB 29 durch Rückfluss-TiO<sub>2</sub> fällt wahrscheinlich wegen der höheren Kohlenstoffanteile und niedrigerer Farbstoffadsorption geringer aus.

## **5.5. Untersuchungen von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten**

### **5.5.1. Untersuchungen modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel**

Die Veränderung der chemischen Verbindungen durch die eingesetzten Modifikatoren können durch IR-Spektrometrie leicht festgestellt werden (siehe Kapitel 5.1.4). Aus diesem Grund kommt die IR-Spektrometrie bei den Untersuchungen zum Einsatz, die zeigen sollen, wie die Modifikatoren sich an den TiO<sub>2</sub>-Partikel binden und welche Mengen von Modifikatoren zur optimalen Oberflächenmodifizierungen benötigt werden.

#### **5.5.1.1. Untersuchungen der Silan-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel**

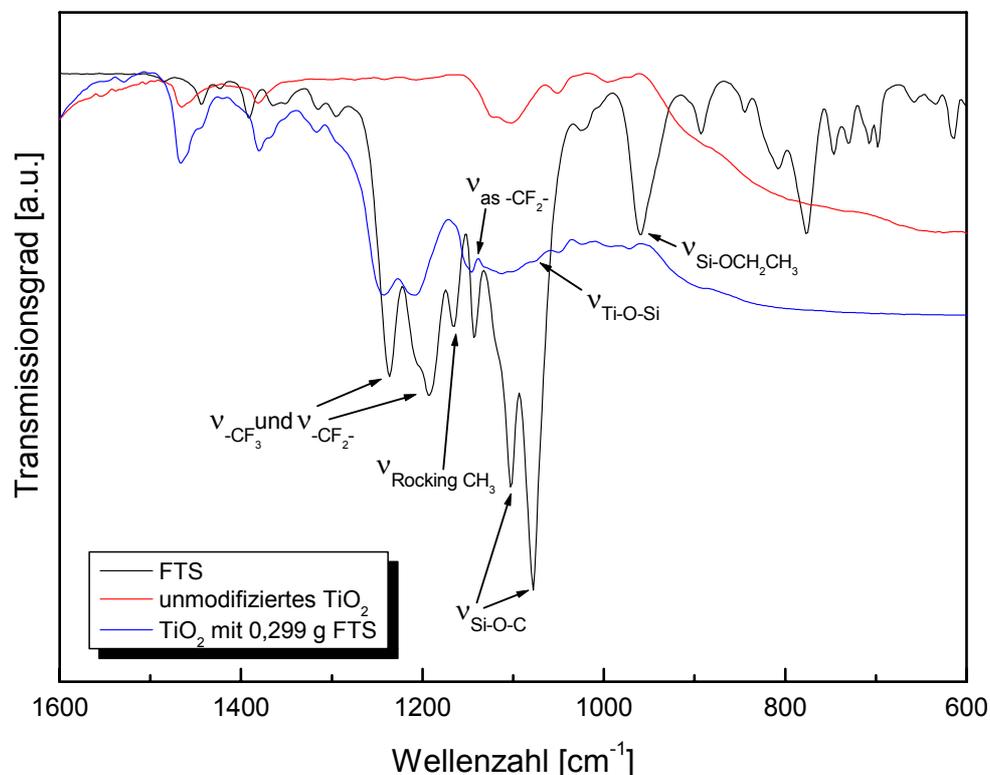
Als Beispiel für die Modifizierung mit Silanen wurde die Modifizierung der 16 Stunden unter Rückfluss behandelten TiO<sub>2</sub>-Partikel mit FTS (1-H,1-H,2-H, 2-H-Perfluorooctyltriethoxysilan) ausführlich untersucht.

Es wurde gefunden, dass 3,6 FTS/nm<sup>2</sup> zur Modifizierung der TiO<sub>2</sub>-Partikel (Anatas) benötigt werden [316]. Da sich Pentoxygruppen an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel befinden, konnte die exakte Oberfläche durch BET-Messungen nicht festgestellt werden (vgl. Kapitel 5.1.3). Deshalb wurde die Oberfläche durch die Gleichung

$$\text{Oberfläche (in m}^2\text{/g)} = 3 / (\text{Halbmesser der Partikel (in m)} \times \text{Dichte der Partikel (in g/m}^3\text{)}),$$
 theoretisch berechnet, wobei als Dichte von Anatas  $3,88 \times 10^6 \text{ g/m}^3$  verwendet wurde. Dabei wird angenommen, dass die aus den TEM-Bildern der TiO<sub>2</sub>-Partikel ermittelte Partikelgröße 5 nm beträgt und die Partikel außerdem kugelförmig sind. Die Berechnung der Oberfläche nach obiger Gleichung ergab einen Wert von 310 m<sup>2</sup>/g. Jedoch ist dieser Oberflächenwert eine sehr grobe Schätzung und diente nur als Anhaltspunkt. Weil die TiO<sub>2</sub>-Partikel in Wirklichkeit nicht kugelförmig sind (vgl. Kapitel 5.1.2), konnte keine genaue Partikelgrößenverteilung aus den TEM-Aufnahmen ermittelt werden. Die Berechnungen der theoretischen Oberfläche (310 m<sup>2</sup>/g) und des Platzbedarfes an der Oberfläche von FTS (3,6 FTS/nm<sup>2</sup>) haben ergeben, dass 0,099 g FTS pro 1g TiO<sub>2</sub>-Pulver benötigt wird, um 10% der gesamten Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit FTS bedecken zu können. Die verwendete FTS-Menge wurde Schritt für Schritt (0,099, 0,198, 0,299, 0,396 und 0,495 g pro 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver)

erhöht. Nach der Modifizierung mit 0,495 g FTS wurde eine weiße, klebrige Masse erhalten, der in MEK nicht dispergiert werden konnten.

In Bild 57 sind die IR-Spektren des reinen FTS, des unmodifizierten und des mit 0,299 g FTS modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Pulvers abgebildet. Im Spektrum von reinem FTS sind die Schwingungen von  $-\text{CF}_3$  und  $-\text{CF}_2-$  bei  $1236\text{ cm}^{-1}$  und  $1190\text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrische Streckschwingung von  $-\text{CF}_2-$ -Gruppen bei  $1143\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Schwingungen der  $-\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppen in FTS stammen bei  $1166\text{ cm}^{-1}$  von der Rocking-Schwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen, bei  $1102\text{ cm}^{-1}$ ,  $1078\text{ cm}^{-1}$  und  $840\text{--}770\text{ cm}^{-1}$  von der Streckschwingung und der Deformationsschwingung der Si-O-C-Gruppen und bei  $960\text{ cm}^{-1}$  von der Schwingung der Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen [317-319].



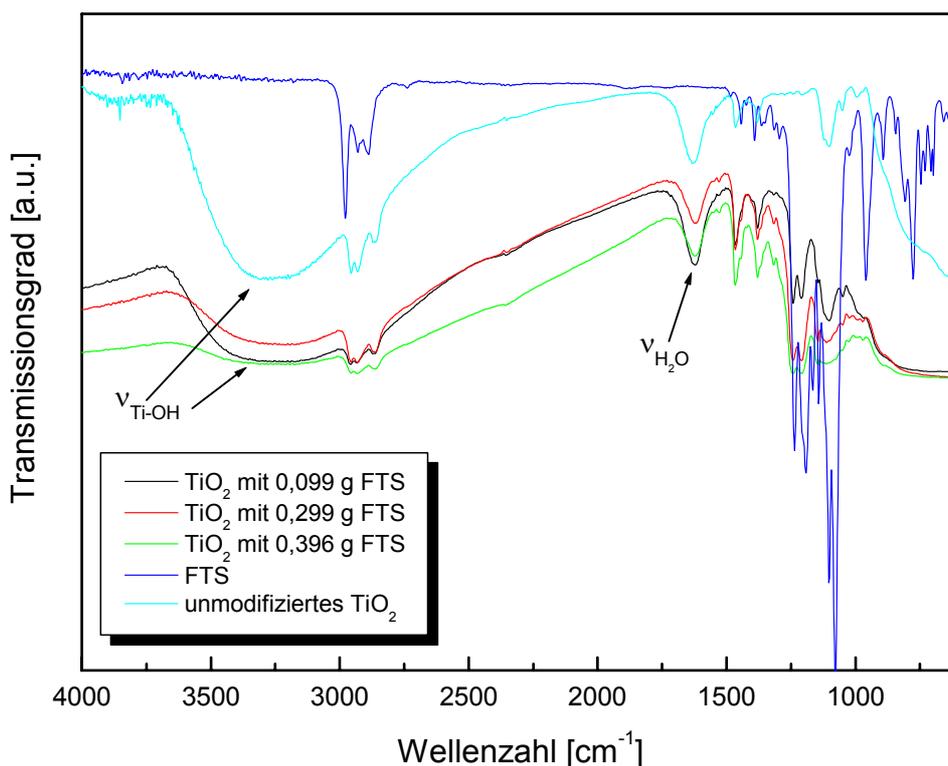
**Bild 107. Die IR-Spektren von FTS, unmodifiziertem  $\text{TiO}_2$ - und mit 0,299 g FTS modifiziertem  $\text{TiO}_2$ -Partikeln.**

Die Schwingungspeaks, die bei  $960\text{ cm}^{-1}$  von der Schwingung der Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen und bei  $1166\text{ cm}^{-1}$  von der Rocking-Schwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppen in dem IR-Spektrum von FTS vorhanden sind, sind im IR-Spektrum des mit FTS modifizierten  $\text{TiO}_2$  nicht mehr zu sehen. Dagegen sind die Schwingungspeaks bei  $1236\text{ cm}^{-1}$ ,  $1190\text{ cm}^{-1}$  und  $1143\text{ cm}^{-1}$ , die aus

Schwingungen von  $-CF_3$  und  $-CF_2$ -Gruppen stammen, deutlich zu erkennen. Die Verschiebungen der Peaks sind wahrscheinlich auf die Modifizierung zurückzuführen.

In der Literatur wird berichtet, dass der Schwingungspeak der Ti-O-Si-Verbindung zwischen  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist [320-322]. In diesem Bereich befindet sich auch der Schwingungspeak der Ti-O-C-Bindung (Pentoxygruppen an der Oberfläche) (vgl. Kapitel 5.1.4). Jedoch rührt der Schwingungspeak, der sich als sehr kleine Schulter bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  befindet, möglicherweise von der Ti-O-Si-Bindung. Falls eine Vernetzung zwischen Silanen, die an die Oberfläche der  $TiO_2$ -Partikel gebunden sind, vorkommt, sind die entsprechenden Schwingungspeaks, die aus Schwingungen von Si-O-Si-Verbindungen herrühren zwischen  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  zu finden [316, 318, 322, 323]. Wegen Überlappungen in diesem Bereich ist es jedoch unmöglich festzustellen, ob Vernetzungen zwischen den Silanen stattgefunden haben.

Aufgrund ihres niedrigeren Kohlenstoffanteils wurden die  $TiO_2$ -Partikel, welche durch Autoklavbehandlung bei  $250\text{ °C}$  für 6 Stunden hergestellt wurden, mit FTS modifiziert, um den Kondensationsgrad von FTS an der Oberfläche durch  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Messung bestimmen zu können. Unter Single-Pulse-Bedingungen (direkte Anregung des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns) wurde nach 24 Stunden Akkumulation kein Spektrum modifizierter  $TiO_2$ -Partikel erhalten. Die Ursache sind möglicherweise große Spin-Gitter-Relaxationszeiten im modifizierten Pulver.



**Bild 108. IR-Spektren der FTS, der unmodifizierten TiO<sub>2</sub>- und der mit 0,099; 0,299; und 0,396 g FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel.**

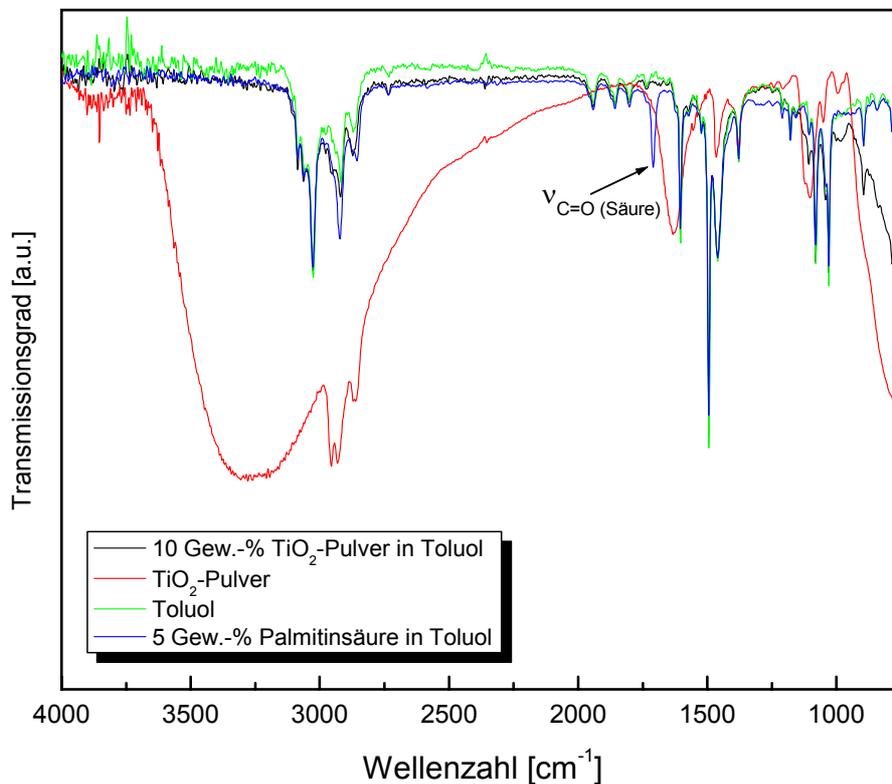
Wurde mit erhöhten FTS Mengen modifiziert so führten die zu Abnahmen bei den Absorptionspeaks bei 3275 cm<sup>-1</sup> und 1630 cm<sup>-1</sup>, die von OH-Gruppen vom TiO<sub>2</sub> und adsorbiertem Wasser an der Oberfläche stammen, vorgekommen. Diese Abnahmen des Absorptionspeaks der OH-Gruppen weist darauf hin, dass die FTS-Moleküle chemisch an die Oberfläche von TiO<sub>2</sub> gebunden sind.

#### 5.5.1.2. Untersuchungen der Palmitinsäure-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel

Die Pentoxygruppen an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel können bei der Modifizierung mit Palmitinsäure in Toluol ausgetauscht werden.

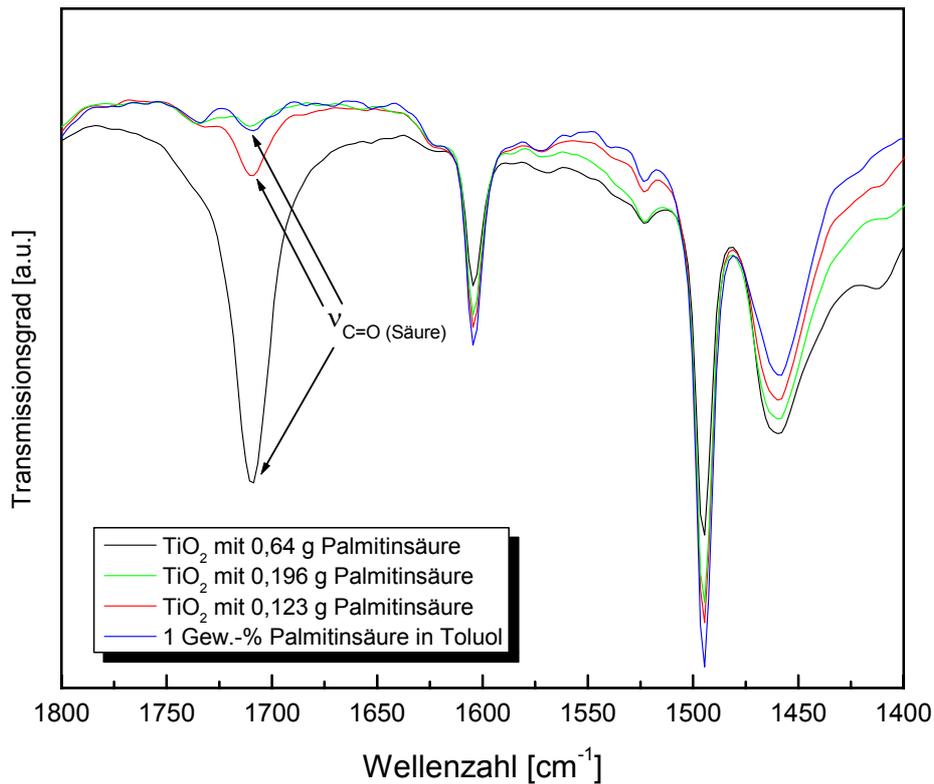
Das Sol mit 10 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Pulver und die Lösung mit 5 Gew.-% Palmitinsäure sind in Toluol zubereitet worden. IR-Spektren der Sole wurden mittels der ATR-Methode aufgenommen und mit den IR-Spektren von Toluol und TiO<sub>2</sub>-Pulver, dessen IR-Spektrum vom Pulver mit der KBr-Pellet-Methode aufgenommen worden sind, verglichen worden (siehe Bild 109). Die Absorptionspeaks der OH-Gruppen und des adsorbierten Wassers an den TiO<sub>2</sub>-Partikeln sind im IR-Spektrum des TiO<sub>2</sub>-Sols wahrscheinlich wegen

Verschiebungen durch den Lösemittelleffekt oder aufgrund niedrigerer Konzentration nicht zu sehen. Der Schwingungspeak von C=O (Säure) im IR-Spektrum von 5 Gew.-% Palmitinsäure in Bild 109 bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Daher sind die Veränderungen am Absorptionspeak der C=O-Gruppen untersucht worden, um die Modifizierungen mit Palmitinsäure zu verfolgen.



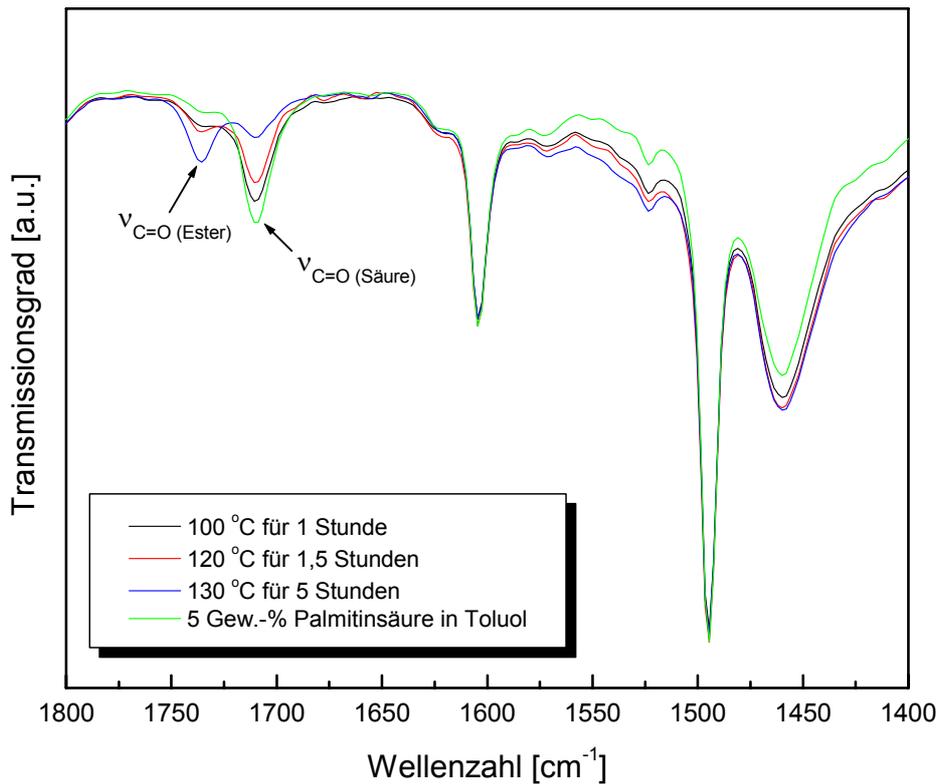
**Bild 109. IR-Spektren der 10 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ -Pulver in Toluol,  $\text{TiO}_2$ -Pulver, Toluol und Lösung mit 5 Gew.-% Palmitinsäure.**

Wenn der gesamte Kohlenstoffanteil des  $\text{TiO}_2$ -Pulvers als Pentoxygruppen berechnet wird, würden 0,64 g Palmitinsäure pro Gramm  $\text{TiO}_2$ -Pulver benötigt werden, um alle Pentoxygruppen mit Palmitinsäure austauschen zu können. Deshalb wurden je 1g  $\text{TiO}_2$ -Pulver 0,64 g, 0,213 g und 0,196 g Palmitinsäure bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde behandelt und die IR-Spektren mittels der ATR-Methode aufgenommen. Im IR-Spektrum des mit 0,64 g Palmitinsäure modifizierten  $\text{TiO}_2$  ist der Absorptionspeak der C=O (Säure)-Gruppen sehr groß. Als die Palmitinsäuremenge auf 0,196 g reduziert wurde, war der Absorptionspeak der entsprechenden Probe analog zum Absorptionspeak von 1 Gew.-% Palmitinsäure in Toluol (siehe Bild 110). Vergleiche der IR-Spektren haben ergeben, dass 0,088 g Palmitinsäure zur Modifizierung bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  eine Stunde benötigt wird.



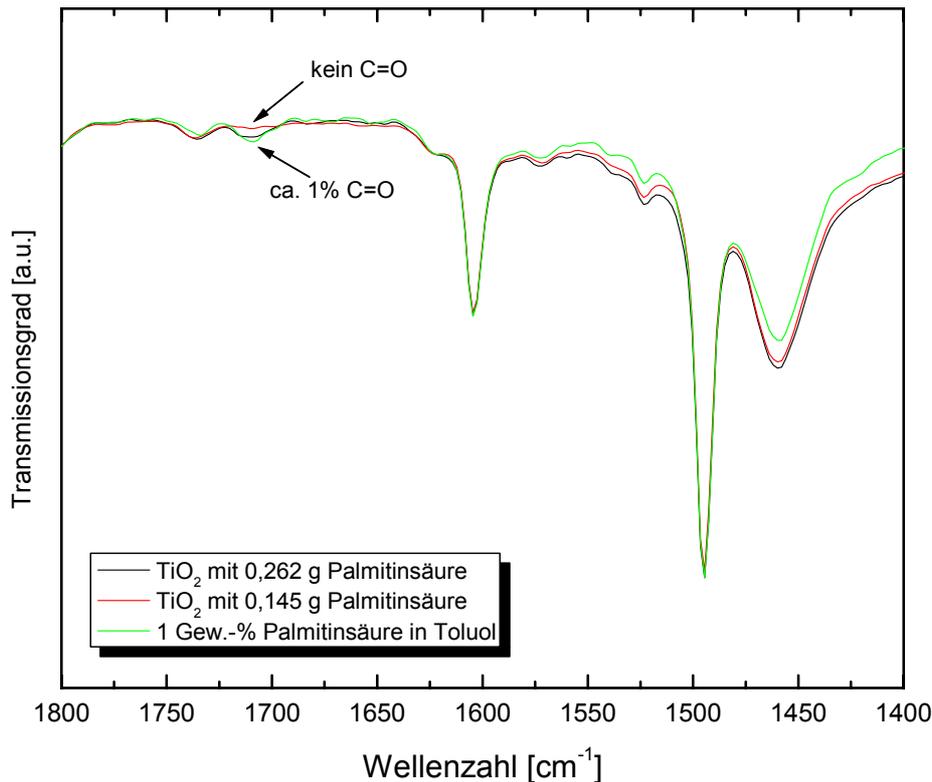
**Bild 110. IR-Spektren der mit 0,64 g, 0,196 g und 0,123 g Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel und 1 Gew.-% Palmitinsäure in Toluol.**

Um mehr Pentoxygruppen austauschen zu können, sind die Modifizierungen der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Palmitinsäure bei unterschiedlichen Temperaturen und Behandlungszeiten durchgeführt worden. Durch Rückflusskochen des Gemischs aus Palmitinsäure und TiO<sub>2</sub>-Pulver in Toluol bei 100 °C für eine Stunde, wurden die ausgetauschten Mengen der Pentoxygruppen auf 0,64 g Palmitinsäure pro 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver erhöht. Weitere Temperaturerhöhungen und längere Behandlungszeiten verursachen eine Verschiebung von 25 cm<sup>-1</sup> beim Absorptionspeak der C=O-Gruppen (Säure). Diese Verschiebung weist auf die stattfindende Veresterung zwischen der freien organischen Säure und Alkohol hin (siehe Bild 111).



**Bild 111. IR-Spektren der 5 Gew.-% Palmitinsäure in Toluol, mit 0,64 g Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel nach der Behandlung bei 100 °C für eine Stunde, bei 120 °C für 1,5 Stunden und bei 130 °C für 5 Stunden.**

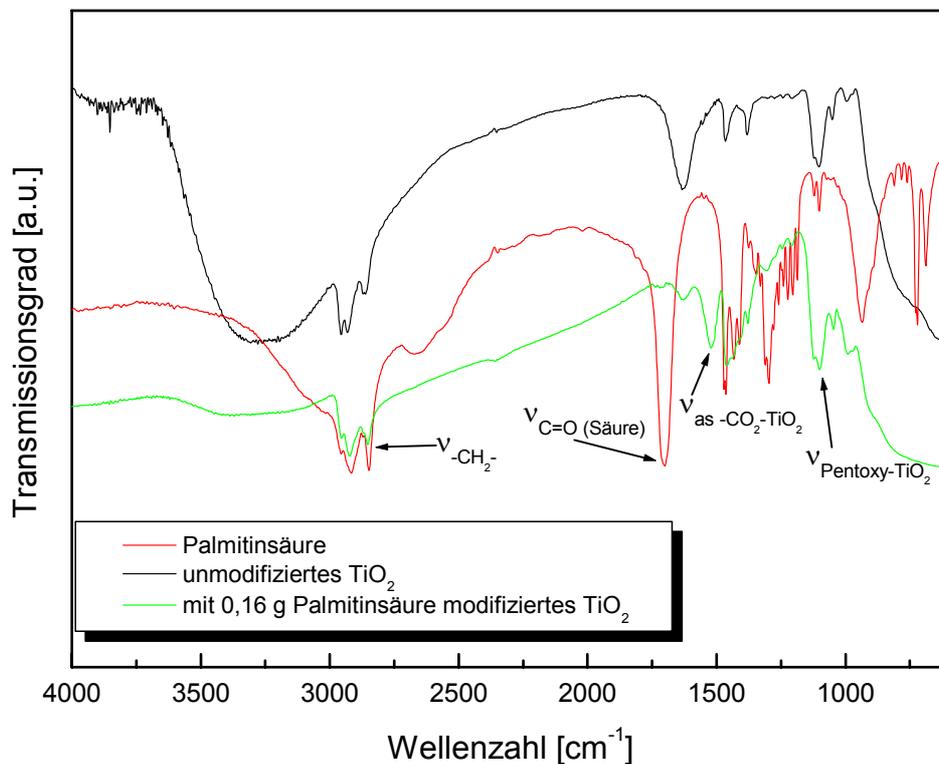
Wurde je 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,262 g Palmitinsäure bei 100 °C für eine Stunde gekocht, so entsprach die Größe des Absorptionspeaks der C=O (Säure)-Gruppen im IR-Spektrum der des Absorptionspeaks von 1 Gew.-% Palmitinsäure in Toluol. Nach der Modifizierung mit 0,145 g Palmitinsäure war jedoch kein Absorptionspeak der C=O-Gruppen bei 1710 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die optimale Modifikatormenge kann zwischen 0,262 g und 0,145 g liegen (siehe Bild 112).



**Bild 112. IR-Spektren der mit 0,262 g und 0,145 g Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel und 1 Gew.-% Palmitinsäure in Toluol.**

Zuletzt wurde 1 g von TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,16 g Palmitinsäure bei 100 °C für eine Stunde gekocht und dann das Toluol unter Vakuum entfernt. Die IR-Spektren dieser modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel und der reinen Palmitinsäure wurden mittels der KBr-Pellet-Methode aufgenommen. In den IR-Spektren (siehe Bild 113) der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel und der reinen Palmitinsäure sind die Schwingungen von -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen 2985-2755 cm<sup>-1</sup> und 1480-1335 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Nach der Modifizierung haben die Absorptionspeaks der -CH<sub>2</sub>-Gruppen, besonders der Absorptionspeak bei 2855 cm<sup>-1</sup>, deutlich zugenommen. Die C=O-Gruppe von Palmitinsäure verursacht einen Absorptionspeak bei 1701 cm<sup>-1</sup>. Diese Absorptionsbande hat sich wegen des Lösemittelleffekts auf 1710 cm<sup>-1</sup> (siehe Bild 109) verschoben. Ein deutlicher Absorptionspeak der C=O-Gruppen um 1701 cm<sup>-1</sup> ist im IR-Spektrum des modifizierten TiO<sub>2</sub> nicht erkennbar. In der Literatur wird berichtet, dass die Absorptionspeaks der an der Oberfläche gebundenen -CO<sub>2</sub>-Gruppen bei 1590 cm<sup>-1</sup> (asymmetrische Streckschwingung) und bei 1445 cm<sup>-1</sup> (symmetrische Streckschwingung) zu erkennen sind falls die organischen Säuren sich über „Brückung“ an TiO<sub>2</sub>-Partikel binden. Falls die organischen Säuren sich an TiO<sub>2</sub>-Partikel „zweizählig“ binden, sind asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen bei 1540-

1520  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1445  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden. Im IR-Spektrum der mit Palmitinsäure modifizierten  $\text{TiO}_2$  ist die asymmetrische Schwingung um 1519  $\text{cm}^{-1}$ , die im IR-Spektrum des unmodifizierten  $\text{TiO}_2$  nicht existiert, deutlich zu sehen. Die symmetrische Schwingung der  $-\text{CO}_2-\text{TiO}_2$ -Gruppen bei 1445  $\text{cm}^{-1}$  ist von den Absorptionspeaks der  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CH}_2$ -Gruppen überlappt worden. Die symmetrische Streckschwingung von  $-\text{CO}_2-\text{TiO}_2$  bei 1519  $\text{cm}^{-1}$  deutet darauf hin, dass die organischen Säuren an der Oberfläche „zweizählig“ gebunden sind. Die Anwesenheit des Absorptionspeaks der Ti-O-C-Gruppen bei 1105  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum des modifizierten  $\text{TiO}_2$  weist darauf hin, dass nicht alle Pentoxygruppen an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel durch organische Säuren ersetzt werden konnten [156, 209, 324]. Die organischen Säuremoleküle, die zuerst an der Oberfläche gebunden sind, verhindern wahrscheinlich räumlich das weitere Ersetzen von Pentoxygruppen durch organische Säuregruppen.



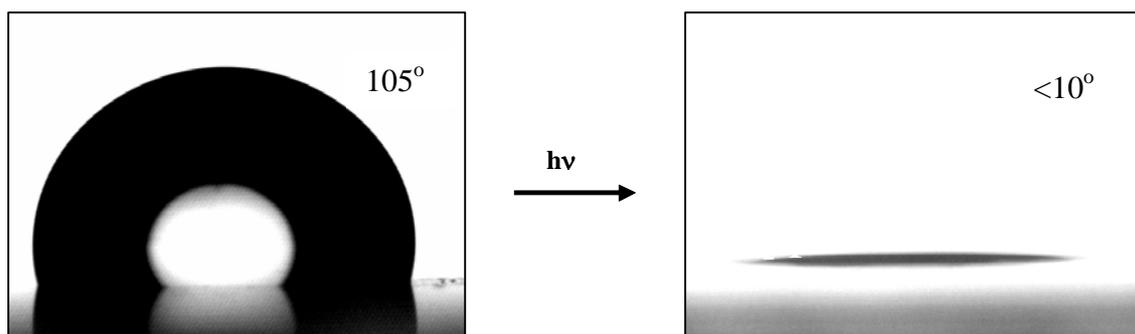
**Bild 113.** IR-Spektren der Palmitinsäure, des unmodifizierten  $\text{TiO}_2$  und des mit 0,16 g Palmitinsäure modifizierten  $\text{TiO}_2$ .

## 5.5.2. Charakterisierung der Selbstorganisation modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in unterschiedlichen Lack-Systemen

### 5.5.2.1. Untersuchungen selbstorganisierender Schichten mit FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel im GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystem

Findet Selbstorganisation modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel innerhalb einer Schicht statt, so sind zahlreiche modifizierte TiO<sub>2</sub>-Partikel im oberflächennahen Schichtbereich vorhanden. Somit wird die Oberflächenenergie der Schicht wegen des Vorhandenseins der hydrophoben Modifikatoren an den TiO<sub>2</sub>-Partikeln niedriger sein als in einer Schicht, in der keine Selbstorganisation der TiO<sub>2</sub>-Partikel stattgefunden hat. Diese Verringerung der Oberflächenenergie kann durch die Messung des Kontaktwinkels der Schicht gegen eine Testflüssigkeit (im Rahmen dieser Arbeit: Wasser) bestimmt werden. Hier gilt: Je niedriger die Oberflächenenergie, desto größer der Kontaktwinkel gegen das Wasser. Wenn die Schicht, in der die Selbstorganisation stattgefunden hat, belichtet wird, werden die Modifikatoren an den TiO<sub>2</sub>-Partikeln oxidiert, wodurch die Schicht Superhydrophilie zeigt (siehe Kapitel 5.5.4).

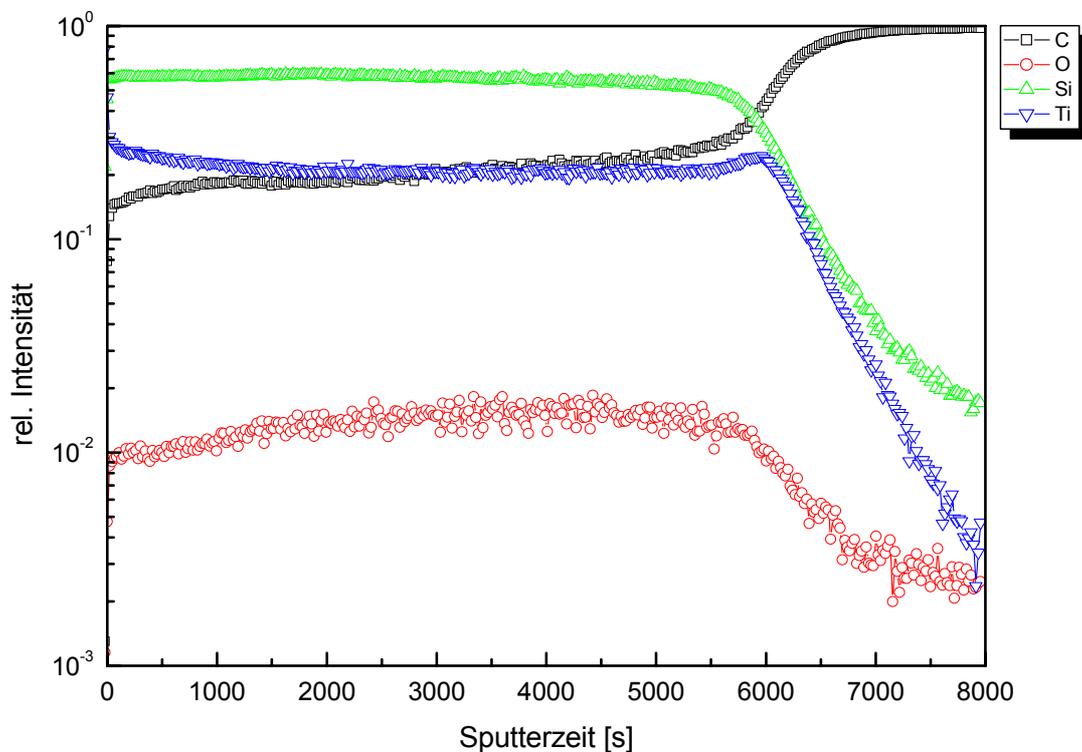
Nachdem die Gemische aus modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln und GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystem auf PC-Substraten appliziert worden sind, wurden Schichtdicken von 7 µm und 2,4 µm für eine Schicht mit 1,4 respektive 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Anteil gemessen. Nach Belichtung dieser Schichten mit UV-Licht sanken die Kontaktwinkel gegen Wasser von >90° auf <10° (siehe Bild 114).



**Bild 114. Veränderungen des Kontaktwinkels gegen Wasser an der Schicht aus GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystem und 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> nach Belichtung.**

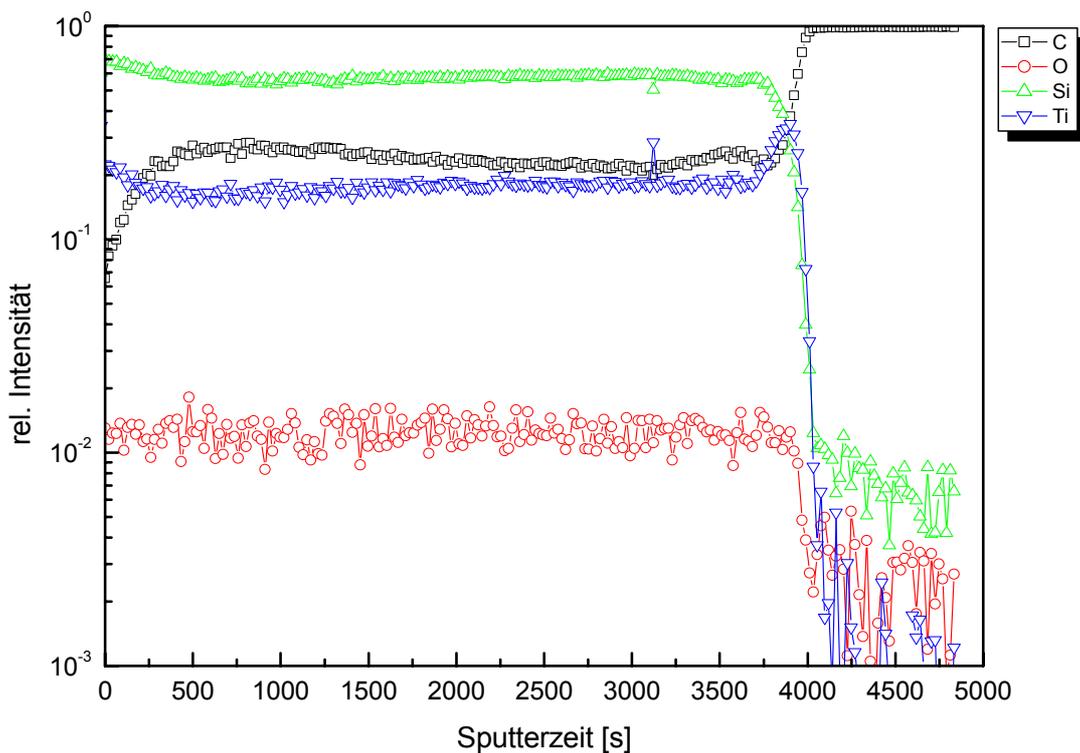
Um Tiefenprofile der in den Schichten vorhandenen Elemente zu vermessen bzw. die Selbstorganisation von TiO<sub>2</sub>-Partikel zu untersuchen, wurden eine von den jeweiligen Schichten, in denen 1,4 Gew.-% und 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Anteile vorhanden sind, mit UV-Licht

belichtet, bis der Kontaktwinkel gegen Wasser unter  $10^\circ$  sank. Danach wurden SIMS-Analysen der belichteten und unbelichteten Schichten durchgeführt worden.



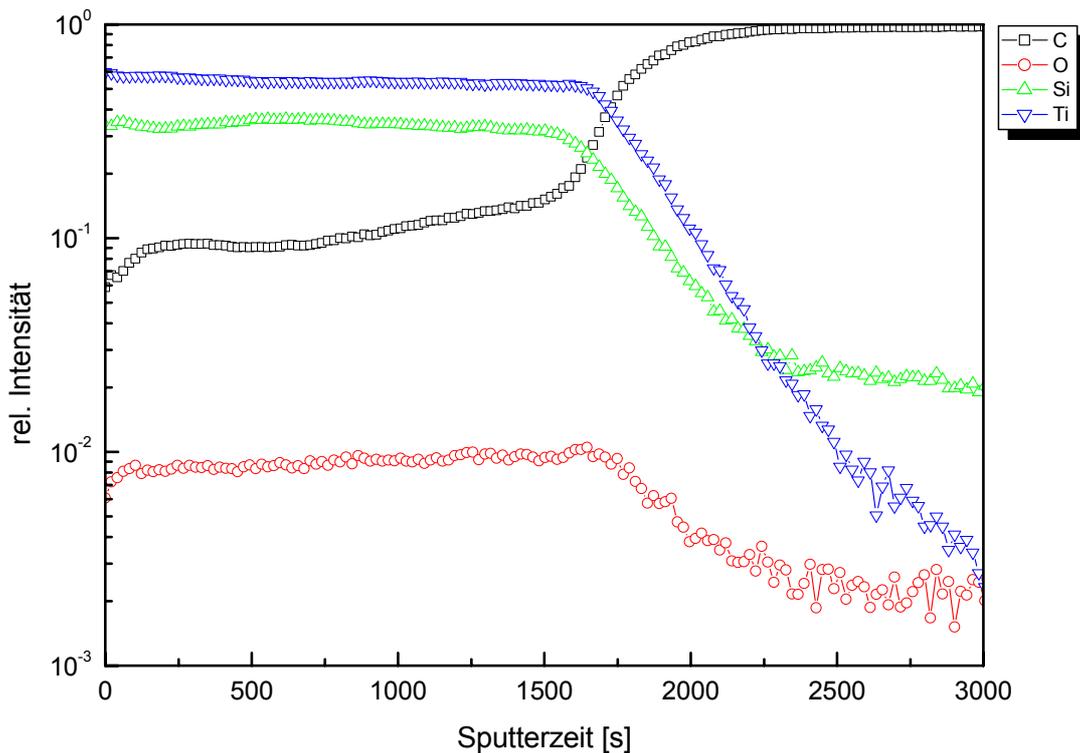
**Bild 115. SIMS-Sputterzeitprofile der unbelichteten Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> und 1,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>.**

Falls keine Gradientenbildung der TiO<sub>2</sub>-Partikel in den Schichten stattfindet, werden die Atomverhältnisse von Si zu Ti im GLYMO<sub>H</sub>-Lack mit 1,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> 33 und im GLYMO<sub>H</sub>-Lack mit 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> 8,5 betragen. In den Ergebnissen der Sputterzeitprofile aus der SIMS-Analyse (siehe Bild 115), die an der Schicht mit 1,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> durchgeführt wurde, betrug das Atomverhältnis von Si zu Ti 2 statt 33. Dieses Verhältnis ist am Anfang der Sputterzeitprofile d.h. nahe an der Schichtoberfläche maximal. Mit zunehmender Sputterzeit ( $t_s$ ) bis zu ca. 5700 s nimmt die relative Intensität des Ti bzw. das Verhältnis Ti/Si langsam ab. Ab  $t_s=5700$  s nimmt die relative Intensität des Ti rasch ab, als der Intensitätsabfall des Si ab ca.  $t_s=7000$  s kleiner wird.



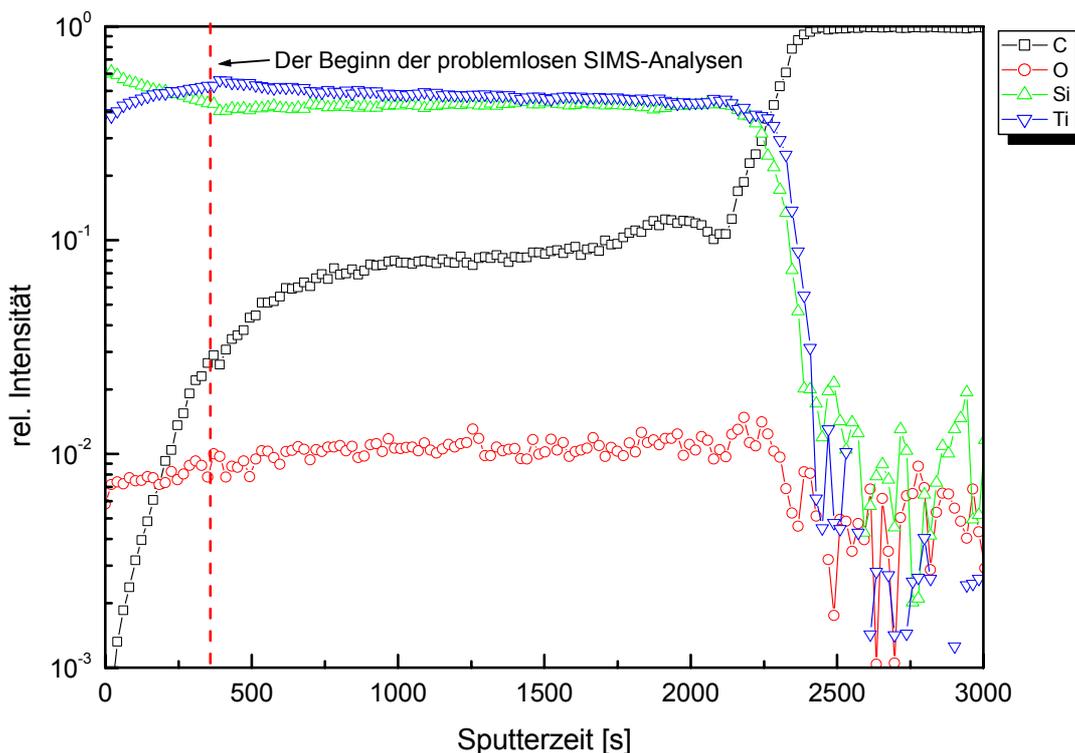
**Bild 116. SIMS-Sputterzeitprofile der belichteten Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> und 1,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>.**

In den Sputterzeitprofilen der belichteten Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> mit 1,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Anteil ist in Bild 116 zu erkennen, dass der Kohlenstoffanteil durch die Photodegradation der TiO<sub>2</sub>-Partikeln deutlich reduziert wird. Daher steigen die relativen Intensitäten des Ti und Si, besonders des Si an. Da diese belichtete Schicht mit einer unterschiedlichen Geschwindigkeit abgesputtert wurde, wurde der Durchbruchpunkt bei ca.  $t_s = 4000$  s erreicht. Ab diesem Durchbruchpunkt bleibt die relative Intensität des Si nahezu konstant, hingegen ist Ti ab  $t_s = 4300$  s kaum zu detektieren. Die Anwesenheit der nahezu konstanten relativen Intensität des Si ab  $t_s = 4000$  s weist darauf hin, dass das Sputtern der unbelichteten und belichteten Schichten aus GLYMO<sub>H</sub> mit 1,4 Gew.-% und 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Anteilen bis zum PC-Substrat, in dem kein Silizium vorhanden ist, in  $t_s = 8000$  s und  $t_s = 5000$  s nicht erfolgte. Obwohl die Schichten nach den jeweiligen Sputterzeiten nicht zu Ende abgesputtert worden sind, waren die relativen Intensitäten des Ti deutlich reduziert oder kaum zu detektieren.



**Bild 117. SIMS-Sputterzeitprofile der nichtbelichteten Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> mit 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>.**

Als der TiO<sub>2</sub>-Anteil in der Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> auf 5,4 Gew.-% erhöht wurde, hat sich ein Atomverhältnis von Ti zu Si 1,4 eingestellt (siehe Bild 117). Wenn die TiO<sub>2</sub>-Partikel in der Schicht homogen verteilt wären, wäre das Atomverhältnis von Si zu Ti 8,4. Außerdem ist die relative Intensität des C an der nahen Schichtoberfläche, d.h. bis zu ca.  $t_s = 150$  s, erkennbar gesunken. In diesem Sputterzeitprofil ist ein klarer Durchbruchpunkt zu erkennen. Nach dem Durchbruchpunkt nimmt die Intensität des Ti ab, wogegen die relative Intensität des Si ab  $t_s = 2300$  s nahezu konstant geblieben ist. In den Sputterzeitprofilen der belichteten Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> und 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> sind Probleme am Beginn der SIMS-Analysen aufgetreten. Deshalb konnten die Sputterzeitprofile der Schicht erst ab  $t_s = 370$  s korrekt gemessen werden. Die Sputterzeitenachsen zwischen unbelichteten und belichteten Schichten aus GLYMO<sub>H</sub> mit 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> sind aufgrund der unterschiedlichen Sputtergeschwindigkeiten nicht identisch. Der Kohlenstoffanteil in der Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> mit 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> ist nach der Belichtung stärker reduziert als der in der Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> mit 1,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> (siehe Bild 118).



**Bild 118. SIMS-Sputterzeitprofile der belichteten Schicht aus GLYMO<sub>H</sub> und 5,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>.**

Die Sputterzeitprofile aller Schichten zeigen, dass in GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystemen eine Gradientenbildung durch modifizierte TiO<sub>2</sub>-Partikel stattgefunden hat. Die Ti-Anteile sind immer maximal an der nahen Schichtoberfläche, d.h. bis zu  $t_s = 400$  s oder  $t_s = 600-1000$  s. In diesem Bereich sind die Kohlenstoffanteile im Gegensatz zu den Ti-Anteilen umgekehrt im minimalen Niveau. Nach diesen Bereichen nehmen die Ti-Anteile bis zu den Durchbruchpunkten sehr langsam und danach rasch ab. Diese Existenz der Durchbruchpunkte deutet darauf hin, dass quasi zwei Gradientenbildungen innerhalb einer Schicht stattfinden. Die Erhöhung des TiO<sub>2</sub>-Anteils führt dazu, dass mehr TiO<sub>2</sub>-Partikel im ersten Gradientenbereich an der nahen Schichtoberfläche angereichert sind. Da alle Schichten nicht bis zum PC-Substrat abgesputtert sind, konnten die Dimensionen der Gradientenschichten, nicht exakt festgestellt werden. Aufgrund der niedrigen F-Anteile in den Schichten, ist es unmöglich gewesen, die SIMS-Tiefenprofile für F zu detektieren und zu erstellen.

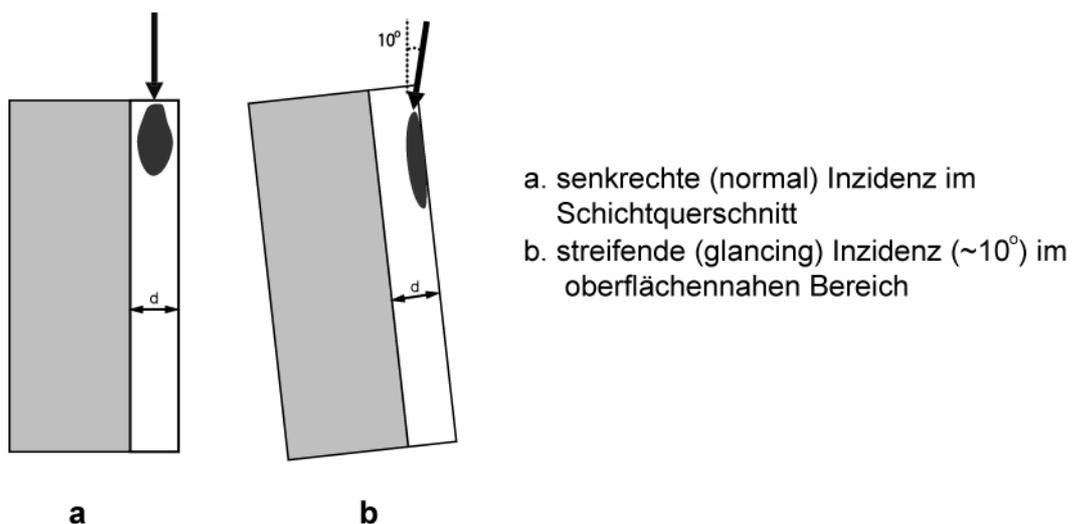
Es wurde ein Beschichtungssol aus GLYMO<sub>H</sub> und mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln hergestellt, in dessen getrockneter Schicht der TiO<sub>2</sub>-Anteil bei 15 Gew.-% lag. Ein Oberflächenadditiv (wie Byk 306 der Fa. BYK-Chemie GmbH), das die Unterschiede

zwischen den Oberflächenspannungen reduziert, wurde dem Beschichtungssol zugefügt und dann auf das PC-Substrat appliziert. Nach Belichtung dieser Schicht mit UV-Licht hat sich der Kontaktwinkel der Schicht gegen Wasser nicht verändert, obwohl der  $\text{TiO}_2$ -Anteil in dieser Schicht 10-fach höher als in der Schicht aus  $\text{GLYMO}_\text{H}$  und 1,4 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  war, deren Kontaktwinkel gegen Wasser mit der UV-Belichtung unter  $10^\circ$  sank. Dieses Experiment bestätigt auch die durch SIMS-Sputterzeitprofile festgestellte Gradientenbildung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel innerhalb einer Schicht.

### 5.5.2.2. Untersuchungen selbstorganisierender Schichten mit FTS-modifizierten $\text{TiO}_2$ -Partikeln im BFT-Lacksystem

Um die Selbstorganisation der  $\text{TiO}_2$ -Partikel im BFT3040-Lacksystem zu untersuchen, wurden REM/EDX-Analysen an einem Querschnittspräparat einer typischen  $\text{TiO}_2$ -BFT3040 Schicht mit dem 0,7 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  auf Glasobjektträgern durchgeführt.

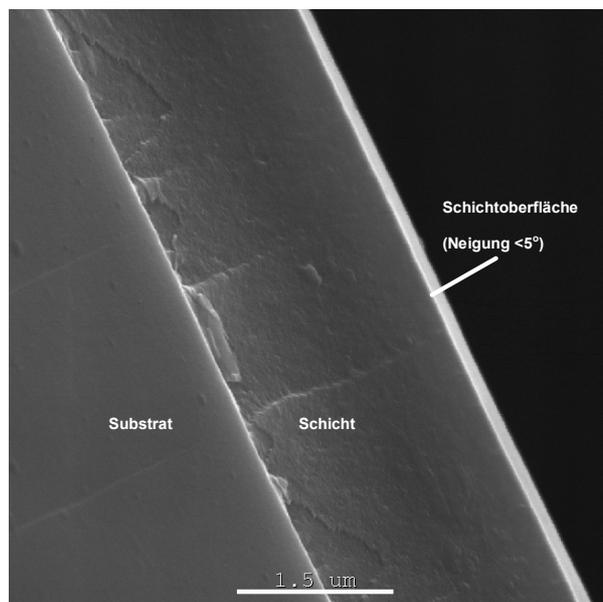
Durch den streifenden Einfall der Primärelektronen auf eine ausgewählte Region der Schichtoberfläche wird das Wechselwirkungsvolumen verstärkt auf den oberflächennahen Bereich konzentriert. Dies ermöglicht eine spezifisch oberflächensensitive Elementanalyse der Lackschicht. Das Prinzip der Untersuchungen wird in Bild 119 dargestellt. Bei senkrechter Inzidenz (a,  $\theta=0^\circ$ ) erstreckt sich die sogenannte Anregungskeule über einen großen Bereich der Schichtdicke, während bei streifender Inzidenz (b,  $\theta = 10^\circ$ ) nur Wechselwirkungen nahe der Oberfläche zur Emission einer charakteristischen elementspezifischen Röntgenstrahlung führen.



**Bild 119. Die schematische Darstellung des EDX-Analysenprinzips.**

In Bild 120 ist das rasterelektronenmikroskopisch erzeugte Abbild der Intensitätsverteilung der detektierten Sekundärelektronen eines typischen Schichtquerschnitts dargestellt. Die

Dicke der Schicht, deren Oberfläche durch Sputtern vorbereitet wurde, beträgt 2,2  $\mu\text{m}$ . Die helle Region an der Schichtkante entstand durch die Projektion der Schichtoberfläche, die sich aus der leichten Neigung der Probe ( $<5^\circ$  gegen Sichtichtung) ergab. Aufgrund der niedrigen  $\text{TiO}_2$ -Konzentration kann keine direkte Untersuchung der Gradientenbildung am REM erfolgen, da die Dicke der Schicht im Bereich des Auflösungsvermögens des verwendeten Elektronmikroskops liegt. Daher wurden sie EDX-Analysen durch angeregte Röntgenstrahlung im REM durchgeführt. Bei EDX-Analysen wurde die Ti  $K\alpha$ -Linie bei ca. 4,5 keV ausgewertet. Da die Ti L-Linie bei 0,45 keV von der K-Strahlung von Sauerstoff überdeckt wurde, wurde sie bei den Analysen nicht verwendet.



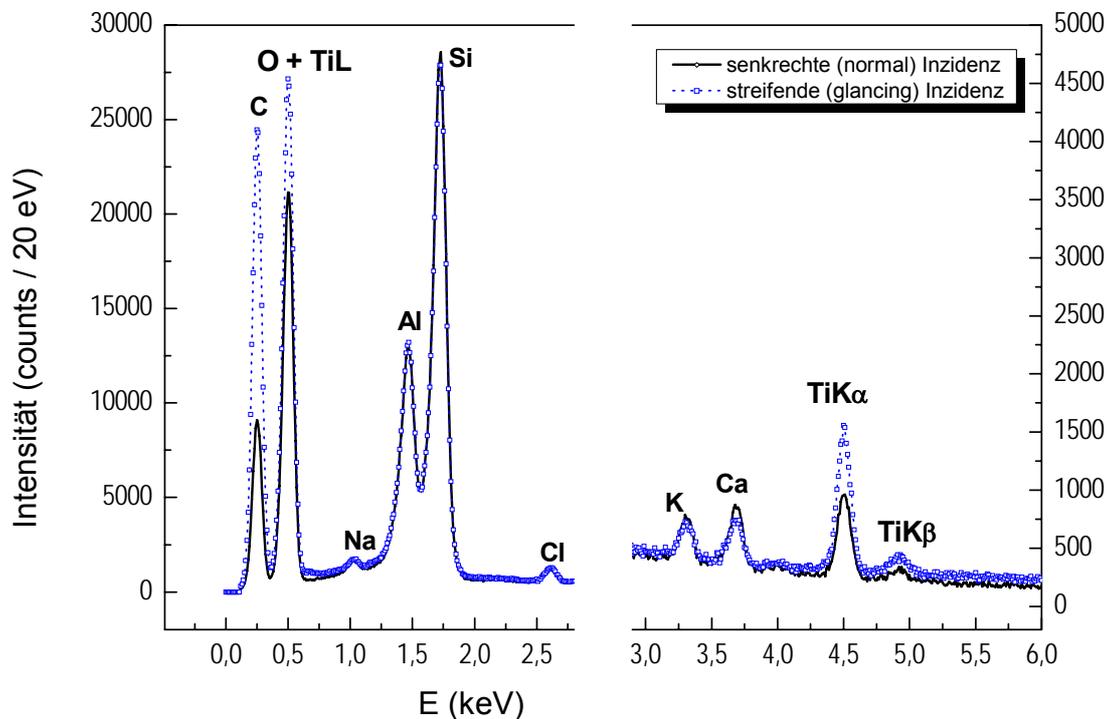
**Bild 120. Querschnitt der Schicht, die aus BFT3040-Lack und 0,7 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  besteht. Schichtdicke:  $\sim 2,2 \mu\text{m}$ , Sekundärelektronen im REM,  $E_0 = 10 \text{ keV}$ .**

Die Ergebnisse der EDX-Analysen, die unter den Bedingungen  $E_0 = 20 \text{ keV}$ , Aktivzeit = 200 s durchgeführt wurden, sind in Bild 121 dargestellt. Der Nachweis der Na, K, Ca (Glaselemente) in den Schichtspektren geht auf Anregungen durch vagabundierende Elektronen zurück und wird durch die spezifische Probengeometrie des REM-Präparates ermöglicht. Bei Normierung der spektralen Daten (bzgl. der Gesamtzählrate in den Spektren) kann man folgende Intensitätsrelation abschätzen:

$$\frac{Int(Ti)_{glancing}}{Int(Ti)_{norm}} \approx 2,4$$

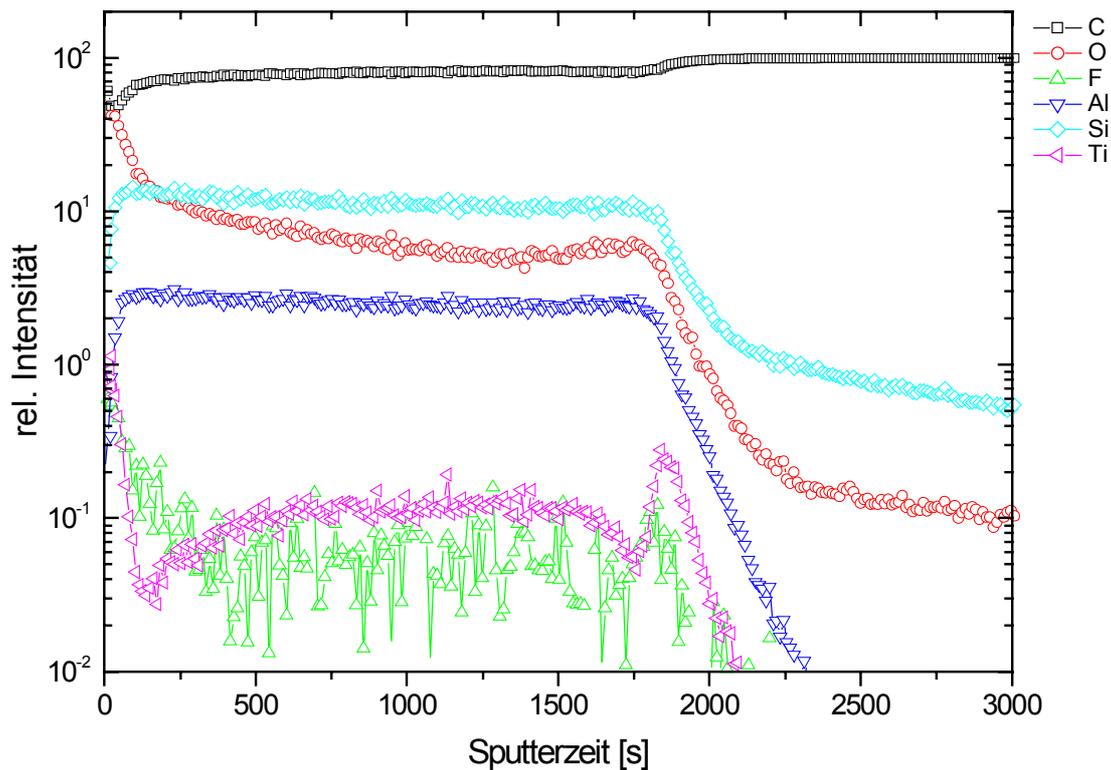
Als Ergebnis der EDX-Untersuchungen hat sich somit herausgestellt, dass die Ti-Komponente in einer Oberflächenzone der Beschichtung angereichert vorliegt. Aufgrund der

geringen Konzentration des Ti und der daraus resultierenden ungünstigen Signalstatistik kann dieser Sachverhalt mittels *elemental line scan* oder *mapping* nicht aufgeklärt werden.



**Bild 121. EDX-Spektren, die durch angeregte Röntgenstrahlung bei senkrechter (normal) Inzidenz und streifender (glancing) Inzidenz des Elektronenstrahls auf die Schichtoberfläche im REM aufgenommen wurden.  $E_0 = 20$  keV, Aktivzeit = 200 s.**

Das Sputterzeitprofil der SIMS-Analyse einer Schicht mit einem  $TiO_2$ -Anteil von 2,2 Gew.-% ist in Bild 122 dargestellt. Es zeigt sich über die relative Intensitätsverteilung eine doppelte Gradientenbildung der Ti, F und O-Elemente mit einem Konzentrationsmaximum an der Schichtoberfläche ( $t_s = 0$  s) und eine stetige Abnahme bis ca.  $t_s = 200$  s. Die Ti-, sowie F- und Al-Elemente sind ab einer Sputterzeit von  $t_s = 2000$  bis 2250 s nicht mehr detektierbar. Im Gegensatz dazu bleibt die Konzentration der C, Si und O-Elemente bis  $t_s = 2250$  s nahezu unverändert. Im verwendeten PC-Substrat kommt kein Silizium vor. Daher ist zu vermuten, dass die Schicht mit der Schichtdicke von  $1,4 \mu m$  an der untersuchten Stelle nach  $t_s = 3000$  s noch nicht bis zum Substrat abgesputtert werden konnte. Im Sputterzeitprofil ist zu erkennen, dass, wie auch in den Schichten aus dem GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystem mit modifizierten  $TiO_2$ -Partikeln quasi zwei Gradientenbildungsbereiche innerhalb der Schicht vorliegen. Dieses Ergebnis der Tiefenprofilanalyse ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der EDX-Analysen und bestätigt die Anreicherung der  $TiO_2$ -Partikel an der Schichtoberfläche.



**Bild 122. Sputterzeitprofil der Schicht aus BFT3040-Lack und 2,2 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ .**

Für die Herstellung der hier untersuchten Schichten wurde im Gegensatz zu den mittels dem GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystem hergestellten Schichten, wo je 1 g  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit nur 0,099 g FTS modifiziert wurden, je 1 g  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit 0,198 g FTS modifiziert. Daher kann F im SIMS-Tiefenprofil der oben genannten Schichten nachgewiesen werden, während der F-Anteil bei den GLYMO<sub>H</sub>-Lacksystem-Schichten unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Dabei sinkt die F-Konzentration proportional zur Konzentration von Ti. Dies bestätigt die Oberflächenmodifikation von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit FTS (wie in Kapitel 5.5.1.1 beschrieben) und zeigt die Funktion des FTS für die oben besprochene Gradientenbildung. Die Ursachen für die Schwankungen der Konzentrationen der Ti- und F-Elemente um  $t_s = 1400$  s konnten nicht aufgeklärt werden.

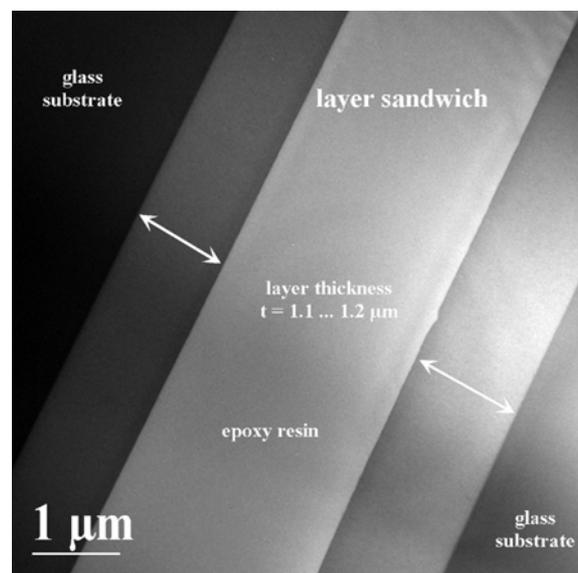
Das in der SIMS-Analyse detektierte Al befindet sich in Form dispergierter und mit GLYMO modifizierter Böhmit-Partikel in der BFT3040-Schicht. Die rasche Abnahme der relativen Intensität des Al im Sputterzeitprofil ab ca.  $t_s = 1400$  s bis unter die Nachweisgrenze ab ca.  $t_s = 2250$  s deutet auf eine weitere Gradientenbildung der Böhmit-Partikel parallel zur Gradientenbildung der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration in der BFT3040 Schicht hin. Aufgrund der wahrscheinlich höheren Hydrophobierungsfähigkeit von FTS, wurde die Anreicherung der mit GLYMO modifizierten Böhmit-Partikel im oberflächennahen Bereich verhindert. Dies weist

darauf hin, dass eine Gradientenbildung durch Modifizierung der Partikel mit Perfluorogruppen-freien Substanzen ermöglicht werden kann.

### 5.5.2.3. TEM-EDX-Untersuchungen selbstorganisierender Schichten mit FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln im MTKS-Lacksystem

Die Selbstorganisation der TiO<sub>2</sub>-Partikel innerhalb einer Schicht wurde bisher durch ein indirektes Verfahren bewiesen. Da die Selbstorganisation der TiO<sub>2</sub>-Partikel und deren Morphologie in den Schichten bildlich nur durch TEM- und EDX-Verfahren festgestellt werden können, wurden TEM-Bilder von den Schichten aufgenommen und EDX-Analysen durchgeführt.

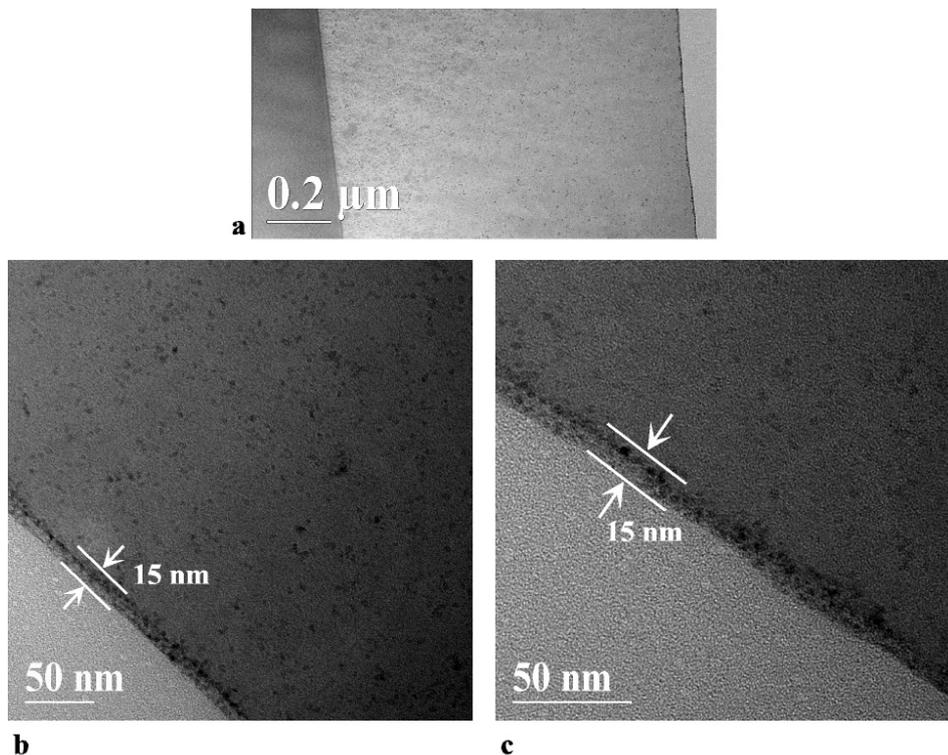
Ein Beschichtungssol aus dem MTKS-Lacksystem mit modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln, in dem 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,299 g FTS modifiziert worden ist, wurde durch Tauchbeschichtung auf Glasobjektträger appliziert und dann getrocknet. Der TiO<sub>2</sub>-Anteil in der Schicht liegt bei 1,2 Gew.-%. Zur Präparation einer für die Transmissionselektronenmikroskopie geeigneten Probe wurden zwei gespiegelt beschichtete Substrate nach der Aushärtung verklebt und der Querschnitt aus Substrat, Schicht und Epoxidharz durch Sputtern mit Ar<sup>+</sup>-Ionen bis zur Elektronentransparenz ausgedünnt. Das elektronenmikroskopische Übersichtsbild des Schichtquerschnitts wird in Bild 123 dargestellt. Aus dem Vergrößerungsfaktor kann die Schichtdicke zu 1,1 bis 1,2 µm ermittelt werden.



**Bild 123. TEM-Übersichtsbild des Querschnitts der gespiegelt beschichteten Substrate. Streuungsabsorptionskontraste, HR-TEM, 200 keV.**

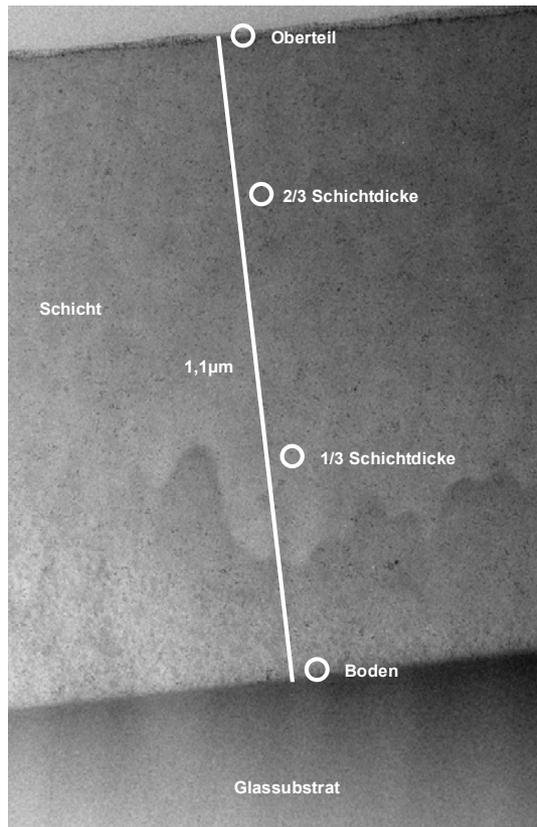
Die morphologischen und analytischen Untersuchungen vom Querschnitt der präparierten Proben wurden mit Hilfe von Beugungs- und Streuungsabsorptionskontrasten im TEM

( $E_0=200$  keV) durchgeführt. Bild 124a zeigt eine Übersichtsaufnahme des Schichtquerschnitts. An der Schichtoberfläche zeigen sich die  $\text{TiO}_2$ -Partikel in - verglichen mit der übrigen Schicht - deutlich erhöhter Konzentration in Form einer dunkeln Linie (rechts im Bild), während die Partikelverteilung im Schichtinneren statistisch ist. Die Morphologie der Partikel bzw. der Schicht ist in den Bildern 124a und 124c dargestellt. Im Anreicherungsbereich an der Schichtoberfläche ( $d \approx 15$  nm) liegen die Partikel - im Gegensatz zur übrigen Schicht - in offener Agglomeration vor.



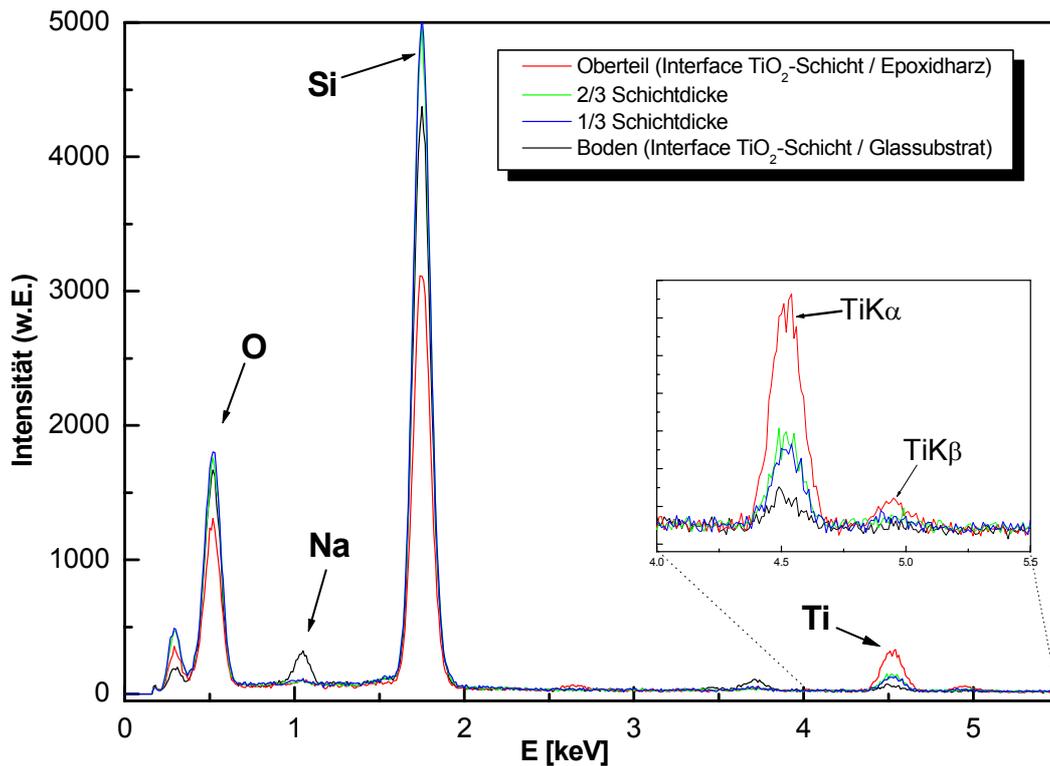
**Bild 124. a. TEM Übersichtsaufnahme, in dem die Anreicherung von  $\text{TiO}_2$  im oberflächennahen Bereich (ganz rechts) zu erkennen ist. b und c. TEM Aufnahmen der mit  $\text{TiO}_2$  angereicherten Bereiche. HR-TEM, 200 keV**

Die Anreicherung von  $\text{TiO}_2$  im oberflächennahen Schichtbereich, die durch TEM Untersuchungen gezeigt werden konnte, kann auch mikroanalytisch bestätigt werden. Zum chemischen Nachweis der Ti-Konzentrationen wurden EDX Analysen von ausgewählten Mikrobereichen, die in Bild 125 markiert sind, durchgeführt und die Ti  $K\alpha$ -Röntgenstrahlintensitäten unter gleichen Aufnahmebedingungen verglichen (siehe Bild 126).



**Bild 125. Mikrobereiche der Schicht, an denen die EDX-Analysen durchgeführt worden sind.**

Die Ti-Konzentration ist im oberflächennahen Bereich am höchsten und fällt unterhalb der Anreicherungszone auf einen Wert, der über den gesamten übrigen Schichtquerschnitt nahezu konstant bleibt (siehe Bild 126). Dieses Resultat bestätigt, dass es sich bei den im Hellfeld beobachteten dunkeln Partikeln um  $\text{TiO}_2$  und nicht um  $\text{SiO}_2$  handelt, welche den Gradienten ausbilden.



**Bild 126. EDX-Spektren der ausgewählten Mikrobereiche von Bild 125, HR-TEM / EDX, 200 keV, Aktivzeit = 100 s.**

### 5.5.3. Einbau modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in verschiedene Lacksysteme

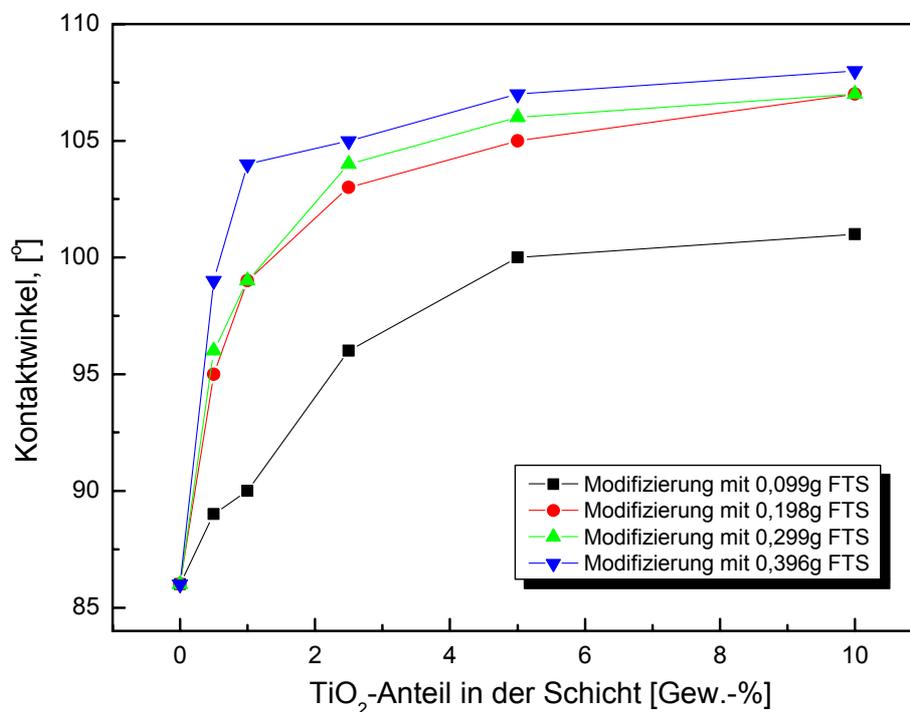
Die Untersuchungen der SIMS-Tiefenprofile (vgl. Kapitel 5.5.2.1 und 5.5.2.2) weisen darauf hin, dass wird der Anteil der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in der Schicht erhöht, mehr TiO<sub>2</sub>-Partikel im oberflächennahen Schichtbereich vorliegen. Außerdem zeigen auch Böhmit-Partikel im BFT3040-Lack, die mit GLYMO modifiziert worden sind, eine Tendenz zur Selbstorganisation. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden mit unterschiedlichen Substanzen (FTS, HDTMS, OTCS und Palmitinsäure) modifiziert. Dann wurden Schichten aus dem BFT3040-Lacksystem, dem MTKS-Lacksystem und mit unterschiedlichen Substanzen modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln hergestellt, wobei die TiO<sub>2</sub>-Anteile in Schichten variiert worden sind. Die Schichten wurden mit unterschiedlichen Lichtquellen belichtet, um den Einfluss des TiO<sub>2</sub>-Anteils auf die Superhydrophilisierungsrate zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden die Abnahmen des Kontaktwinkels gegen Wasser in Kapitel 5.5.2.1 verfolgt.

### 5.5.3.1. Einbau modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in das MTKS-Lacksystem

#### 5.5.3.1.1. Einbau der mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in das MTKS-Lacksystem

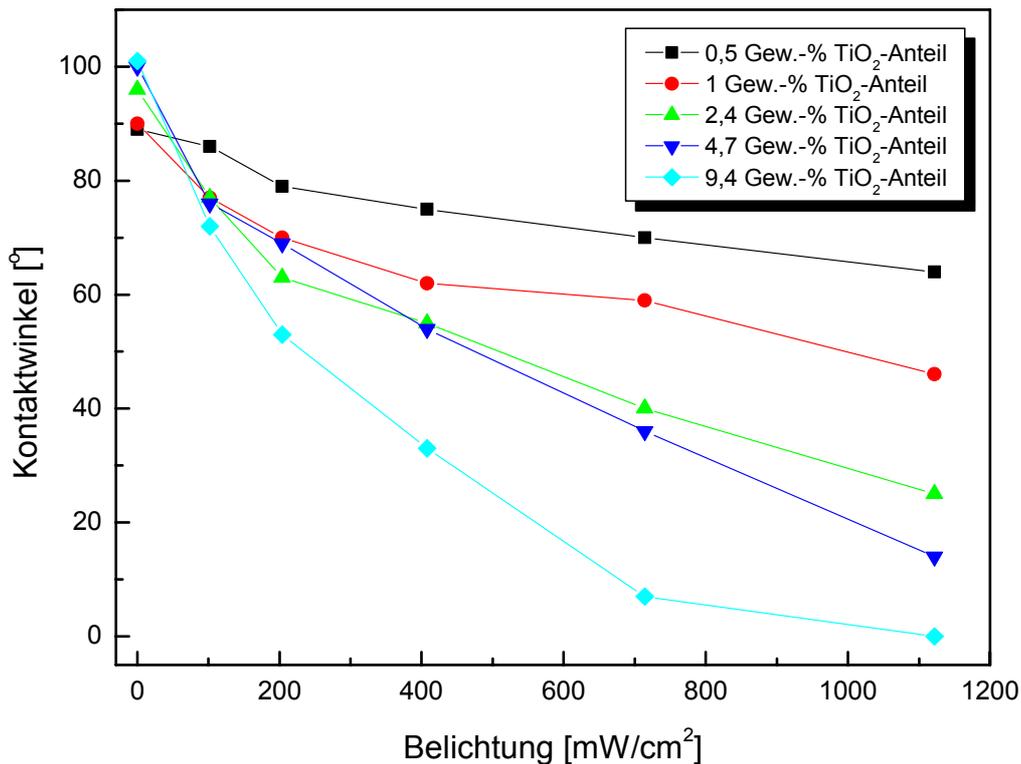
##### *Optimierung der bei Modifizierungen verwendeten FTS-Mengen*

Um den Einfluss der FTS-Mengen an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel und der TiO<sub>2</sub>-Anteile in den Schichten auf den Kontaktwinkel und die Superhydrophilierungsrate herauszufinden, wurden je 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,099 g, 0,198 g, 0,299 g und 0,398 g FTS modifiziert, damit Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen hergestellt und mit dem UV-Strahler belichtet.



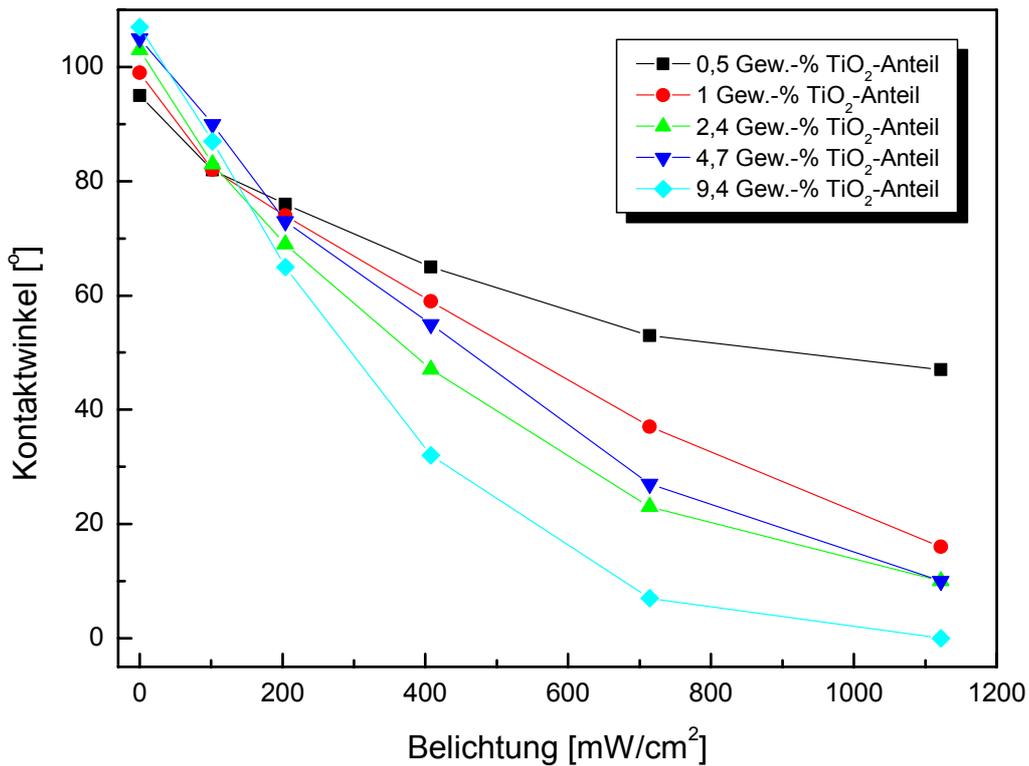
**Bild 127. Die Kontaktwinkel der Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>- und FTS-Modifikator-Anteilen.**

Wurden die FTS-Mengen bei Modifizierungen der TiO<sub>2</sub>-Partikel erhöht, so stiegen auch die Kontaktwinkel gegen Wasser in den Schichten mit den TiO<sub>2</sub>-Anteilen bis 4,7 Gew.-% an (siehe Bild 127). Die Erhöhung der FTS-Menge auf 0,198 g FTS führte zu einem raschen Anstieg des Kontaktwinkels. Die weitere Steigerung der FTS-Mengen führte denn zu keinen größeren Erhöhungen im Kontaktwinkel der Schichten mit 4,7 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Anteilen.



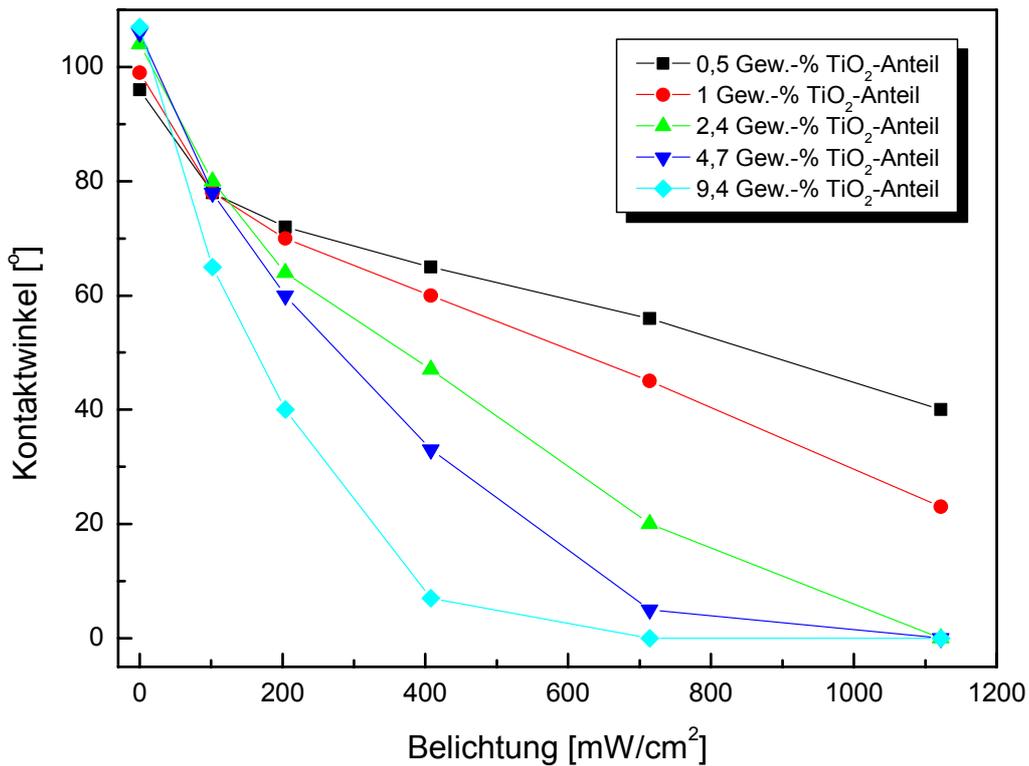
**Bild 128. Veränderungen des Kontaktwinkels durch Belichtung und in Abhängigkeit vom TiO<sub>2</sub>-Anteil, wobei jeweils 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,099 g FTS modifiziert wurde.**

Bei Belichtungen der Schichten, in denen je 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,099 g FTS modifiziert wurde, wird die Schicht mit 9,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> nach der Belichtung mit 1100 mW/cm<sup>2</sup> superhydrophil. Die Kontaktwinkel der Schichten mit 0,5 und 1 Gew.-%TiO<sub>2</sub> haben sich mit der Belichtung langsam verändert und sind nach der Belichtung mit 1100 mW/cm<sup>2</sup> zu hoch (64° und 46°) (siehe Bild 128). Wurden Schichten mit 1 Gew.-% und 2,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>, in denen jeweils 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,198 g FTS modifiziert wurde, mit bis zu 1100 mW/cm<sup>2</sup> belichtet, so wurden die Schichten nahezu superhydrophil (siehe Bild 129). Die Abnahme der Kontaktwinkel der Schichten aus mit 0,198 g FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln ist deutlich ausgeprägter als bei Schichten aus mit 0,099 g FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln.



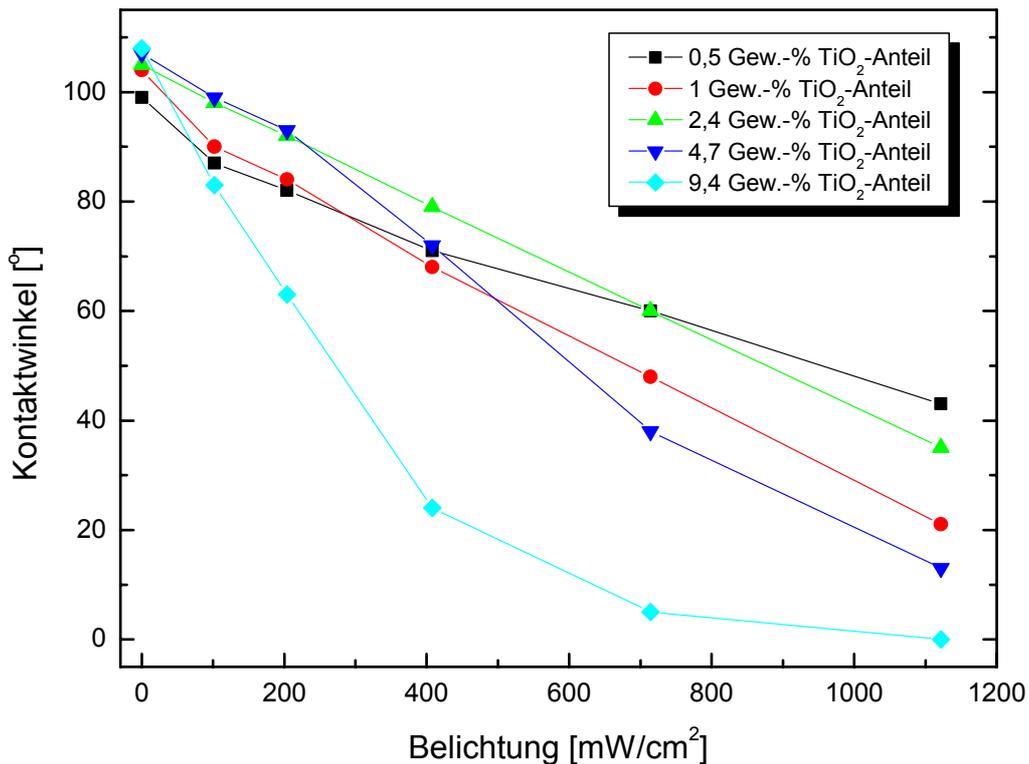
**Bild 129. Veränderungen des Kontaktwinkels durch Belichtung und in Abhängigkeit vom TiO<sub>2</sub>-Anteil, wobei jeweils 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,198 g FTS modifiziert wurde.**

Die Kontaktwinkel der Schichten aus MTKS-Lack und mit 0,298 g FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sind mit der Belichtung exponentiell gesunken und die Schichten mit 2,5 Gew.-%, 4,7 Gew.-% und 9,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> sind nach der Belichtung mit 1100 mW/cm<sup>2</sup> superhydrophil geworden. Außerdem hat sich der Kontaktwinkel der Schicht aus 0,298 g FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit 0,5 Gew.-% TiO<sub>2</sub> im Gegensatz zu den Schichten aus mit 0,099 g und 0,198 g FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln deutlich stärker reduziert (siehe Bild 130).



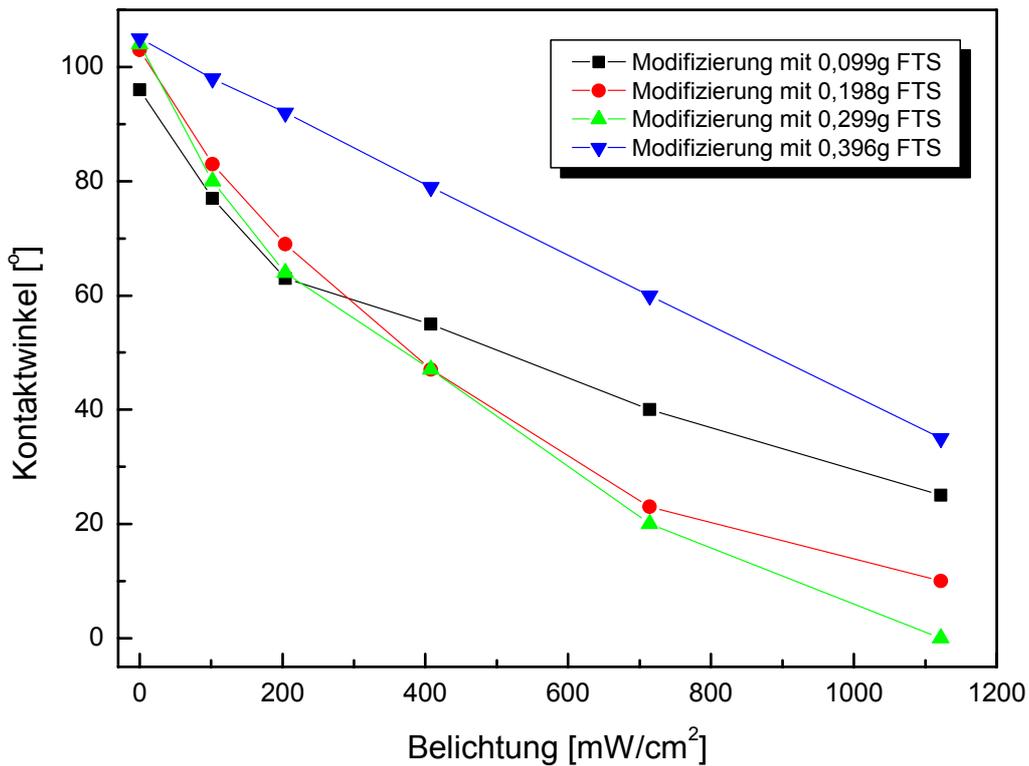
**Bild 130. Veränderungen des Kontaktwinkels durch Belichtung und in Abhängigkeit vom TiO<sub>2</sub>-Anteil, wobei jeweils 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,299 g FTS modifiziert wurde.**

Bei einem Anteil von 9,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> mit 0,396 g FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln konnte durch die Belichtung der Schicht mit 1100 mW/cm<sup>2</sup> eine superhydrophile Schicht erhalten werden. Bei dieser Messreihe sank der Kontaktwinkel der Schicht mit 1 Gew.-% TiO<sub>2</sub> stärker, als der der Schicht mit 2,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> (siehe Bild 131).



**Bild 131. Veränderungen des Kontaktwinkels durch Belichtung und in Abhängigkeit vom TiO<sub>2</sub>-Anteil, wobei jeweils 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,398 g FTS modifiziert wurde.**

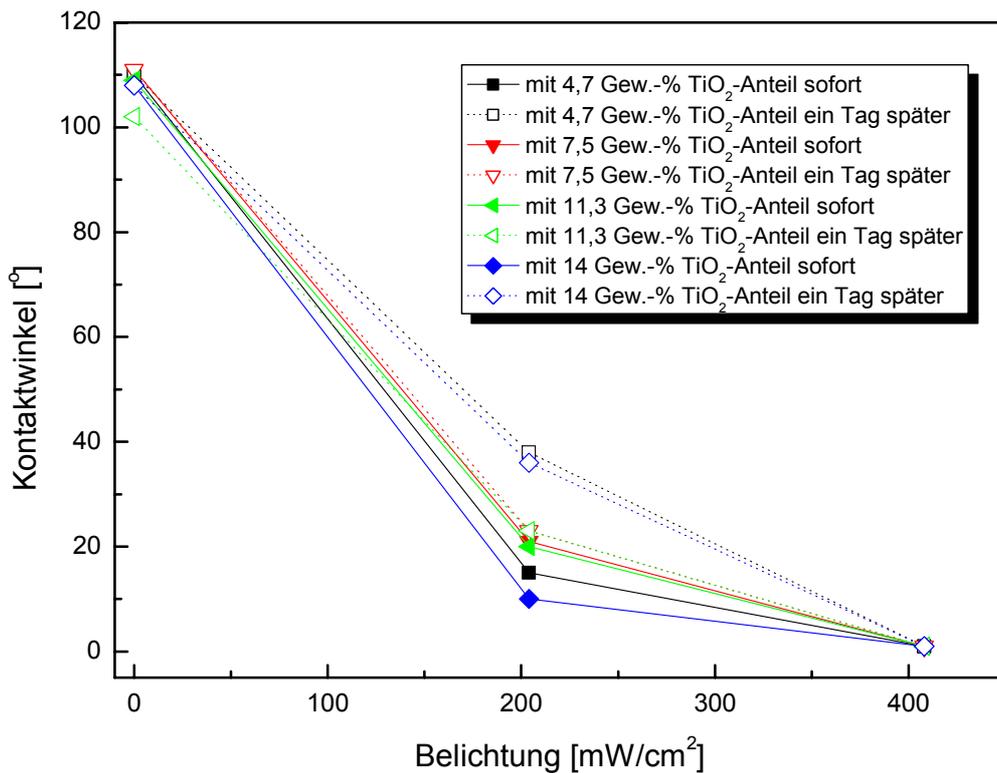
Die Wirkung der bei Modifizierungen verwendeten FTS-Mengen auf die Superhydrophilierungsrate ist am besten nach Belichtung der Schichten mit 2,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> in Bild 132 zu erkennen. Wenn die FTS-Menge bei der Modifizierung der TiO<sub>2</sub>-Partikel erhöht wurde, sanken die Kontaktwinkel der Schichten mit verschiedenen Anteilen an FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit zunehmender FTS-Menge ausgeprägter. Eine weitere Erhöhung der FTS-Menge bei der Modifizierung der TiO<sub>2</sub>-Partikel auf 0,398 g hat die Superhydrophilierungsrate der Schicht jedoch reduziert. Die Abnahmen der Kontaktwinkel waren zuerst exponentiell und wurden danach linear. Mit erhöhten FTS-Mengen an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel werden die Spannungsunterschiede zwischen den modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln und dem Lacksystem größer. Dadurch nimmt die Anzahl der TiO<sub>2</sub>-Partikel, die in den oberflächennahen Bereich abgewandert sind, zu. Ab einem bestimmten Grenzwert aber führen weitere Erhöhungen der FTS-Menge wahrscheinlich aufgrund der Verhinderung der Adsorption des Sauerstoffes oder des Wassers an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel durch die FTS-Moleküle in kürzester Zeit zu Verschlechterungen der Superhydrophilierungsrate, wobei durch Anwesenheit des Sauerstoffes und/oder des Wassers Photodegradation der FTS-Moleküle ermöglicht wird.



**Bild 132. Veränderungen des Kontaktwinkels durch Belichtung bei verschiedenen Anteilen an FTS-Modifikator und 2,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>.**

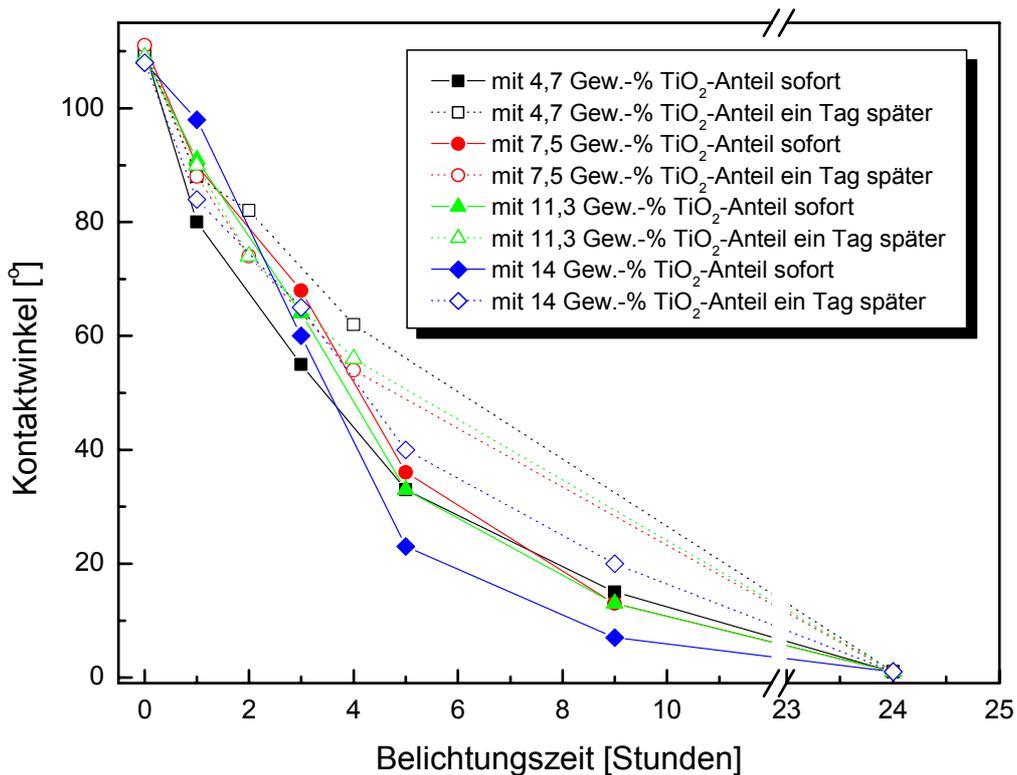
#### ***Untersuchungen des Einflusses der TiO<sub>2</sub>-Anteile***

Die Beschichtungssole aus MTKS-Lacksystem und mit 0,299 g FTS modifiziertem TiO<sub>2</sub>-Pulver wurden mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen hergestellt, und jeweils sofort bzw. nach einem Tag auf Glas appliziert. Danach wurden die Schichten getrocknet und mit UV-Strahler und Suntester belichtet. Somit wurde der Einfluss der unterschiedlichen Lichtquellen bzw. Energien auf die Superhydrophilierungsraten der Schichten untersucht. Gleichzeitig wurden die benötigten Zeiten für die Superhydrophilierungen der Schichten unter kontrollierten realen Bedingungen, z.B. unter Sonnenlicht, durch die Belichtung mit dem Suntester simuliert.



**Bild 133. Veränderungen des Kontaktwinkels der aus den Beschichtungssolen mit MTKS-Lacksystem und FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

Nach Belichtungen mit dem UV-Strahler sind die Kontaktwinkel der Schichten mit 7,5 Gew.-% und 11,3 Gew.-% TiO<sub>2</sub> in gleichem Maße gesunken. Die Schichten mit 4,7 Gew.-% und 14 Gew.-% TiO<sub>2</sub> zeigten im Gegensatz zu den Schichten, die aus den gleichen Beschichtungssolen ein Tag später hergestellt worden sind, unterschiedliche Abnahmen im Kontaktwinkel. Die Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln der sofort und nach einem Tag applizierten Schichten betragen ca. 25° nach der Belichtung mit 200 mW/cm<sup>2</sup>. Jedoch wurden alle Schichten nach Belichtung mit 400 mW/cm<sup>2</sup> superhydrophil (siehe Bild 133).



**Bild 134. Veränderungen des Kontaktwinkels der aus den Beschichtungsfolien mit MTKS-Lacksystem und FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem Suntester.**

Wurden die Schichten mit dem Suntester belichtet, so sind die Kontaktwinkel aller Schichten nach 24 Stunden Belichtung unter 10° gesunken. Die Abnahmen des Kontaktwinkels der erst nach einem Tag hergestellten Schichten waren jedoch kleiner als bei den sofort hergestellten Schichten (siehe Bild 134). Allgemein ausgedrückt kann festgestellt werden: Je höher die TiO<sub>2</sub>-Anteile der Schicht, desto schneller sinkt der Kontaktwinkel.

Als die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit FTS modifiziert wurden und im Anschluss daran IR-Spektren aufgenommen worden sind, waren die Absorptionspeaks der freien OH-Gruppen noch in den IR-Spektren vorhanden (vgl. Kapitel 5.5.1.1). Diese OH-Gruppen an den TiO<sub>2</sub>-Partikeln können mit den im MTKS-Lacksystem liegenden Silanen reagieren. Diese Silane, die aus Hydrolysen und Kondensationen von MTEOS und TEOS entstanden sind, sind langkettige Siloxane [325]. Sie können die Oberflächeneigenschaft der mit FTS modifizierten Partikel stark beeinflussen bzw. die Hydrophobizität der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel reduzieren. Somit wird der Spannungsunterschied zwischen dem Lacksystem und den modifizierten TiO<sub>2</sub>-

Partikeln reduziert. Das führt dazu, dass weniger TiO<sub>2</sub>-Partikel in den oberflächennahen Bereich abwandern und dadurch eine längere Belichtungszeit bzw. erhöhte Energie benötigt wird, um die Superhydrophilie durch Photokatalyse zu erzeugen.

#### 5.5.3.1.2. Einbau der mit HDTMS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in das MTKS-Lacksystem

Beschichtungssole aus MTKS-Lacksystem und mit HDTMS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln wurden mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen hergestellt, sofort und nach einem Tag auf Glas appliziert und getrocknet. Da diese Beschichtungssole nach einem Tag klar geworden sind, wurden die Schichten mit 11,3 Gew.-% und 14 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-Anteilen jeweils nach einem Tag hergestellt. Wurden die Schichten mit dem UV-Strahler belichtet, sind die Kontaktwinkel der Schichten nicht gesunken (siehe Tabelle 35).

**Tabelle 35. Kontaktwinkel der aus den Beschichtungssolen mit MTKS-Lacksystem und HDTMS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil [Gew.-%]	Applikationszeit des Beschichtungssols	Energie [mW/cm <sup>2</sup> ]			
		0	204	408	612
4,7	sofort	87°	86°	85°	-
4,7	nach einem Tag	88°	84°	-	86°
7,5	sofort	88°	85°	86°	-
7,5	nach einem Tag	86°	87°	-	88°
11,3	sofort	87°	88°	88°	-
14	nach einem Tag	87°	87°	-	87°

#### 5.5.3.1.3. Einbau der mit OTCS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in das MTKS-Lacksystem

Mit Beschichtungssolen aus dem MTKS-Lacksystem und mit OTCS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel sind Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen hergestellt worden. Dabei wurden keine Veränderungen des Kontaktwinkels durch Belichtungen mit dem UV-Strahler festgestellt (siehe Tabelle 36).

**Tabelle 36. Kontaktwinkel der aus den Beschichtungssolen mit MTKS-Lacksystem und OTCS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

		Energie [mW/cm <sup>2</sup> ]			
TiO <sub>2</sub> -Anteil [Gew.-%]	Applikationszeit des Beschichtungssols	0	204	408	612
		4,7	sofort	91°	88°
4,7	nach einem Tag	90°	90°	-	86°
7,5	sofort	92°	90°	90°	-
7,5	nach einem Tag	91°	90°	-	89°
11,3	sofort	93°	90°	90°	-
11,3	nach einem Tag	92°	90°	-	90°
14	sofort	95°	92°	92°	-
14	nach einem Tag	92°	86°	-	86°

#### 5.5.3.1.4. Einbau der mit Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in MTKS-Lacksystem

Wurden Schichten, die mit Beschichtungssolen aus MTKS-Lacksystem und mit Palmitinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf Glas hergestellt worden sind, belichtet, war keine Abnahme der Kontaktwinkel zu erkennen (siehe Tabelle 37).

**Tabelle 37. Kontaktwinkel der aus den Beschichtungssolen mit dem MTKS-Lacksystem und Palmitinsäure-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

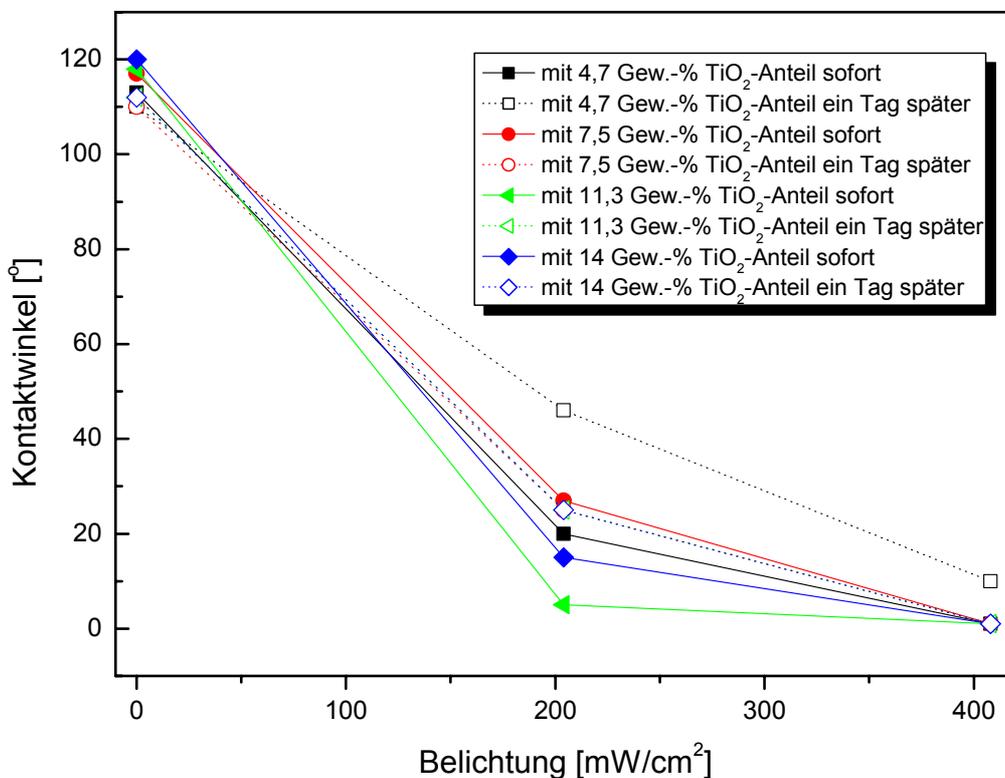
		Energie [mW/cm <sup>2</sup> ]			
TiO <sub>2</sub> -Anteil [Gew.-%]	Applikationszeit des Beschichtungssols	0	204	408	612
		4,7	sofort	88°	86°
4,7	nach einem Tag	88°	87°	-	87°
7,5	sofort	85°	86°	86°	-
7,5	nach einem Tag	88°	86°	-	87°
11,3	sofort	86°	86°	86°	-
11,3	nach einem Tag	87°	86°	-	85°

14	sofort	85°	85°	85°	-
14	nach einem Tag	87°	86°	-	86°

### 5.5.3.2. Einbau modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in das BFT3040-Lacksystem

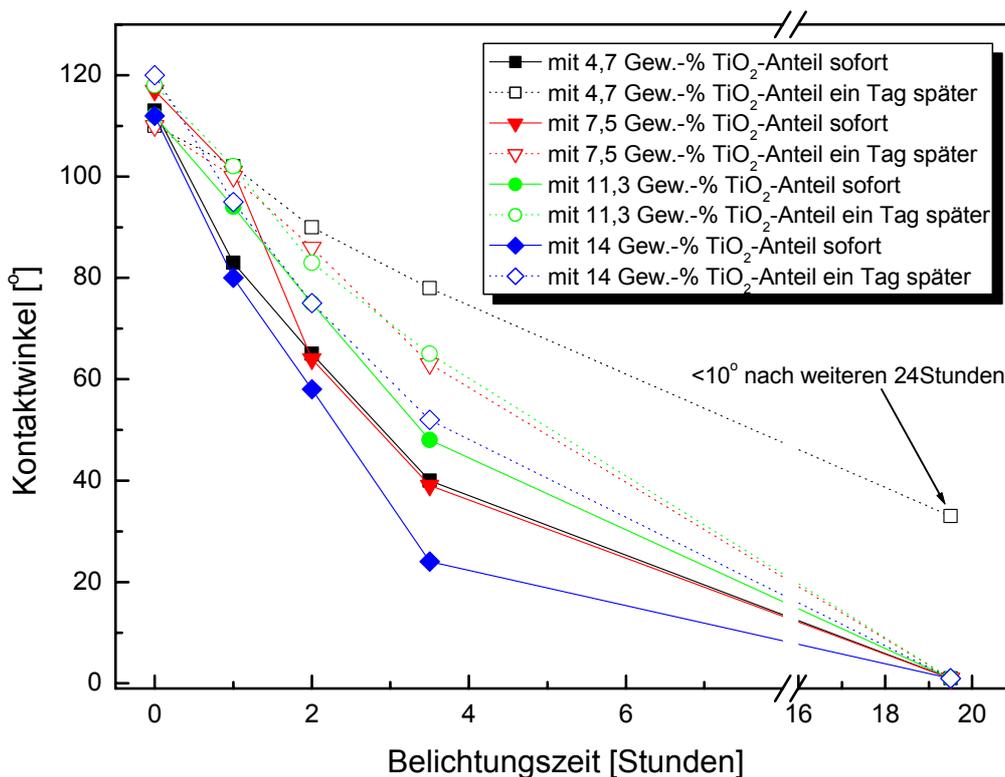
#### 5.5.3.2.1. Einbau mit FTS modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in das BFT3040-Lacksystem

Die Schichten aus dem BFT3040-Lacksystem und mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen sofort und nach einem Tag hergestellt. In Kapitel 5.5.3.1.1 ist herausgefunden worden, dass die Schichten mit FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln, zu deren Modifizierung 1 g TiO<sub>2</sub>-Pulver mit 0,299 g FTS eingesetzt wurden, am schnellsten superhydrophil geworden sind. Deshalb wurden Schichten nur aus mit 0,299 g FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln hergestellt. Die Kontaktwinkel der mit den Beschichtungssolen nach einem Tag applizierten Schichten waren vor der Belichtung 3-8° kleiner, als die Schichten, die sofort nach der Herstellungen der Beschichtungssole appliziert worden sind. Wurden die Schichten mit dem UV-Strahler belichtet, so sind sie, außer der nach einem Tag hergestellten Schicht mit 4,7 Gew.-% TiO<sub>2</sub>, superhydrophil geworden. Jedoch liegt der Kontaktwinkel der nach einem Tag hergestellten Schicht mit 4,7 Gew.-% TiO<sub>2</sub> bei 10° (siehe Bild 135).



**Bild 135. Veränderungen des Kontaktwinkels der aus Beschichtungssolen mit BFT3040-Lacksystem und mit FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

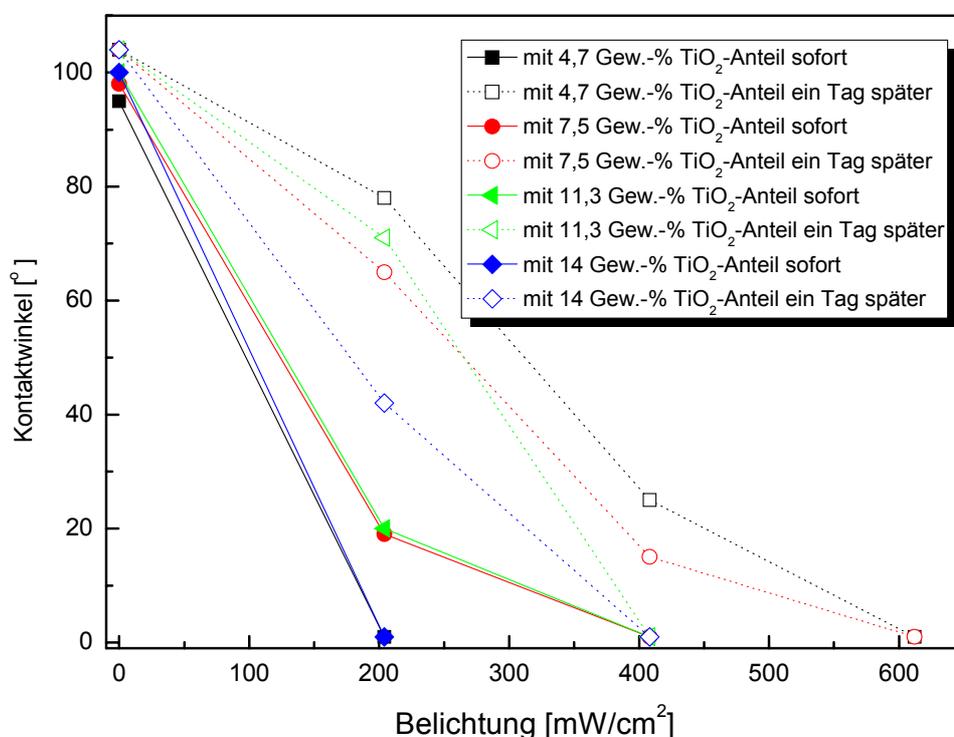
Die aus dem Beschichtungssol des BFT3040-Lacksystems mit FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel nach einem Tag applizierte Schicht mit 4,7 Gew.-% TiO<sub>2</sub> wurde nach 44 Stunden Belichtung mit dem Suntester superhydrophil, während sich die Kontaktwinkel der restlichen Schichten in 20 Stunden unter 10° reduziert hatten. Die sofort applizierten Schichten wurden schneller superhydrophil, als die aus dem Beschichtungssol erst nach einem Tag applizierten Schichten (siehe Bild 136). Die Silane aus den Hydrolysen und Kondensationen von GLYMO und TEOS [326] im BFT3040-Lacksystem können - wie im MTKS-Lacksystem mit modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln - mit freien OH-Gruppen an den TiO<sub>2</sub>-Partikeln reagieren. Dadurch wurde die Gradientenbildung der TiO<sub>2</sub>-Partikel bzw. die Abnahme der Kontaktwinkel abgeschwächt.



**Bild 136. Veränderungen des Kontaktwinkels der aus Beschichtungssolen mit BFT3040-Lacksystem und mit FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem Suntester.**

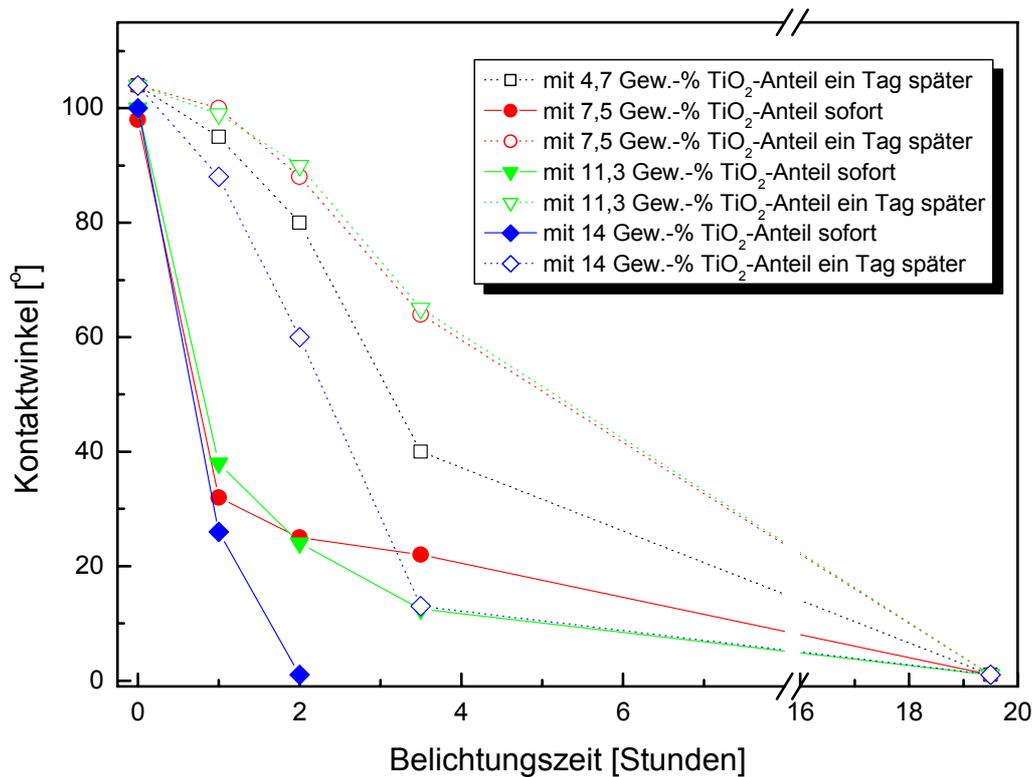
### 5.5.3.2.2. Einbau der mit HDTMS-modifizierten $\text{TiO}_2$ -Partikel in das BFT3040-Lacksystem

Bei Modifizierung von 1 g  $\text{TiO}_2$ -Pulver mit 0,203 g HDTMS einer Menge, die 0,299 g FTS entspricht, konnten keine transparenten Schichten aus dem BFT3040-Lacksystem hergestellt werden. Deshalb wurde die bei der Modifizierung von 1 g  $\text{TiO}_2$ -Pulver verwendete HDTMS-Menge auf 0,122 g reduziert. Mit dieser Zusammensetzung konnten transparente Schichten hergestellt werden. Die Beschichtungssole wurden - wie üblich - sofort und nach einem Tag auf das Glas appliziert.



**Bild 137. Veränderungen des Kontaktwinkels der aus Beschichtungssole mit BFT3040-Lacksystem und mit HDTMS-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

Die sofort mit den Beschichtungssole hergestellten Schichten zeigen nach 200 bis 300  $\text{mW}/\text{cm}^2$  Belichtung mit dem UV-Strahler praktisch die ähnliche Superhydrophilie. Wurden die Beschichtungssole ein Tag später appliziert wurden, war eine längere Belichtung nötig, um die Kontaktwinkel der Schichten unter  $10^\circ$  zu reduzieren (siehe Bild 137).



**Bild 138. Veränderungen des Kontaktwinkels der aus Beschichtungssolen mit BFT3040-Lacksystem und mit HDTMS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem Suntester.**

Die Unterschiede der Superhydrophilierungsrate zwischen den mit Beschichtungssolen sofort und nach einem Tag hergestellten Schichten sind durch die Belichtung mit dem Suntester deutlicher geworden. Die Belichtungszeiten, die benötigt werden, um die Kontaktwinkel der Schichten unter 10° zu reduzieren, wurden für die nach einem Tag hergestellten Schichten gegenüber den sofort hergestellten Schichten mindestens verdoppelt. (siehe Bild 138). Da die bei der Modifizierung verwendete HTMS-Menge reduziert worden ist, sind mehr freie OH-Gruppen an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel, als die des mit FTS modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikels. Deshalb werden mehr Silane im BFT3040-Lacksystem an die Oberfläche des TiO<sub>2</sub>-Partikels gebunden und der Oberflächenspannungsunterschied zwischen den mit HDTMS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln und dem BFT3040-Lacksystem wird kleiner. Das führt dazu, dass weniger TiO<sub>2</sub>-Partikel in den oberflächennahen Bereich wandern bzw. die Superhydrophilierungsrate der Schicht reduziert wird.

### 5.5.3.2.3. Einbau mit OTCS-modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in das BFT3040-Lacksystem

Wurden die Schichten, die aus Beschichtungssolen aus BFT-Lacksystem und OTCS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf das Glas appliziert, mit dem UV-Strahler belichtet, kamen keine Veränderungen des Kontaktwinkels der Schichten vor (siehe Tabelle 38).

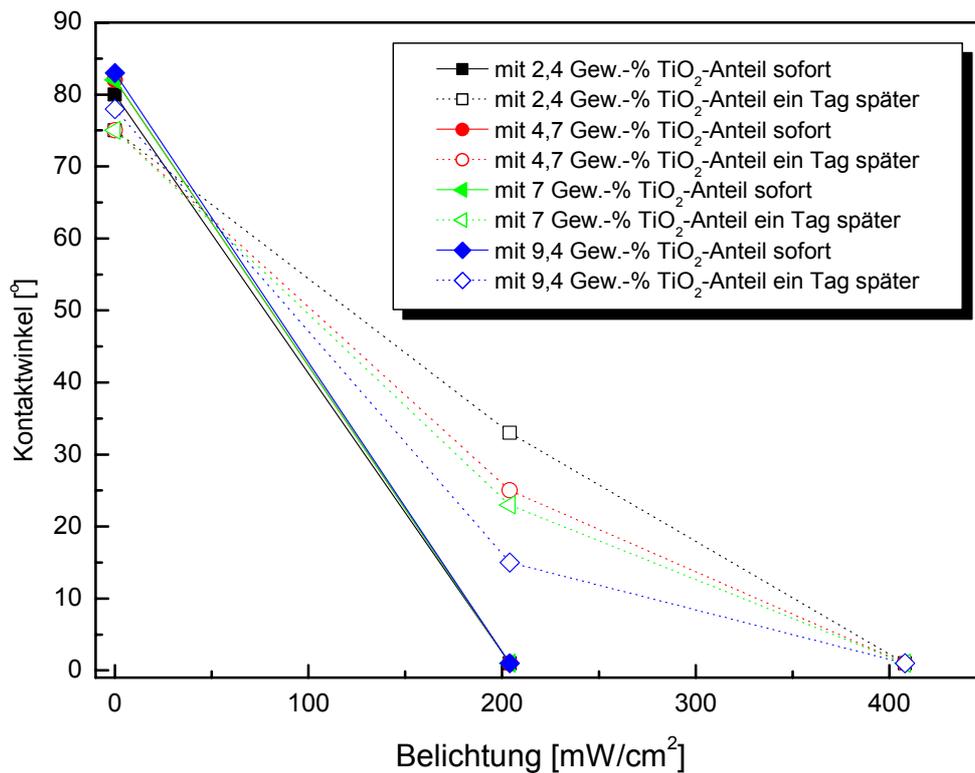
**Tabelle 38. Kontaktwinkel der aus den Beschichtungssolen mit BFT3040-Lacksystem und OTCS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.**

TiO <sub>2</sub> -Anteil [Gew.-%]	Applikationszeit des Beschichtungssols	Energie [mW/cm <sup>2</sup> ]			
		0	204	408	612
		4,7	sofort	100	101
4,7	nach einem Tag	101	-	-	101
7,5	sofort	102	101	102	102
7,5	nach einem Tag	101	-	-	101
11,3	sofort	102	102	101	101
11,3	nach einem Tag	102	-	-	102
14	sofort	101	101	102	100
14	nach einem Tag	101	-	-	100

Die Kontaktwinkelwerte der Schichten mit modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Tabelle 38 sind höher als der Kontaktwinkel der Schicht ohne TiO<sub>2</sub> (68°). Der Grund dafür ist unklar.

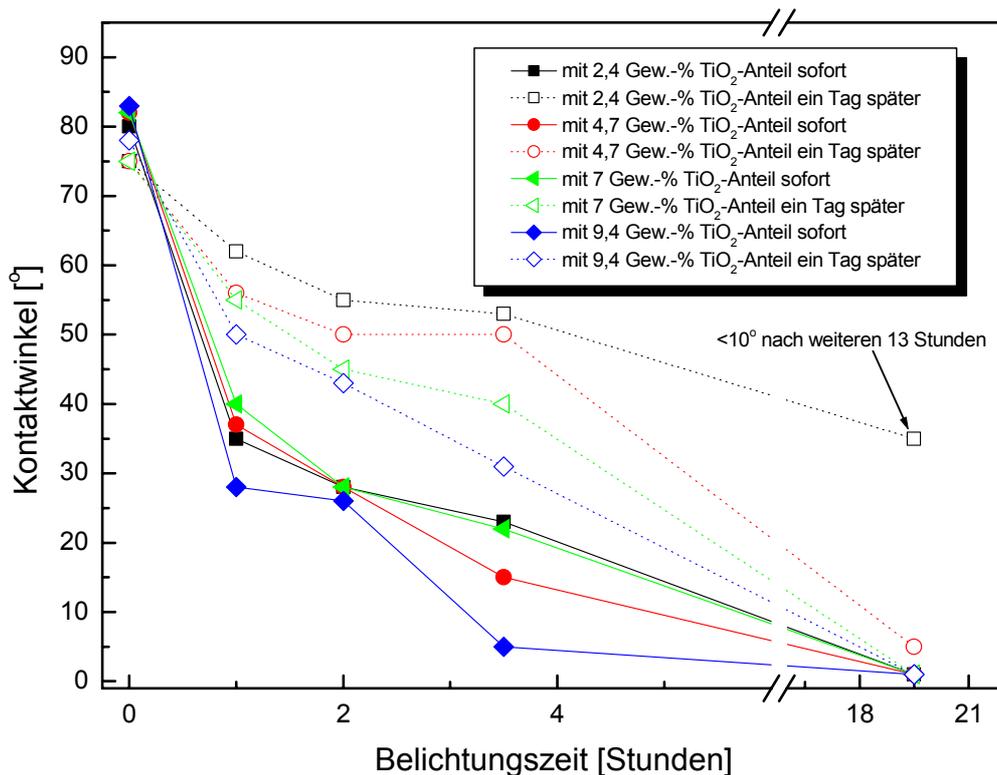
### 5.5.3.2.4. Einbau mit Palmitinsäure modifizierter TiO<sub>2</sub>-Partikel in das BFT3040-Lacksystem

Die sofort aus den Beschichtungssolen hergestellten Schichten sind nach der Belichtung mit UV-Strahler bei 200 mW/cm<sup>2</sup> gleichzeitig superhydrophil geworden. Als aber die Beschichtungssole erst nach einem Tag appliziert worden sind, sind alle Kontaktwinkel der hergestellten Schichten nach der Belichtung mit dem UV-Strahler bei 400 mW/cm<sup>2</sup> nahezu gleich auf Kontaktwinkel unter 10° gesunken (siehe Bild 139).



**Bild 139.** Die Veränderungen des Kontaktwinkels der aus Beschichtungssolen mit BFT3040-Lacksystem und den mit Palmitinsäure-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem UV-Strahler.

Die Kontaktwinkel der Schichten, deren Belichtungen mit dem Suntester durchgeführt worden sind, sind etwas langsamer gesunken als die der aus HDTMS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel hergestellten Schichten. Die Unterschiede zwischen den Abnahmen der Kontaktwinkel der sofort und nach einem Tag hergestellten Schichten sind deutlich zu erkennen. Der Kontaktwinkel der einen Tag später hergestellten Schicht mit 2,4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> konnte nach 32 Stunden Belichtung unter 10° reduziert werden, während die sofort hergestellte Schicht mit dem gleichen TiO<sub>2</sub>-Anteil bereits nach ca. 20 Stunden superhydrophil wurde (siehe Bild 140).

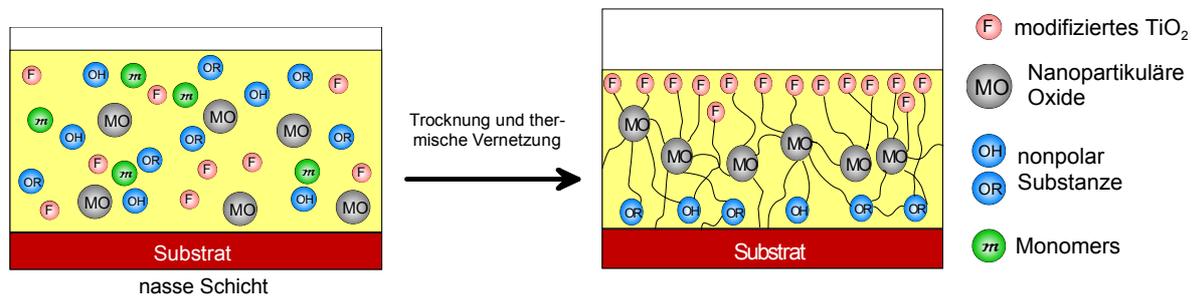


**Bild 140.** Veränderungen des Kontaktwinkels der aus Beschichtungssolen mit BFT3040-Lacksystem und mit Palmitinsäure-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel sofort und nach einem Tag applizierten Schichten mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Anteilen durch Belichtung mit dem Suntester.

#### 5.5.4. Zusammenfassung der Untersuchungen von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten

Die TiO<sub>2</sub>-Partikel werden durch die Modifizierung mit FTS in beiden Lacksystemen (MTKS und BFT3040) im oberflächennahen Bereich angereichert. Die Anreicherung der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel findet während der Trocknung der nassen Schicht statt. Die treibende Kraft für die Anreicherung der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel in einer Lacksystem-Matrix ist der Unterschied zwischen den Spannungen der modifizierten Partikel und der Matrix. Der Spannungsunterschied zwischen modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln und der Matrix wird im Beschichtungssol durch die Anwesenheit des Lösungsmittels so reduziert, dass die modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikel im Sol der Matrix stabil bleiben. Während das Lösungsmittel nach der Applikation des Beschichtungssols auf einem Substrat verdunstet, wird der Spannungsunterschied zwischen den modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln und der Matrix immer größer und somit wird die Stabilität der modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln in der Matrix zerstört. Um

diesen größeren Spannungsunterschied zwischen den modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel und der Matrix zu reduzieren, wandern die modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel zum Medium, deren Spannung niedriger als die der modifizierten Partikel ist d.h. zur Luft.



**Bild 141. Die schematische Darstellung der Selbstorganisation modifizierter  $\text{TiO}_2$ -Partikel.**

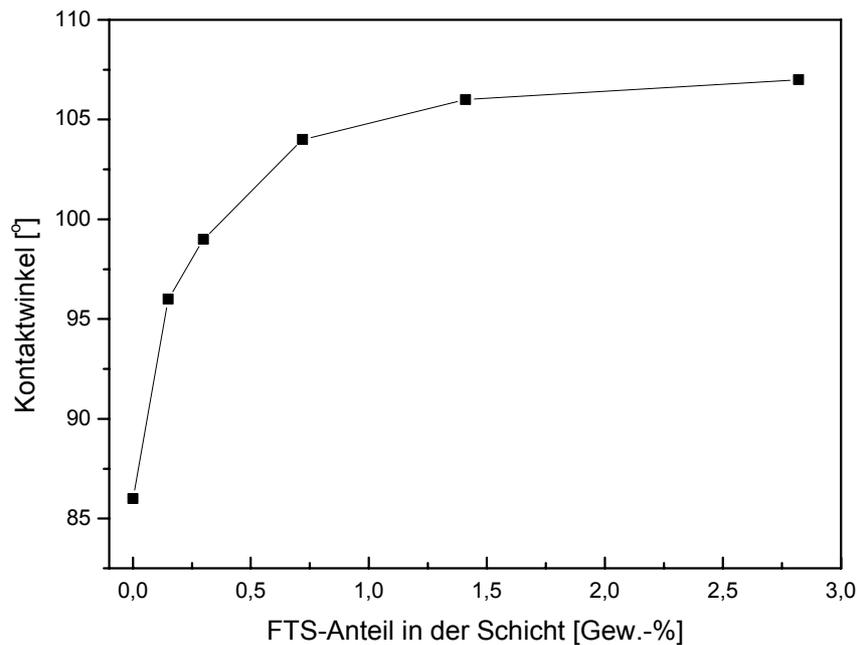
Je größer dieser Spannungsunterschied wird, desto mehr modifizierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel wandern an die Schichtoberfläche und dadurch wird der Kontaktwinkel der Schicht, besonders aus mit den FTS-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, gegen Wasser größer. Die Oberflächenspannung der Schicht aus dem reinen MTKS-Lacksystem ist niedriger, als die der Schicht aus dem reinen BFT3040-Lacksystem. Die Kontaktwinkel der Schichten aus reinen Lacksystemen gegen Wasser betragen  $86^\circ$  und  $68^\circ$  für MTKS- respektive BFT3040-Lacksystem. Der Grund für die niedrigere Spannung des MTKS-Lacksystems sind die aus Hydrolysen mit unterstöchiometrischer Wassermenge und Kondensationen von MTEOS und TEOS entstandenen langkettigen Siloxane [325], die auch für den größeren Kontaktwinkel ( $86^\circ$ ) verantwortlich sind. Im BFT3040-Lacksystem sind auch oligomer Strukturen mit Epoxidgruppen, die aus Hydrolyse und Kondensationen von GLYMO und TEOS [326] entstanden sind, vorhanden. Jedoch ist die Abnahme der Spannung durch Epoxidgruppen im BFT3040-Lacksystem geringer als durch langkettige Siloxane im MTKS-Lacksystem. Dieser Unterschied zwischen den Spannungsabnahmen ist bei den Kontaktwinkeln der Schichten aus reinen Lacksystemen ( $86^\circ$  und  $68^\circ$  für MTKS- bzw. BFT3040-Lacksystem) deutlich zu erkennen.

Die Kontaktwinkel der mit dem BFT3040-Lacksystem und HDTMS- und Palmitinsäure-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel hergestellten Schichten liegen bei  $100^\circ$  und  $80^\circ$ . Diese Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln der Schichten aus dem BFT3040-Lacksystem ohne und mit HDTMS- und Palmitinsäure-modifizierten Partikeln ( $68^\circ$  und  $100^\circ$ - $80^\circ$ ) deuten darauf hin, dass der Spannungsunterschied zwischen dem BFT3040-Lacksystem und mit HDTMS und Palmitinsäure modifizierten Partikel groß genug ist, um die Anreicherungen von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln im oberflächennahen Bereich durch die Modifizierung mit HDTMS und Palmitinsäure zu ermöglichen. Im Gegensatz zum BFT3040-Lacksystem gibt es keinen

großen Unterschied zwischen den Kontaktwinkeln der Schichten aus MTKS-Lacksystem ohne und mit HDTMS- und Palmitinsäure-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ( $88^\circ$  für alle Schichten ohne/mit HDTMS- und Palmitinsäure-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln). Deshalb finden keine Gradientenbildungen in den Schichten aus MTKS-Lacksystem mit HDTMS und Palmitinsäure-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln statt.

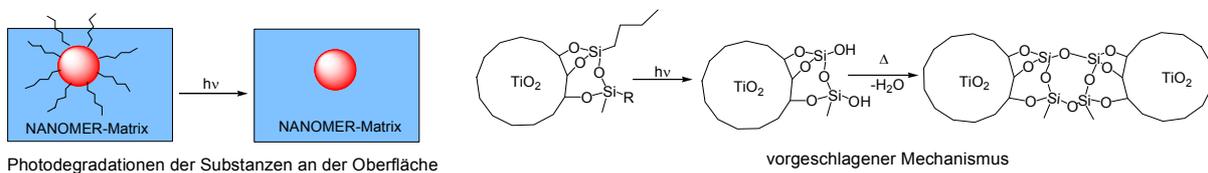
Die Kettenlänge der Alkylgruppen von HDTMS und Palmitinsäure (2,1 nm für HDTMS und 1,99 nm für Palmitinsäure) sind lang genug, um die Spannung der modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel auf einen niedrigeren Wert als die des BFT3040-Lacksystems zu reduzieren [327]. Die Kettenlänge der Alkylgruppen von OTCS (ca. 1,06 nm) bzw. der Unterschied zwischen den Spannungen der modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel und dem BFT3040-Lacksystem ist kleiner als der von HDTMS und Palmitinsäure. Deshalb wird durch mit OTCS-modifizierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel keine Gradientenbildung im BFT3040-Lacksystem ermöglicht. Obwohl das FTS-Molekül auch eine kurze Alkylgruppe (0,99-1,19 nm) hat, ist diese Alkylgruppe aber an das FTS-Molekül „perfluoriert“. Durch diese perfluorierten Alkylgruppen wird die Spannung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel effektiver als durch normale Alkylgruppen reduziert. Beispielsweise ist der Kontaktwinkel ( $110^\circ$  für die Schicht mit 4,7 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ ) der Schicht aus MTKS-Lacksystem und mit FTS-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln größer, als der der Schicht aus MTKS-Lacksystem mit HDTMS-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ( $87^\circ$  für die Schicht mit 4,7 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ ) und der der Schicht aus dem reinem MTKS-Lacksystem ( $88^\circ$ ). Daher erfolgen die Gradientenbildungen durch die mit FTS modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel in beiden Lacksystemen.

Die Schichtoberflächen sind schon ab 1,5 Gew.-% FTS mit FTS-Molekülen gesättigt. Als Beispiel sind die Veränderungen des Kontaktwinkels der Schicht mit ansteigendem FTS-Anteil in Bild 142 dargestellt. Für diese Schichten wurden Beschichtungssole aus MTKS-Lacksystem und 0,299 g FTS pro 1 g Pulver modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln auf Glas appliziert.



**Bild 142. Veränderungen des Kontaktwinkels der Schichten aus MTKS-Lacksystem und FTS-modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit ansteigendem FTS-Anteil.**

Wenn die Schichten mit Gradienten aus TiO<sub>2</sub>-Partikeln belichtet werden, werden die Substanzen an der Oberfläche des TiO<sub>2</sub>-Partikels durch photokatalytische Degradationen oxidiert. Der vorgeschlagene Mechanismus für diese Photodegradation ist in Bild 143 dargestellt. Dadurch werden die Kontaktwinkel der Schichten reduziert [328-330]. Durch Photodegradationen der Substanzen an der Oberfläche entstehen Oxidationsprodukte, wie Alkane, Aldehyde, Ketone, Alkohole, COF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>COF usw., und alle Substanzen werden schließlich zu CO<sub>2</sub> oxidiert [64, 322, 330-332].



**Bild 143. Der vorgeschlagene Mechanismus der Photodegradationen von Silanen, die bei Modifizierungen eingesetzt wurden.**

## 6. Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden  $\text{TiO}_2$ -Partikel unter Rückfluss und durch Autoklavbehandlung hergestellt. Die Partikelgröße der unter Rückfluss hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel liegt um 3-5 nm. Diese  $\text{TiO}_2$ -Partikel bestehen aus agglomeratfreien Anatas. Sie können aufgrund zahlreicher Pentoxygruppen an der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel ohne zusätzliche Dispergierhilfsmittel in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol - durch Zersetzung dieser Pentoxygruppen - auch im Wasser dispergiert werden. Die durch die Autoklavbehandlung hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel bestehen ebenfalls aus Anatas. Die Partikelgrößen der durch die Autoklavbehandlung hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel liegen jedoch, je nach den Herstellungsbedingungen (TPT-Konzentration, Behandlungstemperatur, Behandlungszeit) der  $\text{TiO}_2$ -Partikel bei 3 nm bis 10 nm. Wenn die Behandlungstemperatur und die Behandlungszeit der Autoklavbehandlung erhöht werden, werden die gebildeten  $\text{TiO}_2$ -Partikel agglomerieren und damit das Dispersionverhalten der  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Wasser oder im Toluol mit Hilfe der Oberflächenmodifizierung mit Fettsäuren verschlechtert. Eine Behandlungstemperatur von 200 °C und eine Behandlungszeit von 60 Min. wiederum sind ausreichend für die Herstellung agglomeratfreier kristalliner  $\text{TiO}_2$ -Partikel.

Dotierungen des  $\text{TiO}_2$  sind durch Autoklavbehandlung mit unterschiedlichen Dotiermitteln und Dotiermittelmengen durchgeführt worden. Die photokatalytischen Aktivitäten der dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel sind durch Photodegradationen der vier unterschiedlichen Farbstoffe Rhodamin B, Acid Blue 29, Methyleneblau und Malachitgrün unter Belichtung mit einem Sonnensimulator mit/ohne Kantenfilter ermittelt worden. Ein Hochdurchsatzverfahren zur schnellen Ermittlung der photokatalytischen Aktivitäten der hergestellten undotierten und dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel wurde entwickelt. Die Ermittlungen der Effektivität der unterschiedlichen Photokatalysatoren erfolgte mit Hilfe dieses Hochdurchsatzverfahrens innerhalb von 10 Stunden. Die verwendeten Farbstoffe wurden meistens durch dotierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel schneller photodegradiert als durch undotierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Die Photodegradationsraten der Farbstoffe durch  $\text{Nd}(\text{OEtOMe})_3$ -,  $\text{SnCl}_4$ -,  $\text{MoCl}_4$ - und  $\text{Ce}(\text{OEtOMe})_4$ -dotierte  $\text{TiO}_2$ -Partikel wurden, besonders unter Belichtung mit sichtbarem Licht, erheblich verbessert.

Wurden die unter Rückfluss hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit unterschiedlichen Substanzen (FTS, HDTMS und Palmitinsäure) oberflächenmodifiziert und die modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel anschließend in verschiedene NANOMER®-Systeme eingebaut, so sind  $\text{TiO}_2$ -Gradienten innerhalb einer Schicht entstanden. Diese Gradientenbildung modifizierter  $\text{TiO}_2$ -Partikel in den Schichten aus FTS-modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und verschiedenen Lacksystemen sind mittels SIMS-Tiefenprofil- und EDX/TEM-Analysen nachgewiesen worden. Da die verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Partikel nanoskalig und agglomeratfrei sind, waren die hergestellten

Schichten transparent. Wenn eine Schicht mit  $\text{TiO}_2$ -Gradient belichtet wird, zeigt sie Superhydrophilie bzw. Selbstreinigungsfähigkeit. Die Beschichtungssole aus dem NANOMER<sup>®</sup>-System und modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln können mit Tauchbeschichtung, Sprühen, Spin-Coating u.a. Verfahren auf unterschiedliche Substrate appliziert, und die Schichten je nach dem verwendeten NANOMER<sup>®</sup>-System bei niedrigeren Temperaturen ausgehärtet werden. Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel in den auf diese Weise hergestellten Schichten liegen an der Schichtoberfläche vor. Da kein Kontakt zwischen  $\text{TiO}_2$ -Partikel und dem Substrat vorhanden ist, können die Substrate aus PC, PVC, PET usw. durch photoaktive  $\text{TiO}_2$ -Partikel nicht beschädigt und die Diffusionen von Ionen, wie Natrium oder Eisen, vom verwendeten Substrat in die  $\text{TiO}_2$ -Partikel (Schicht) verhindert werden. Daher ist eine Barrierschicht zwischen den photoaktiven  $\text{TiO}_2$ -Partikel und dem Substrat unnötig. Die einfache Synthese und Applikation ermöglicht die Anwendung derartiger Schichten in einem breiten Rahmen.

## 7. Anhang

### Anhang 1. Die Ablaufprozedur für die Steuerung des Laborroboters.

tio2\_sole\_screening.gem - Seite 1

1	 Kommentar		TiO2 Sole / ab 26.11.03
2	 Spitzen waschen		2.0 + 1.0 ml
3	 Kommentar		TiO2 Sole
4	 Kommentar		Sol 1
5	 Schleifen-Beginn		4 mal "sol1"
6	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 1) , 1 Option
7	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 1) , 1 Option
8	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 1) , 1 Option
9	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 1) , 1 Option
10	 Abgeben		50 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 1, Zeilen 1-4) , 1 Option
11	 Schleifen-Ende		"sol1"
12	 Spitzen waschen		2.0 + 1.0 ml
13	 Kommentar		Sol 2
14	 Schleifen-Beginn		4 mal "sol1"
15	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 2) , 1 Option
16	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 2) , 1 Option
17	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 2) , 1 Option
18	 Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 2) , 1 Option
19	 Abgeben		50 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 1, Zeilen 5-8) , 1 Option
20	 Schleifen-Ende		"sol1"
21	 Spitzen waschen		2.0 + 1.0 ml
22	 Kommentar		Sol 3

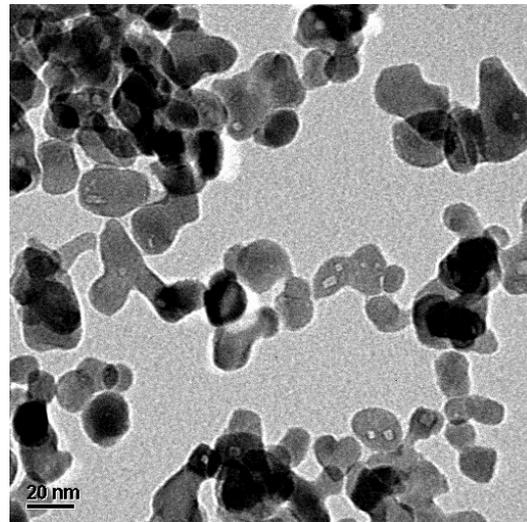
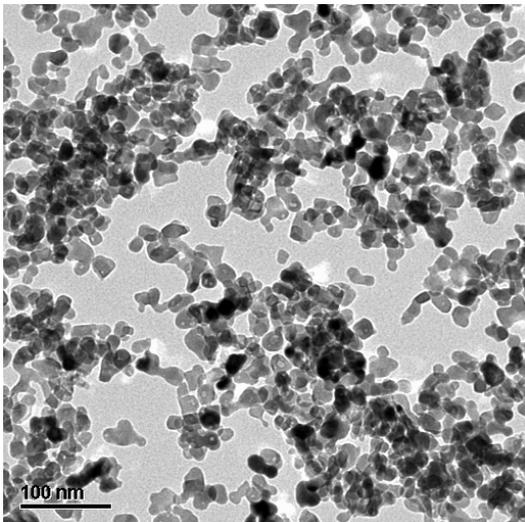
23		Schleifen-Beginn	4 mal "sol1"	
24		Aufnehmen	 1	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 3) , 1 Option
25		Aufnehmen	 2	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 3) , 1 Option
26		Aufnehmen	 3	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 3) , 1 Option
27		Aufnehmen	 4	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 3) , 1 Option
28		Abgeben	 1-4	50 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 5, Zeilen 1-4) , 1 Option
29		Schleifen-Ende	"sol1"	
30		Spitzen waschen	 1-4	2.0 + 1.0 ml
31		Kommentar	Sol 4	
32		Schleifen-Beginn	4 mal "sol1"	
33		Aufnehmen	 1	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 4) , 1 Option
34		Aufnehmen	 2	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 4) , 1 Option
35		Aufnehmen	 3	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 4) , 1 Option
36		Aufnehmen	 4	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 4) , 1 Option
37		Abgeben	 1-4	50 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 5, Zeilen 5-8) , 1 Option
38		Schleifen-Ende	"sol1"	
39		Spitzen waschen	 1-4	2.0 + 1.0 ml
40		Kommentar	Sol 5	
41		Schleifen-Beginn	4 mal "sol1"	
42		Aufnehmen	 1	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 5) , 1 Option
43		Aufnehmen	 2	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 5) , 1 Option
44		Aufnehmen	 3	50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 5) , 1 Option

45		Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 5) , 1 Option
46		Abgeben		50 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 9, Zeilen 1-4) , 1 Option
47		Schleifen-Ende	"sol1"	
48		Spitzen waschen		2.0 + 1.0 ml
49		Kommentar	Sol 6	
50		Schleifen-Beginn	4 mal "sol1"	
51		Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 6) , 1 Option
52		Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 6) , 1 Option
53		Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 6) , 1 Option
54		Aufnehmen		50 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 1, Zeile 6) , 1 Option
55		Abgeben		50 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 9, Zeilen 5-8) , 1 Option
56		Schleifen-Ende	"sol1"	
57		Spitzen waschen		2.0 + 1.0 ml
58		Kommentar	Farbstoffe	
59		Kommentar	Sol 1 F	
60		Schleifen-Beginn	3 mal "farb1"	
61		Aufnehmen		150 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 3, Zeilen 1-4) , 1 Option
62		Abgeben		150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 1, Zeilen 1-4) , 1 Option
63		Schleifen-Ende	"farb1"	
64		Kommentar	Sol 2 F	
65		Schleifen-Beginn	3 mal "farb1"	
66		Aufnehmen		150 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 3, Zeilen 1-4) , 1 Option

67	 Abgeben	  150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 1, Zeilen 5-8) , 1 Option
68	 Schleifen-Ende	"farb1"
69	 Kommentar	Sol 3 F
70	 Schleifen-Beginn	3 mal "farb1"
71	 Aufnehmen	  150 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 3, Zeilen 1-4) , 1 Option
72	 Abgeben	  150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 5, Zeilen 1-4) , 1 Option
73	 Schleifen-Ende	"farb1"
74	 Kommentar	Sol 4 F
75	 Schleifen-Beginn	3 mal "farb1"
76	 Aufnehmen	  150 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 3, Zeilen 1-4) , 1 Option
77	 Abgeben	  150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 5, Zeilen 5-8) , 1 Option
78	 Schleifen-Ende	"farb1"
79	 Kommentar	Sol 5 F
80	 Schleifen-Beginn	3 mal "farb1"
81	 Aufnehmen	  150 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 3, Zeilen 1-4) , 1 Option
82	 Abgeben	  150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 9, Zeilen 1-4) , 1 Option
83	 Schleifen-Ende	"farb1"
84	 Kommentar	Sol 6 F
85	 Schleifen-Beginn	3 mal "farb1"
86	 Aufnehmen	  150 µl Water IMN_Tube, URSA neu (Spalte 3, Zeilen 1-4) , 1 Option
87	 Abgeben	  150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 9, Zeilen 5-8) , 1 Option
88	 Schleifen-Ende	"farb1"

89	Spitzen waschen		10.0 + 10.0 ml
90	Kommentar		Wasser
91	Schleifen-Beginn		3 mal "wasser1"
92	Aufnehmen		150 µl Water IMN_Tube, 26mm (Spalte 1, Zeilen 1-4) , 1 Option
93	Abgeben		150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 4, Zeilen 1-4) , 1 Option
94	Schleifen-Ende		"wasser1"
95	Schleifen-Beginn		3 mal "wasser1"
96	Aufnehmen		150 µl Water IMN_Tube, 26mm (Spalte 1, Zeilen 1-4) , 1 Option
97	Abgeben		150 µl Water Costa_MTP_96 (Spalte 4, Zeilen 5-8) , 1 Option
98	Schleifen-Ende		"wasser1"
99	Kommentar		Ende
100	Spitzen waschen		2.0 + 1.0 ml

## Anhang 2. TEM-Aufnahmen von ITO-Partikel



## 8. Literaturverzeichnis

- [1] I. P. Parkin and R. G. Palgrave, "Self-cleaning coatings", *J. Mater. Chem.*, 15(17), 1689-1695, 2005.
- [2] A. Marmur, "The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability", *Langmuir*, 20, 3517-3519, 2004.
- [3] E. Nun, M. Oles and B. Schleich, "Lotus-Effect((R)) - Surfaces", *Macromolecular Symposia*, 187, 677-682, 2002.
- [4] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang and D. Zhu, "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial", *Advanced Materials*, 14(24), 1857-1860, 2002.
- [5] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces", *Advanced Materials*, 10(2), 135-138, 1998.
- [6] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal-Oxide Thin-Films", *Chemistry of Materials*, 14(6), 2812-2816, 2002.
- [7] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima and K. Hashimoto, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass." *Thin Solid Films*, 351, 260-263, 1999.
- [8] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 2. ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1993.
- [9] B. van-Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices*: <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/book/>, 2004.
- [10] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems", *Chemical Reviews*, 95(1), 49-68, 1995.
- [11] M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 93(1), 341-357, 1993.
- [12] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu and Y. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758, 1995.
- [13] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas and M. Orgass, "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials", *Lacer*, 5, 157-168, 2000.
- [14] P. V. Kamat, "Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces", *Chem. Rev.*, 93, 267 - 300, 1993.
- [15] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53(1), 115-129, 1999.
- [16] H. Yumoto, T. Inoue, S. J. Li, T. Sako and K. Nishiyama, "Application of ITO Films to Photocatalysis", *Thin Solid Films*, 345(1), 38-41, 1999.
- [17] H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S.-i. Onoue, Y. Kera and B. Ohtani, "Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions", *Journal of Materials Chemistry*, 11, 604-609, 2001.
- [18] S. Kim, H. Park and W. Choi, "Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Redox Reactions: PW12O<sub>40</sub> 3- vs TiO<sub>2</sub>", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 6402-6411, 2004.
- [19] C. Chen, W. Zhao, P. Lei, J. Zhao and N. Serpone, "Photosensitized Degradation of Dyes in Polyoxometalate Solutions Versus TiO<sub>2</sub> Dispersions under Visible-Light Irradiation: Mechanistic Implications", *Chemistry - A European Journal*, 10(8), 1956-1965, 2004.
- [20] D. A. Friesen, J. V. Headley and C. H. Langford, "The Photooxidative degradation of N-methylpyrrolidinone in the presence of Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and TiO<sub>2</sub> colloid photocatalysts", *Environ. Sci. Technol.*, 1999(33), 3193 - 3198, 1999.

- [21] M. Muruganandham and M. Swaminathan, "Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81(4), 439-457, 2004.
- [22] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan, "Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts", *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 34(9), 1829-1838, 1999.
- [23] L. B. Reutergardh and M. Langphasuk, "Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis", *Chemosphere*, 35(3), 585-596, 1997.
- [24] C. Karunakaran and S. Senthilvelan, "Photocatalysis with ZrO<sub>2</sub>: oxidation of aniline", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 233(1-2), 1-8, 2005.
- [25] T. Hirai, T. Watanabe and I. Komasaawa, "Preparation of semiconductor nanoparticle - polyurea composites using reverse micellar systems via an in situ diisocyanate polymerization", *J. Phys. Chem. B*, 1999(103), 10120 - 10126, 1999.
- [26] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau and S. J. Teichner, "Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins", *Chem. Technol.*, 1, 680-686, 1971.
- [27] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96, 1995.
- [28] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition Electronic Release*: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [29] H. Kominami, M. Kohno and Y. Kera, "Synthesis of brookite-type titanium oxide nanocrystals in organic media", *Journal of Materials Chemistry*, 10(5), 1151-1156, 2000.
- [30] B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto, "Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions", *Journal of Physical Chemistry B*, 101(19), 3746-3752, 1997.
- [31] H. Kominami, S.-y. Murakami, J.-i. Kato, Y. Kera and B. Ohtani, "Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some Probe Reactions in Aqueous Systems", *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 10501-10507, 2002.
- [32] L. Gao and Q. Zhang, "Effects of Amorphous Contents and Particle Size on the Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Scripta mater.*, 44, 1195-1198, 2001.
- [33] T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Comparison of photochemical properties of brookite and anatase TiO<sub>2</sub> films", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(6), 1359-1362, 2004.
- [34] J.-G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda and T. Ishigaki, "Monodispersed Spherical Particles of Brookite-Type TiO<sub>2</sub>: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Property", *J American Ceramic Society*, 87(7), 1358-1361, 2004.
- [35] J. D. Brown, D. L. Williamson and A. J. Nozik, "Mossbauer Study of the Kinetics of Fe-3+ Photoreduction on TiO<sub>2</sub> Semiconductor Powders", *Journal of Physical Chemistry*, 89(14), 3076-3080, 1985.
- [36] K. M. Schindler and M. Kunst, "Charge-Carrier Dynamics in TiO<sub>2</sub> Powders", *Journal of Physical Chemistry*, 94(21), 8222-8226, 1990.
- [37] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR", *J. Phys. Chem. B*, 107, 4545-4549, 2003.
- [38] R. R. Bacsa and J. Kiwi, "Effect of Rutile Phase on the Photocatalytic Properties of Nanocrystalline Titania During the Degradation of P-Coumaric Acid", *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1), 19-29, 1998.
- [39] H. D. Jang, S.-K. Kim and S.-J. Kim, "Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties", *Journal of Nanoparticle Research*, 3(2-3), 141-147, 2001.

- [40] H. Jensen, K. D. Joensen, J.-E. Jørgensen, J. S. Pedersen and G. Søgaard, "Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts", *Journal of Nanoparticle Research*, 6(5), 519-526, 2004.
- [41] M. Kaneko and I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*. Kodansha-Springer Verlag, 2002.
- [42] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, "Role of nanoparticles in photocatalysis", *Journal of Nanoparticle Research*, 1, 439-458, 1999.
- [43] S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim and W. I. Lee, "Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films", *Chemistry of Materials*, 15, 3326-3331, 2003.
- [44] E. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot and C. Sanchez, "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesoporous Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>", *Journal of American Chemical Society*, 125, 9770-9786, 2003.
- [45] Y. Li, T. J. White and S. H. Lim, "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles", *Journal of Solid State Chemistry*, 177(4-5), 1372-1381, 2004.
- [46] H. Parala, A. Devi, R. Bhakta and R. A. Fischer, "Synthesis of nano-scale TiO<sub>2</sub> particles by a nonhydrolytic approach", *Journal of Materials Chemistry*, 12(6), 1625-1627, 2002.
- [47] C. B. Almquist and P. Biswas, "Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO<sub>2</sub> on Its Photoactivity", *Journal of Catalysis*, 212(2), 145-156, 2002.
- [48] N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?" *J. Phys. Chem.*, 99(45), 16646-16654, 1995.
- [49] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, E. Scolan and C. Sanchez, "Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: does it exist?" *Applied Surface Science*, 162, 565-570, 2000.
- [50] N. P. Xu, Z. F. Shi, Y. Q. Fan, J. H. Dong, J. Shi and M. Z. C. Hu, "Effects of particle size of TiO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(2), 373-379, 1999.
- [51] W. C. Hao, S. K. Zheng, C. Wang and T. M. Wang, "Comparison of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powder with different particle size", *Journal of Materials Science Letters*, 20(21), 1627-1629, 2002.
- [52] P. Fernandez-Ibanez, S. Malato and F. J. d. I. Nieves, "Relationship between TiO<sub>2</sub> particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency", *Catalysis Today*, 54, 195-204, 1999.
- [53] X. Liu, C. Liang, H. Wang, X. Yang, L. Lu and X. Wang, "Usage of ultrafine anatase/TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O powder: photocatalysis and microstructure control for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Materials Science and Engineering A*, 326, 235-239, 2002.
- [54] H. Kominami, S.-y. Murakami, Y. Kera and B. Ohtani, "Titanium(IV) oxide photocatalyst of ultra-high activity: a new preparation process allowing compatibility of high adsorptivity and low electron-hole recombination probability", *Catalysis Letters*, 56(2-3), 125-129, 1998.
- [55] H. Kominami, J. I. Kato, M. Kohno, Y. Kera and B. Ohtani, "Photocatalytic mineralization of acetic acid in aerated aqueous suspension of ultra-highly active titanium(IV) oxide prepared by hydrothermal crystallization in toluene", *Chemistry Letters*(12), 1051-1052, 1996.
- [56] H. Kominami, T. Matsuura, K. Iwai, B. Ohtani, S. Nishimoto and Y. Kera, "Ultra-Highly Active Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Prepared by Hydrothermal Crystallization from Titanium(IV) Alkoxide in Organic-Solvents", *Chemistry Letters*(8), 693-694, 1995.
- [57] T. R. N. Kutty and S. Ahuja, "Retarding effect of surface hydroxylation on titanium (IV) oxide photocatalyst in the degradation of phenol." *Materials Research Bulletin*, 30(2), 233-241, 1995.

- [58] G. Colon, M. C. Hidalgo, M. Macias, J. A. Navio and J. M. Dona, "Influence of residual carbon on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/samples for phenol oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(2), 163-173, 2003.
- [59] G. Dagan and M. Tomkiewicz, "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> aerogels for use as photocatalysts." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 175, 294-302, 1994.
- [60] C. K. Chan, J. F. Porter, Y.-G. Li, W. Guo and C.-M. Chan, "Effects of calcination on the microstructures and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide powders prepared by vapor hydrolysis", *Journal of American Ceramic Society*, 82(3), 566-72, 1999.
- [61] J. Zhang, T. Ayusawa, M. Minagawa, K. Kinugawa, H. Yamashita, M. Matsuoka and M. Anpo, "Investigations of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow System: The Role of Pretreatment and Reaction Conditions in the Photocatalytic Efficiency", *Journal of Catalysis*, 198(1), 1-8, 2001.
- [62] K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria and P. L. Yue, "The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub>", *Journal of Catalysis*, 219(1), 107-116, 2003.
- [63] T. Ohno, T. Tsubota, K. Kakiuchi and K. Sayama, "Oxidation of Aldehydes on TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Modified with Alkylsilyl Group", *Chemistry Letters*, 33(12), 1610-1611, 2004.
- [64] H. Tada, M. Akazawa, Y. Kubo and S. Ito, "Enhancing effect of SiO<sub>x</sub> monolayer coverage of TiO<sub>2</sub> on the photoinduced oxidation of rhodamine 6G in aqueous media", *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 6360-6366, 1998.
- [65] Z. B. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying, "Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10871-10878, 1998.
- [66] M. Wakasa, S. Suda, H. Hayashi, N. Ishii and M. Okano, "Magnetic Field Effect on the Photocatalytic Reaction with Ultrafine TiO<sub>2</sub> Particles", *J. Phys. Chem. B*, 108(32), 11882-11885, 2004.
- [67] M. Nakamura, L. Sirghi, T. Aoki and Y. Hatanaka, "Study on hydrophilic property of hydro-oxygenated amorphous TiO<sub>x</sub>:OH thin films", *Surface Science*, 507-510, 778-782, 2002.
- [68] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, 388(6641), 431-432, 1997.
- [69] R. Nakamura, K. Ueda and S. Sato, "In Situ Observation of the Photoenhanced Adsorption of Water on TiO<sub>2</sub> Films by Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy", *Langmuir*, 17(8), 2298-2300, 2001.
- [70] M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita, T. Mitsuhashi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Reversible wettability control of TiO<sub>2</sub> surface by light irradiation", *Surface Science*, 511, 401-407, 2002.
- [71] A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Photoinduced amphiphilic surface on polycrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin films", *Langmuir*, 16(17), 7048-7050, 2000.
- [72] J. C. Yu, J. Yu, H. Y. Tang and Z. Lizhi, "Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO<sub>2</sub> thin films." *Journal of Materials Chemistry*, 2002(12), 81-85, 2002.
- [73] N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev and J. Ralston, "Wettability of photoresponsive titanium dioxide surfaces", *Langmuir*, 19(8), 3272-3275, 2003.
- [74] K. T. Ranjit and B. Viswanathan, "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Iron-Doped TiO<sub>2</sub> Catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 79-84, 1997.
- [75] Z. B. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying, "Role of Particle-Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10871-10878, 1998.
- [76] C.-y. Wang, C. Böttcher, D. W. Bahnemann and J. K. Dohrmann, "A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: synthesis,

- characterization and activity", *Journal of Materials Chemistry*, 13(9), 2322 - 2329, 2003.
- [77] S. Nagame, M. Kambara, T. Onoe, A. Kamada and K. Yoshino, "Classification of Electrochemical Characteristics of Microorganisms and Antibacterial Effects of Powdered TiO<sub>2</sub> Depending on the Kind of Microorganism for Application to Sensors", *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, 6625-6626, 2003.
- [78] N. Sijakovic-Vujicic, M. Gotic, S. Music, M. Ivanda and S. Popovic, "Synthesis and Microstructural Properties of Fe-TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 30(1), 5-19, 2004.
- [79] Y. B. Xie and C. W. Yuan, "Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(2), 251-259, 2003.
- [80] A.-W. Xu, Y. Gao and H.-Q. Liu, "The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Journal of Catalysis*, 207, 151-157, 2002.
- [81] A. Fuerte, M. D. Hernandez-Alonso, A. J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J. C. Conesa, J. Soria and G. Munuera, "Nanosize Ti-W Mixed Oxides: Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation", *Journal of Catalysis*, 212(1), 1-9, 2002.
- [82] X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge, "Photocatalytic Activity of Wox-TiO<sub>2</sub> Under Visible-Light Irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(2-3), 209-217, 2001.
- [83] Y. Tae Kwon, K. Yong Song, W. In Lee, G. Jin Choi and Y. Rag Do, "Photocatalytic Behavior of WO<sub>3</sub>-Loaded TiO<sub>2</sub> in an Oxidation Reaction", *Journal of Catalysis*, 191(1), 192-199, 2000.
- [84] A. Fuerte, M. D. Hernandez-Alonso, A. J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J. C. Conesa and J. Soria, "Visible Light-Activated Nanosized Doped-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts", *Chemical Communications*, 24, 2718-2719, 2001.
- [85] M. S. Jeon, W. S. Yoon, H. Joo, T. K. Lee and H. Lee, "Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst." *Applied Surface Science*, 165, 209-216, 2000.
- [86] W. Lee, Y. R. Do, K. Dwight and A. Wold, "Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium(IV) Oxide with Molybdenum(VI) Oxide", *Materials Research Bulletin*, 28(11), 1127-1134, 1993.
- [87] A. Burns, G. Hayes, W. Li, J. Hirvonen, J. D. Demaree and S. I. Shah, "Neodymium ion dopant effects on the phase transformation in sol-gel derived titania nanostructures", *Materials Science and Engineering B*, 111(2-3), 150-155, 2004.
- [88] Y. Xie and C. Yuan, "Photocatalysis of neodymium ion modified TiO<sub>2</sub> sol under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, 221(1-4), 17-24, 2004.
- [89] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu and W. Li, "The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151, 205-216, 2000.
- [90] S. I. Shah, W. Li, C.-P. Huang and C. Ni, "Study of Nd<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> dopant effect on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(suppl. 2), 6482-6486, 2002.
- [91] S. Penga, Y. Li, F. Jiang, G. Lu and S. Li, "Effect of Be<sup>2+</sup> doping TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic activity", *Chemical Physics Letters*, 398(1-3), 235-239, 2004.
- [92] N. I. Alsalam, S. A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A. J. Mcquillan, A. M. Mills and M. J. Ryan, "Characterization and Activity of Sol-Gel-Prepared TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Modified with Ca, Sr or Ba Ion Additives", *Journal of Materials Chemistry*, 10(10), 2358-2363, 2000.
- [93] N. Serpone and D. Lawless, "Spectroscopic, Photoconductivity, and Photocatalytic Studies of TiO<sub>2</sub> Colloids - Naked and with the Lattice Doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> Cations", *Langmuir*, 10, 643-652, 1994.

- [94] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda and B. Ohtani, "Preparation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol", *Journal of Physical Chemistry B*, 106(3), 637-645, 2002.
- [95] M. Anpo, "Preparation, Characterization, and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts Able to Operate under UV-Visible Light Irradiation: Approaches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77(8), 1427-1442, 2004.
- [96] C.-G. Wu, C.-C. Chao and F.-T. Kuo, "Enhancement of the photo catalytic performance of TiO<sub>2</sub> catalysts via transition metal modification", *Catalysis Today*, 97(2-3), 103-112, 2004.
- [97] K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota and O. Yamaguchi, "Sol-gel-derived V[chi]Ti1-[chi]O<sub>2</sub> films and their photocatalytic activities under visible light irradiation", *Materials Science and Engineering B*, 108(3), 187-193, 2004.
- [98] K. T. Ranjit, H. Cohen, I. Willner, S. Bossmann and A. M. Braun, "Lanthanide Oxide-Doped Titanium-Dioxide - Effective Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants", *Journal of Materials Science*, 34(21), 5273-5280, 1999.
- [99] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu and Y. Wang, "Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties", *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2261 - 2265, 2003.
- [100] Y. Xie and C. Yuan, "Characterization and photocatalysis of Eu<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in the hydrosol reaction system", *Materials Research Bulletin*, 39(4-5), 533-543, 2004.
- [101] C.-y. Wang, C. B&ouml;tcher, D. W. Bahnemann and J. u. r. K. Dohrmann, "In situ Electron Microscopy Investigation of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in an Aqueous Environment", *Journal of Nanoparticle Research*, 6(1), 119-122, 2004.
- [102] Y. Sakata, T. Yamamoto, H. Gunji, H. Imamura and S. Tsuchiya, "Effect of Lead Oxide Addition to the Photocatalytic Behavior of TiO<sub>2</sub>", *Chemistry Letters*, 131-132, 1998.
- [103] Y. Liu, C.-y. Liu, Q.-h. Rong and Z. Zhang, "Characteristics of the silver-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Applied Surface Science*, 220(1-4), 7-11, 2003.
- [104] C. He, Y. Yu, X. F. Hu and A. Larbot, "Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films", *Applied Surface Science*, 200(1-4), 239-247, 2002.
- [105] Q. Liu, X. Wu, B. Wang and Q. Liu, "Preperation and Super-hydrophylic properties of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composite thin films", *Materials Research Bulletin*, 37, 2255-2262, 2002.
- [106] S. K. Zheng, T. M. Wang, W. C. Hao and R. Shen, "Improvement of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin-Film by Sn Ion-Implantation", presented at *Vacuum*, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, England, 2002, 155-159.
- [107] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu and P. Yue, "Improved photocatalytic activity of Sn<sup>4+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *New Journal of Chemistry*, 2, 218-222, 2004.
- [108] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur and M. A. Malati, "Investigations of Metal-Doped Titanium-Dioxide Photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(2), 91-105, 2002.
- [109] J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro and M. Awano, "Preparation and characterization of the Sb-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts." *Journal of Materials Science*, 36, 949-955, 2001.
- [110] Y. Ma, X. T. Zhang, Z. S. Guan, Y. A. Cao and J. N. Yao, "Effects of Zinc(II) and Iron(III) Doping of Titania Films on Their Photoreactivity to Decompose Rhodamine-B", *Journal of Materials Research*, 16(10), 2928-2933, 2001.
- [111] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium-Oxides", *Science*, 293(5528), 296-271, 2001.
- [112] S. Sakthivel and H. Kisch, "Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide", *ChemPhysChem*, 4(5), 487-490, 2003.
- [113] S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito and T. Sato, "Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine", *Journal of Materials Chemistry*, 13(12), 2996-3001, 2003.

- [114] H. Irie, S. Washizuka, N. Yoshino and K. Hashimoto, "Visible-light induced hydrophilicity on nitrogen-substituted titanium dioxide films", *Chemical Communications*(11), 1298-1299, 2003.
- [115] S. Sakthivel and H. Kisch, "Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid", *Angewandte Chemie*, 115(40), 5057 - 5060, 2003.
- [116] T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, "Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light", *Chemistry letters*, 32(4), 364-365, 2003.
- [117] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka and K. Asai, "Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-doped TiO<sub>2</sub>", *Chemistry Letters*, 32(4), 330-331, 2003.
- [118] T. Ohno, T. Tsubota, K. Nishijima and Z. Miyamoto, "Degradation of Methylene Blue on Carbonate Species-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts under Visible Light", *Chemistry Letters*, 33(6), 750-751, 2004.
- [119] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma and Y. Liu, "Visible-Light-Activated Nanoparticle Photocatalyst of Iodine-Doped Titanium Dioxide", *Chem. Mater.*, 17(6), 1548-1552, 2005.
- [120] H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius and D. Meissner, "Modifiziertes, amorphes Titandioxid-ein Hybrid-Photohalbleiter zur Detoxifikation und Stromerzeugung mit sichtbarem Licht", *Angewandte Chemie*, 110(21), 3201, 1998.
- [121] M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Cölfen and M. Antonietti, "Tailoring the Surface and Solubility Properties of Nanocrystalline Titania by a Nonaqueous In Situ Functionalization Process", *Chem. Mater.*, 16, 1202-1208, 2004.
- [122] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk and W. F. Maier, "Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst", *Applied Catalysis B-Environmental*, 32(4), 215-227, 2001.
- [123] H. Yamashita and M. Anpo, "Application of an Ion Beam Technique for the Design of Visible Light-Sensitive, Highly Efficient and Highly Selective Photocatalysts: Ion-Implantation and Ionized Cluster Beam Methods", *Catalysis Surveys from Asia*, 8(1), 35-45, 2004.
- [124] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi and L. Vera, "Photocatalytic activity in the 2,4-dinitroaniline decomposition over TiO<sub>2</sub> sol-gel derived catalysts." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 99-107, 2001.
- [125] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak and G. Maret, "Synthesis and Characterization of Porous and Nonporous Monodisperse Colloidal TiO<sub>2</sub> Particles", *Chemistry of Materials*, 16(1), 6 -11, 2004.
- [126] P. Lobmann, R. Jahn, S. Seifert and D. Sporn, "Inorganic Thin-Films Prepared from Soluble Powders and Their Applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19(1-3), 473-477, 2000.
- [127] J. C. Yu, H. Y. Tang, J. G. Yu, H. C. Chan, L. Z. Zhang, Y. D. Xie, H. Wang and S. P. Wong, "Bactericidal and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> Thin-Films Prepared by Sol-Gel and Reverse Micelle Methods", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153(1-3), 211-219, 2002.
- [128] W. A. Daoud, J. H. Xin and W. A. Daoud, "Low Temperature Sol-Gel Processed Photocatalytic Titania Coating", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29(1), 25-29, 2004.
- [129] M. Hashizume and T. Kunitake, "Preparation of Self-Supporting Ultrathin Films of Titania by Spin Coating", *Langmuir*, 19, 10172-10178, 2003.
- [130] W. Dong, G. Pang, Z. Shi, Y. Xu, H. Jin, R. Shi, J. Ma and S. Feng, "Oriented organization of shape-controlled nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Materials Research Bulletin*, 39(3), 433-438, 2004.
- [131] Z. Baolong, C. Baishun, S. Keyu, H. Shangjin, L. Xiaodong, D. Zongjie and Y. Kelian, "Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO<sub>2</sub> porous microspheres", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1030, 1-6, 2003.

- [132] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates and B. F. Woodfield, "Grain-growth kinetics of rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystals under hydrothermal conditions", *Journal of Materials Research*, 18(11), 2664-2669, 2003.
- [133] J. Ovenstone, "Preparation of novel titania photocatalysts with high activity." *Journal of Materials Science*, 36, 1325-1329, 2001.
- [134] A. Andrzejewska, A. Krysztafkiewicz and T. Jesionowski, "Adsorption of organic dyes on the aminosilane modified TiO<sub>2</sub> surface", *Dyes and Pigments*, 62(2), 121-130, 2004.
- [135] N. Ozawa, Y. Kumazawa and T. Yao, "Effect of seed crystal and composition of solution on the formation of TiO<sub>2</sub> thin film from aqueous solution", *Thin Solid Films*, 418, 102-111, 2002.
- [136] X.-P. Wang, Y. Yu, X.-F. Hu and L. Gao, "Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films prepared by liquid phase deposition", *Thin Solid Films*, 371, 148-152, 2000.
- [137] M. Tada, Y. Yamashita, V. Petrykin, M. Osada, K. Yoshida and M. Kakihana, "A New Water-Soluble Ammonium Citratoperoxotitanate as an Environmentally Beneficial Precursor for TiO<sub>2</sub> Thin-Films and RuO<sub>2</sub>/BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Photocatalysts", *Chemistry of Materials*, 14(7), 2845, 2002.
- [138] T. Sugimoto, X. Zhou and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control", *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(1), 43-52, 2003.
- [139] K. Nagaveni, M. S. Hegde, N. Ravishankar, G. N. Subbanna and G. Madras, "Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity", *Langmuir*, 20, 2900-2907, 2004.
- [140] J. Tang, F. Redl, Y. Zhu, T. Siegrist, L. E. Brus and M. L. Steigerwald, "An Organometallic Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Nano Lett.*, 5(3), 2005.
- [141] J. P. Hsu and A. Nacu, "On the factors influencing the preparation of nanosized titania sols", *Langmuir*, 19(10), 4448-4454, 2003.
- [142] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn and P. C. Searson, "The Growth Kinetics of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio", *J. Phys. Chem. B*, 107, 1734-1738, 2003.
- [143] W. W. So, S. B. Park, K. J. Kim, C. H. Shin and S. J. Moon, "The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method." *Journal of Materials Science*, 36, 4299-4305, 2001.
- [144] G. A. Ozin and S. M. Yang, "The race for the photonic chip: Colloidal crystal assembly in silicon wafers." *Advanced Functional Materials*, 11(2), 95-104, 2001.
- [145] H. M. Cheng, J. M. Ma, Z. G. Zhao and L. M. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles", *Chemistry of Materials*, 7(4), 663-671, 1995.
- [146] Q. Zhang and L. Gao, "Preparation of Oxide Nanocrystals with Tunable Morphologies by the Moderate Hydrothermal Method: Insights from Rutile TiO<sub>2</sub>", *Langmuir*, 19(3), 967-971, 2003.
- [147] B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO<sub>2</sub>)", *Chemistry of Materials*, 7, 1772-1778, 1995.
- [148] G. Goutailler, C. Guillard, S. Daniele and L. G. Hubert-Pfalzgraf, "Low temperature and aqueous sol-gel deposit of photocatalytic active nanoparticulate TiO<sub>2</sub>", *Journal of Materials Chemistry*, 13(2), 342-346, 2003.
- [149] M. Addamo, V. Augugliaro, A. D. Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano and M. Schiavello, "Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO<sub>2</sub> Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, 108, 3303-3310, 2004.
- [150] T. Bredow and G. Pacchioni, "Electronic structure of an isolated oxygen vacancy at the TiO<sub>2</sub>(1 1 0) surface", *Chemical Physics Letters*, 355, 417-423, 2002.
- [151] C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J. M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezicrenault and M. Lacroix, "Physicochemical Properties and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub>-Films Prepared by Sol-Gel Methods", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(4), 331-342, 2002.

- [152] S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim and W. I. Lee, "Preparation of size-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films", *Chemistry of Materials*, 15(17), 3326-3331, 2003.
- [153] N. Smirnova, A. Eremenko, O. Rusina, W. Hopp and L. Spanhel, "Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> layers on glass." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21, 109-113, 2001.
- [154] H. Honda, K. Suzaki and Y. Sugahara, "Control of hydrolysis and condensation reactions of titanium tert-butoxide by chemical modification with catechol", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 133-138, 2001.
- [155] C. Legrand-Buscema, C. Malibert and S. Bach, "Elaboration and characterization of thin films of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel process", *Thin Solid Films*, 418, 79-84, 2002.
- [156] W. J. E. Beek and R. A. J. Janssen, "Photoinduced Electron-Transfer in Heterosupramolecular Assemblies of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Terthiophene Carboxylic-Acid in Apolar Solvents", *Advanced Functional Materials*, 12(8), 519-525, 2002.
- [157] H.-s. Yun, K. c. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma and M. Kuwabara, "Synthesis of mesoporous thin TiO<sub>2</sub> films with hexagonal pore structures using triblock copolymer templates." *Advanced Materials*, 13(18), 1377-1380, 2001.
- [158] N. Negishi, K. Takeuchi and T. Ibusuki, "Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst." *Journal of Materials Science*, 33, 5789-5794, 1998.
- [159] X. Jiang, T. Herricks and Y. Xia, "Monodispersed Spherical Colloids of Titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization", *Advanced Materials*, 15(14), 1205-1209, 2003.
- [160] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata and S. Yanagida, "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub>." *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1694-1703, 2001.
- [161] K. I. Gnanasekar, V. Subramanian, J. Robinson, J. C. Jiang, F. E. Posey and B. Rambabu, "Direct conversion of TiO<sub>2</sub> sol to nanocrystalline anatase at 85 °C", *Journal of Materials Research*, 17(6), 1507-1512, 2002.
- [162] R. Zhang and L. Gao, "Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles", *Materials Research Bulletin*, 37, 1659-1666, 2002.
- [163] C. Wang, Z.-X. Deng, G. Zhang, S. Fan and Y. Li, "Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in alcohols", *Powder Technology*, 125, 39-44, 2002.
- [164] M. Anpo, H. Yamashita, S. Kanai, K. Sato and T. Fujimoto (Petroleum Energy Center Found), "Photocatalyst, Method of Producing the Photocatalyst, and Photocatalytic Reaction Method", *EP0818239*, 14.01.1998
- [165] S. K. Zheng, T. M. Wang, G. Xiang and C. Wang, "Photocatalytic Activity of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin-Films Prepared by DC Magnetron Sputtering Method", *Vacuum*, 62(4), 361-366, 2001.
- [166] D. Mardare, C. Baban, R. Gavrila, M. Modreanu and G. I. Rusu, "On the structure, morphology and electrical conductivities of titanium oxide thin films", *Surface Science*, 507-510, 468-472, 2002.
- [167] P. Zeman and S. Takabayashi, "Nano-scaled photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 433(1-2), 57-62, 2003.
- [168] R. Zeman and S. Takabayashi, "Effect of Total and Oxygen Partial Pressures on Structure of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films Sputtered on Unheated Substrate", *Surface & Coatings Technology*, 153(1), 93-99, 2002.
- [169] W. Xiaohong, J. Zhaohua, L. Huiling, L. Xuandong and H. Xinguo, "TiO<sub>2</sub> ceramic films prepared by micro-plasma oxidation method for photodegradation of rhodamine B", *Materials Chemistry and Physics*, 80, 39-43, 2003.
- [170] C. Lee, H. Choi, C. Lee and H. Kim, "Photocatalytic properties of nano-structured TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coating", *Surface and Coatings Technology*, 173(2-3), 192-200, 2003.
- [171] M. O. Abouhelal and W. T. Seeber, "Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin-Films by Spray-Pyrolysis to Be Used as a Photocatalyst", *Applied Surface Science*, 195(1-4), 53-62, 2002.

- [172] M. Ritala, M. Leskela and E. Rauhala, "Atomic Layer Epitaxy Growth of Titanium Dioxide Thin Films from Titanium Ethoxide", *Chemistry of Materials*, 6, 556-561, 1994.
- [173] Y. Gao, Y. Liang and S. A. Chambers, "Synthesis and Characterization of Nb-Doped TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces by Molecular-Beam Epitaxy", *Surface Science*, 348(1-2), 17-27, 1996.
- [174] Y. Gao and S. A. Chambers, "MBE Growth and Characterization of Epitaxial TiO<sub>2</sub> and Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Films", *Materials Letters*, 26(4-5), 217-221, 1996.
- [175] K. Baba and R. Hatada, "Synthesis and Properties of TiO<sub>2</sub> Thin-Films by Plasma Source Ion-Implantation", presented at *Surface & Coatings Technology*, PO Box 564, 1001 Lausanne, Switzerland, 2001, 241-243.
- [176] W. Li, S. I. Shah, C. P. Huang, O. Jung and C. Ni, "Metallorganic Chemical-Vapor-Deposition and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Materials Science and Engineering B*, 96(3), 247-253, 2002.
- [177] A. Mills, N. Elliott, I. P. Parkin, S. A. O'Neill and R. J. Clark, "Novel TiO<sub>2</sub> CVD Films for Semiconductor Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151(1-3), 171-179, 2002.
- [178] R. D. Goodman, M. J. Soubeyrand and T. Jenkinson (Pilkington), "Coatings on glass", *US5751484*, 12.05.1998
- [179] C. S. Harris and J. Szanyi (PPG Ind. Ohio Inc.), "Photo-Induced Hydrophilic Article And Method Of Making Same", *WO02085809*, 31.10.2002
- [180] Y. Ma and J.-n. Yao, "Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO<sub>2</sub> thin films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116, 167-170, 1998.
- [181] N. Negishi and K. Takeuchi, "Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 23-31, 2001.
- [182] C. Chuan-Jian and M. M. Maye, "Core-shell assembled nanoparticles as catalysts", *Advanced Materials*, 13(19), 1507-1511, 2001.
- [183] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Preparation of transparent TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst and its photocatalytic activity." *Chemistry Letters*, 841-842, 1995.
- [184] Z. Wang, U. Helmersson and P.-O. Kall, "Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature", *Thin Solid Films*, 405, 50-54, 2002.
- [185] Y. Paz and A. Heller, "Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention." *Journal of Materials Research*, 12(10), 2759-2766, 1997.
- [186] J. G. Yu and X. J. Zhao, "Effect of Substrates on the Photocatalytic Activity of Nanometer TiO<sub>2</sub> Thin-Films", *Materials Research Bulletin*, 35(8), 1293-1301, 2000.
- [187] H.-J. Nam, T. Amemiya, M. Murabayashi and K. Itoh, "Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates The Effects of Na<sup>+</sup> and Primary Particle Size", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 8254-8259, 2004.
- [188] J. G. Yu, X. J. Zhao and Q. N. Zhao, "Photocatalytic Activity of Nanometer TiO<sub>2</sub> Thin-Films Prepared by the Sol-Gel Method", *Materials Chemistry and Physics*, 69(1-3), 25-29, 2001.
- [189] H. Tada and M. Tanaka, "Dependence of TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity upon its film thickness", *Langmuir*, 13(2), 360-364, 1997.
- [190] T. Watanabe, S. Fukayama, M. Miyauchi, A. Fujishima and K. Hashimoto, "Photocatalytic Activity and Photoinduced Wettability Conversion of TiO<sub>2</sub> Thin-Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass", presented at *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Van Godewijckstraat 30, 3311 Gz Dordrecht, Netherlands, 2000, 71-76.
- [191] J. G. Yu and X. J. Zhao, "Effect of Surface-Treatment on the Photocatalytic Activity and Hydrophilic Property of the Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Thin-Films", *Materials Research Bulletin*, 36(1-2), 97-107, 2001.

- [192] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, N. Tohge and S. Ito, "Patterning effect of a sol-gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 53-61, 2001.
- [193] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li and J. Yao, "A bicomponent TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> particulate film for photocatalysis", *Chem. Mater.*, 12, 3445 - 3448, 2000.
- [194] Y. Ma, J. Qiu, Y. Cao, Z. Guan and J. Yao, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films grown on different substrates", *Chemosphere*, 44, 1087-1092, 2001.
- [195] Y. F. Zhu, L. Zhang, L. Wang, Y. Fu and L. L. Cao, "The Preparation and Chemical-Structure of TiO<sub>2</sub> Film Photocatalysts Supported on Stainless-Steel Substrates via the Sol-Gel Method", *Journal of Materials Chemistry*, 11(7), 1864-1868, 2001.
- [196] A. M. Peiro, J. Peral, C. Domingo, X. Domenech and J. A. Ayllon, "Low-temperature deposition of TiO<sub>2</sub> thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions." *Chemistry of Materials*, 13, 2567-2573, 2001.
- [197] H. Kominami, H. Kumamoto, Y. Kera and B. Ohtani, "Immobilization of Highly-Active Titanium(IV) Oxide Particles - A Novel Strategy of Preparation of Transparent Photocatalytic Coatings", *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(3-4), 329-335, 2001.
- [198] M. Langlet, A. Kim, M. Audier and J. M. Herrmann, "Sol-Gel Preparation of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films on Polymer Substrates", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25(3), 223-234, 2002.
- [199] A. Matsuda, T. Matoda, T. Kogure, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, "Formation of Anatase Nanocrystals-Precipitated Silica Coatings on Plastic Substrates by the Sol-Gel Process with Hot Water Treatment", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27(1), 61-69, 2003.
- [200] Y. Kotani, T. Matoda, A. Matsuda, T. Kogure, M. Tatsumisago and T. Minami, "Anatase nanocrystal-dispersed thin films via sol-gel process with hot water treatment: effects of poly(ethylene glycol) addition on photocatalytic activities of the films", *Journal of Materials Chemistry*, 11(8), 2045-2048, 2001.
- [201] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard and J. M. Herrmann, "Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols", *Thin Solid Films*, 429(1-2), 13-21, 2003.
- [202] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard and J. M. Herrmann, "Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates", *Journal of Materials Science*, 38(19), 3945-3953, 2003.
- [203] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14, 2004.
- [204] M. S. Dieckmann and A. G. Kimberly, "A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO<sub>2</sub> slurries", *Wat. Res.*, 30, 1169-1183, 1996.
- [205] G. Ramakrishna, A. K. Singh, D. K. Palit and H. N. Ghosh, "Slow Back Electron Transfer in Surface-Modified TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Sensitized by Alizarin", *J. Phys. Chem. B*, 108, 1701-1707, 2004.
- [206] G. Z. Liu, J., "Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: a comparative study of photocatalysis with photosensitization", *New J. Chem.*, 24, 411 - 417, 2000.
- [207] K. Tanaka, K. Padermpole and T. Hisanaga, "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes", *Water Research*, 34(1), 327-333, 2000.
- [208] M. Vautier, C. Guillard and J.-M. Herrmann, "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine", *Journal of Catalysis*, 201(1), 46-59, 2001.
- [209] R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino and A. Agostiano, "Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals immobilized onto substrates", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(2), 81-91, 2005.

- [210] J. A. Navio, G. Colon, M. Macias, C. Real and M. I. Litter, "Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and characterization", *Applied Catalysis A: General*, 177(1), 111-120, 1999.
- [211] S. Fujita, R. Renganathan and S. Lakshmi, "Study on TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation of methylene blue", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 88, 163-167, 1995.
- [212] M. Tomkiewicz, "Scaling properties in photocatalysis", *Catalysis Today*, 58(2-3), 115-123, 2000.
- [213] D. Curco, J. Gimenez, A. Addardak, S. Cervera-March and S. Esplugas, "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants", *Catalysis Today*, 76, 177-188, 2002.
- [214] W. Chu and C. C. Wong, "The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO<sub>2</sub> and UV sources", *Chemosphere*, 50, 981-987, 2003.
- [215] K. Teramura, T. Tanaka and T. Funabiki, "Photoassisted selective catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen over TiO<sub>2</sub>", *Langmuir*, 19(4), 1209-1214, 2003.
- [216] B. Serrano and H. de Lasa, "Photocatalytic degradation of water organic pollutants Kinetic modelling, energy efficiency and role of intermediate species", *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4(2), 153-158, 1999.
- [217] J. M. Kesselman, N. S. Lewis and M. R. Hoffmann, "Photoelectrochemical Degradation of 4-Chlorocatechol at TiO<sub>2</sub> Electrodes: Comparison between Sorption and Photoreactivity", *Environmental Science & Technology*, 31(8), 2298-2302, 1997.
- [218] H. Nakajima, T. Mori, E. Kobayashi and M. Watanabe, "Influence of pH on Photoadsorption of Dissolved Oxygen in TiO<sub>2</sub> Suspensions", *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, 6623-6624, 2003.
- [219] A. V. Emeline, A. Salinaro and N. Serpone, "Spectral dependence and wavelength selectivity in heterogeneous photocatalysis. I. Experimental evidence from the photocatalyzed transformation of phenols", *J. Phys. Chem. B*, 2000(104), 11202 - 11210, 2000.
- [220] Y. Ohko, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films", *Journal of Physical Chemistry A*, 101(43), 8057-8062, 1997.
- [221] A. Mills and J. S. Wang, "The kinetics of semiconductor photocatalysis: Light intensity effects", *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 213, 49-58, 1999.
- [222] A. A. Ajmera, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar and A. Beenackers, "Solar-assisted photocatalytic degradation of benzoic acid using titanium dioxide as a photocatalyst", *Chemical Engineering & Technology*, 25(2), 173-180, 2002.
- [223] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino and E. Pelizzetti, "Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions, 1. Hydroxyl mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide - fluoride system", *Langmuir*, 16(23), 2632 - 2641, 2000.
- [224] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37-38, 1972.
- [225] S. Devipriya and S. Yesodharan, "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86(3), 309-348, 2005.
- [226] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. R. Fernandez-Alba, A. Agüera and A. Rodriguez, "Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy", *Catalysis Today*, 76, 209-220, 2002.
- [227] M. M. Higarashi and W. F. Jardim, "Remediation of pesticide contaminated soil using TiO<sub>2</sub> mediated by solar light", *Catalysis Today*, 76, 201-207, 2002.
- [228] E. Moctezuma, E. Leyva, E. Monreal, N. Villegas and D. Infante, "Photocatalytic degradation of the herbicide "paraquat"", *Chemosphere*, 39(3), 511-517, 1999.
- [229] T. T. Y. Tan, D. Beydoun and R. Amal, "Photocatalytic Reduction of Se(VI) in Aqueous Solutions in UV-TiO<sub>2</sub> System Kinetic Modeling and Reaction Mechanism", *J. Phys. Chem. B*, 107, 4296-4303, 2003.

- [230] H. Lee and W. Choi, "Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO<sub>2</sub> Suspension: Kinetics and Mechanisms", *Environmental Science & Technology*, 36(17), 3872-3878, 2002.
- [231] J. Shang, M. Chai and Y. F. Zhu, "Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light", *Environmental Science & Technology*, 37(19), 4494-4499, 2003.
- [232] A. Heller, "Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films", *Accounts of Chemical Research*, 28(12), 503-508, 1995.
- [233] S. Cho and W. Choi, "Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO<sub>2</sub> polymer composites", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 143, 221-228, 2001.
- [234] R. L. Ziolli and W. F. Jardim, "Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO<sub>2</sub>", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147, 205-212, 2002.
- [235] A. A. Adesina, "Industrial Exploitation of Photocatalysis: Progress, Perspectives and Prospects", *Catalysis Surveys from Asia*, 8(4), 265-273, 2004.
- [236] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC Inc., 1999.
- [237] X. Fu, W. A. Zeltner and M. A. Anderson, "Applications in photocatalytic purification of air", *Semiconductor Nanoclusters- Physical, Chemical, and Catalytic Aspects Studies in Surface Science and Catalysis*, 103, 445-461, 1997.
- [238] L. Cassar, "Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air", *MRS Bulletin*, 29(5), 2004.
- [239] D. M. Blake, P.-C. Maness, Z. Huang, W. E.J., J. Huang and W. A. Jacoby, "Application of the photocatalytic chemistry of Titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells", *Separation and Purification Methods*, 28(1), 1-50, 1999.
- [240] Z. Huang, P.-C. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum and S. L. Smolinski, "Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 29, 1999.
- [241] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts", *Environmental Science & Technology*, 32(5), 726-728, 1998.
- [242] P. C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum and W. A. Jacoby, "Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: Toward an understanding of its killing mechanism", *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9), 4094-4098, 1999.
- [243] K. P. Kuhn, I. F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V. W. Benz, H. G. Sonntag and L. Erdinger, "Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light", *Chemosphere*, 53(1), 71-77, 2003.
- [244] M. Grätzel, "Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight", *Chemistry Letters*, 34(1), 8, 2005.
- [245] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chemical Reviews*, 90(1), 33-72, 1990.
- [246] G. W. Scherer and C. J. Brinker, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- [247] C. Sanchez and J. Livage, "Sol-Gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors", *New Journal of Chemistry*, 14(6-7), 513-521, 1990.
- [248] B. Yoldas, "Hydrolysis of titanium alkoxide and effect of hydrolytic polycondensation parameters", *Journal of Materials Science*, 21, 1087-1092, 1986.
- [249] H. Schmidt, "Chemical processing up to gelation", in *Sol-Gel Science and Technology*, M. Aegerter, Ed. Singapore: World Scientific, 1989, pp. 61-67.
- [250] H. K. Schmidt, P. W. Oliveira and S. Sepeur, "Novel Ormocers and Nanomers for coatings", presented at *9th CIMTEC-World Ceramics Congress Ceramics: Getting into the 2000's - Part C*, Florence, Italy, June 14-19, 1998, 477-484.
- [251] R. Kasemann, H. Schmidt, E. Arpac, V. Gerhard, E. Geiter and G. Wagner (Institut für Neue Materialien GmbH), "Process For The Production Of Compounds Based On Silanes Containing Epoxy Groups", *EP0728164*, 28.08.1996

- [252] E. Arpac, G. Jonschker, H. Schirra and H. Schmidt (Institut für Neue Materialien GmbH), "Nanostructured forms and layers and method for producing them using stable water-soluble precursors", *DE19816136*, 14.10.1999
- [253] H. Schmidt, H. Krug, P. W. Oliveira and S. Sepeur (Institut für Neue Materialien GmbH), "Optical Components With A Graded-Index Structure, And Method Of Manufacturing Such Components", *WO9738333*, 16.10.1997
- [254] H. F. Mark, "Combinatorial Methods for Polymer Science", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 5: John Wiley & Sons Inc., 2004.
- [255] P. Seneci, *Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Technologies*: John Wiley & Sons Inc., 2000.
- [256] S. Miertus and G. Fassina, *Combinatorial Chemistry and Technology Principles, Methods, and Applications*. New York, Basel: Narcel Dekker, Inc., 1999.
- [257] C. Lettmann, H. Hinrichs and W. F. Maier, "Combinatorial discovery of new photocatalysts for water purification with visible light", *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(17), 3160-+, 2001.
- [258] A. Nakayama, E. Suzuki and T. Ohmori, "Development of high throughput evaluation for photocatalyst thin-film", *Applied Surface Science*, 189(3-4), 260-264, 2002.
- [259] T. Ohsawa, Y. Matsumoto and H. Koinuma, "Combinatorial investigation of transition metals deposited on anatase TiO<sub>2</sub> surface", *Applied Surface Science*, 223(1-3), 84-86, 2004.
- [260] J. M. Sohn, K. S. Oh and S. I. Woo, "High-throughput screening of transition metal-doped TiO<sub>2</sub> in photodecomposition of phenol under visible light", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(1), 123-125, 2004.
- [261] Y. Matsumoto, T. Ohsawa, K. Nakajima and H. Koinuma, "Atomic force microscope analysis of photodecomposition of pentacene film on the epitaxial thin film photocatalyst library", *Measurement Science & Technology*, 16(1), 199-202, 2005.
- [262] C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegerter and H. Schmidt, "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions", *Thin Solid Films*, 351, 79-84, 1999.
- [263] H. Schmidt, M. Akarsu, T. S. Müller, K. Moh, G. Schäfer, D. J. Strauss and M. Naumann, "Screening of Novel Photocatalytically Active Titania Based Nanoparticles by Combinatorial Methods", presented at *4th International Workshop on the Utilization and Commercialization of Photocatalytic Systems, Coatings for Clean Surfaces, and Water and Air Purification Methods*, Saarbrücken, October 10 - 12, 2004.
- [264] N. Schwarz, "Oberflächenmodifizierung nanoskaliger Metalloxidpartikel". Diplomarbeit - Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 1994.
- [265] G. Jonschker, M. Mennig and H. Schmidt (Institut für Neue Materialien GmbH), "Composite materials", *DE19647368*, 20.05.1998
- [266] Peter W. Stephens, "X-Ray Powder Diffraction", in *Characterization of Materials*, E. N. Kaufmann, Ed.: John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [267] P. Scherrer, *Gött. Nachrichten*, 2, 98-100, 1918.
- [268] J. C. Riviera and S. Myhra, *Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problemsolving*. New York: Marcel Dekker Inc., 1998.
- [269] A. J. Milling, *Surface Characterization: Methods Principles, Techniques and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc., 1999.
- [270] R. M. Silverstein and F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6. ed: John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [271] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*: Academic Press, 1978.
- [272] M. Zheng, M. Gu, Y. Yin and G. Yin, "Preparation of Structure and Properties of TiO<sub>2</sub>-PVP hybrid films", *Mater. Sci. Eng. B*, 77, 55-59, 2000.
- [273] C. Deng, P. F. James and P. V. Wright, "Poly(ethylene glycol malonate)-titanium oxide hybrid materials by sol-gel methods", *J. Mater. Chem.*, 8, 153-159, 1998.

- [274] S. Watson, D. Beydoun, J. Scott and R. Amal, "Preparation of nanosized crystalline TiO<sub>2</sub> particles at low temperature for photocatalysis", *Journal of Nanoparticle Research*, 6(2), 193-207, 2004.
- [275] H. Gleiter, "Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives", *Nanostruc. Mater.*, 6, 3-14, 1995.
- [276] C. E. Krill and R. Bringer, "Estimating Grain-size Distributions in Nanocrystalline Materials from X-Ray Diffraction Profile Analysis", *Phil. Mag. A*, 77, 621-640, 1998.
- [277] H. Günzler and H. Böck, *IR-Spektroskopie Eine Einführung Zweite Auflage*. Weinheim: Verlag Chemie, 1983.
- [278] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. ed: McGraw-Hill, 1999.
- [279] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. ed. London, New York: Academic Press, 1982.
- [280] M. Akarsu, E. Arpac and H. Schmidt (Institut für Neue Materialien GmbH), "Amphiphile Nanopartikel", *Patent angemeldet*,
- [281] M. Gopal, W. J. M. Chan and L. C. D. Jonghe, "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides", *Journal of Materials Science*, 32(22), 6001-6008, 1997.
- [282] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, 5. ed: McGraw-Hill, 2004.
- [283] M. Anpo and M. Takeuchi, "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation", *Journal of Catalysis*, 216(1-2), 505-516, 2003.
- [284] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li and S. Cai, "Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes." *Thin Solid Films*, 349, 120-125, 1999.
- [285] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 84. ed: CRC Press, 2004.
- [286] M. Hirano, T. Joji and M. Inagaki, "Direct formation of iron(III)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structural property", *Journal of the American Ceramic Society*, 87(1), 35-41, 2004.
- [287] Y. Xie, C. Yuan and X. Li, "Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(1), 87-94, 2005.
- [288] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li and S. Cai, "Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles." *Journal of Materials Science*, 34, 3721-3729, 1999.
- [289] P. Ping Yang, C. Lu, N. Hua and Y. Yukou Du, "Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions for photocatalysis", *Materials Letters*, 57, 794-801, 2002.
- [290] Z. Liu, B. Guo, L. Hong and H. Jiang, "Preparation and characterization of cerium oxide doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(1), 161-167, 2005.
- [291] Y. Xie, C. Yuan and X. Li, "Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in aqueous solution under visible light irradiation", *Materials Science and Engineering B*, 117(3), 325-333, 2005.
- [292] J. Yang, S. Mei, S. Quaresma, P. Norby and J. M. F. Ferreira, "In situ-templated hydrothermal synthesis of Fe-doped anatase nanorods", *Acta Materialia*, 53(5), 1479-1484, 2005.
- [293] H. Wittmer, J. Engeldinger, R. Hempelmann and H. D. Breuer, "Apparent Band Shift of Cr<sup>3+</sup>-Doped Titania as Observed by Photoacoustic and Impedance Spectroscopy", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 214(6), 709-720, 2000.
- [294] S. Klosek and D. Raftery, "Visible light driven V-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photooxidation of ethanol", *Journal of Physical Chemistry B*, 105(14), 2815-2819, 2001.
- [295] F. Gracia, J. P. Holgado, A. Caballero and A. R. Gonzalez-Elipe, "Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of Mn<sup>2+</sup>-TiO<sub>2</sub> Model Thin Film Photocatalysts", *J. Phys. Chem. B*, 108(45), 17466-17476, 2004.

- [296] R. Rodriguez, S. Jimenez-Sandoval, M. Estevez and S. Vargas, "Defect-induced luminescence in Co(II)-doped anatase TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(2), 167-172, 2005.
- [297] Y. Q. Wang, Y. Z. Hao, H. M. Cheng, J. M. Ma, B. Zu, W. H. Li and S. M. Cai, "The Photoelectrochemistry of Transition Metal-Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrodes and Higher Solar-Cell Conversion Efficiency Based on Zn<sup>2+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Electrode", *Journal of Materials Science*, 34(12), 2773-2779, 1999.
- [298] T. He, Y. Ma, Y. Cao, X. Hu, H. Liu, G. Zhang, W. Yang and J. Yao, "Photochromism of WO<sub>3</sub> Colloids Combined with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12670-12676, 2002.
- [299] W. Cun, Z. Jincai, W. Xinming, M. Bixian, S. Guoying, P. Ping'an and F. Jiamo, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 269-279, 2002.
- [300] S. T. Martin, C. L. Morrison and M. R. Hoffmann, "Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO<sub>2</sub> Particles", *Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13695-13704, 1994.
- [301] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada and S. Ito, "Cobalt ion-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst response to visible light." *Journal of Colloid and Interface Science*, 224, 202-204, 2000.
- [302] S. K. Zheng, T. M. Wang, C. Wang and G. Xiang, "Photocatalytic Activity Study of TiO<sub>2</sub> Thin-Films with and Without Fe Ion-Implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 187(4), 479-484, 2002.
- [303] A. Modestov, V. Glezer, I. Marjasin and O. Lev, "Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenoxyacetic Acids by a New Buoyant Titania-Exfoliated Graphite Composite Photocatalyst", *Journal of Physical Chemistry B*, 101(23), 4623-4629, 1997.
- [304] K. Doushita and T. Kawahara, "Evaluation of photocatalytic activity by dye decomposition." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 91-98, 2001.
- [305] C. C. Chen, X. Z. Li, W. H. Ma, J. C. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, "Effect of transition metal ions on the TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes under visible irradiation: A probe for the interfacial electron transfer process and reaction mechanism", *Journal of Physical Chemistry B*, 106(2), 318-324, 2002.
- [306] T. T. Tatsuma, S. I.; Miwa, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A., "Remote bleaching of methylene blue by UV-irradiated TiO<sub>2</sub> in the gas phase", *J. Phys. Chem. B*, 103(38), 8033 - 8035, 1999.
- [307] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of various type of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90, 2002.
- [308] A. Mills and J. S. Wang, "Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO<sub>2</sub>: an ambiguous system?" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 127(1-3), 123-134, 1999.
- [309] P. Qu, J. C. Zhao, L. Zang, T. Shen and H. Hidaka, "Enhancement of the Photoinduced Electron-Transfer from Cationic Dyes to Colloidal TiO<sub>2</sub> Particles by Addition of an Anionic Surfactant in Acidic Media", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138(1), 39-50, 1998.
- [310] T. X. Wu, G. M. Liu, J. C. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, "Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions", *Journal of Physical Chemistry B*, 102(30), 5845-5851, 1998.
- [311] Y. Xu and C. H. Langford, "UV- or visible-induced degradation of X3B on TiO<sub>2</sub> nanoparticles; The influence of adsorption." *Langmuir*, 17, 897-902, 2001.
- [312] H. Kyung, J. Lee and W. Choi, "Simultaneous and Synergistic Conversion of Dyes and Heavy Metal Ions in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions under Visible-Light Illumination", *Environ. Sci. Technol.*, 39(7), 2376-2382, 2005.

- [313] J. C. Zhao, T. X. Wu, K. Q. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka and N. Serpone, "Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation: Evidence for the need of substrate adsorption on TiO<sub>2</sub> particles", *Environmental Science & Technology*, 32(16), 2394-2400, 1998.
- [314] Y. C. Lee, Y. P. Hong, H. Y. Lee, H. Kim, Y. J. Jung, K. H. Ko, H. S. Jung and K. S. Hong, "Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO<sub>2</sub> thin films", *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 127-131, 2003.
- [315] X. Li, P.-L. Yue and C. Kotal, "Synthesis and photocatalytic oxidation properties of iron doped titanium dioxide nanosemiconductor particles", *New Journal of Chemistry*, 8, 1264-1269, 2003.
- [316] A. Y. Fadeev, R. Helmy and S. Marcinko, "Self-Assembled Monolayers of Organosilicon Hydrides Supported on Titanium, Zirconium, and Hafnium Dioxides", *Langmuir*, 18(20), 7521-7529, 2002.
- [317] H.-J. Jeong, D.-K. Kim, S.-b. Lee, S.-H. Kwon and K. Kadono, "Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane." *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 130-134, 2001.
- [318] T. Nakagawa and M. Soga, "A new method for fabricating water repellent silica films having high heat-resistance using the sol-gel method." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 260, 167-174, 1999.
- [319] T. Nakagawa and T. Hiwatashi, "Water-repellent thin films from mixtures of fluoroalkylmethoxysilane and bis-(trialkoxysilyl)alkanes of various carbon-chain lengths using the sol-gel method and the fluoroalkylmethoxysilane dispersion mechanism", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(2-3), 228-237, 2003.
- [320] A. Matsuda, Y. Kotani, T. Kogure, M. Tatsumisago and T. Minami, "Photocatalytic decomposition of acetaldehyde with anatase nanocrystals-dispersed silica films prepared by the sol-gel process with hot water treatment." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 41-46, 2001.
- [321] Y. Kotani, A. Matsuda, T. Kogure, M. Tatsumisago and T. Minami, "Effects of addition of poly(ethylene glycol) on the formation of anatase nanocrystals in SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> gel films with hot water treatment." *Chemistry of Materials*, 13, 2144-2149, 2001.
- [322] H. Tada, "Layer-by-Layer Construction of SiO<sub>x</sub> Film on Oxide Semiconductors", *Langmuir*, 11(9), 3281-3284, 1995.
- [323] R. K. Sharma, S. Das and A. Maitra, "Surface modified ormosil nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(2), 342-346, 2004.
- [324] X. D. Wu, D. P. Wang and S. R. Yang, "Preparation and Characterization of Stearate-Capped Titanium-Dioxide Nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 222(1), 37-40, 2000.
- [325] S. Goedicke, "Entwicklung und Charakterisierung eines hochtemperaturbeständigen Bindemittels für Dämmstoffe aus Glaswolle". Dissertation - Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2001.
- [326] E. Geiter, "Herstellung und Charakterisierung von neuartigen Kratzfestbeschichtungssystemen für Kunststoffe durch Einbau von nanokristallinen Metalloxiden in eine anorganisch-organische Kompositmatrix". Dissertation - Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 1997.
- [327] B. Mahltig and H. Böttcher, "Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27(1), 43-52, 2003.
- [328] Z.-Z. Gu, A. Fujishima and O. Sato, "Patterning of a Colloidal Crystal Film on a Modified Hydrophilic and Hydrophobic Surface", *Angewandte Chemie*, 114(12), 2171, 2002.
- [329] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi and A. Fujishima, "Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties", *Langmuir*, 16(17), 7044-7047, 2000.
- [330] V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin and C. Lehaut, "Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO<sub>2</sub>-coated self-cleaning glass: kinetics of

- disappearance, intermediate products and degradation pathways", *New J. Chem.*, 23, 365 - 373, 1999.
- [331] C. Minero, V. Maurino and E. Pelizzetti, "Photocatalytic Degradation of Free and Chemically Bound Silicones on Irradiated Titanium-Dioxide", *Langmuir*, 11(11), 4440-4444, 1995.
- [332] H. Tada, "Photoinduced Oxidation of Methylsiloxane Monolayers Chemisorbed on TiO<sub>2</sub>", *Langmuir*, 12(4), 966-971, 1996.