

**Modifizierung funktioneller Schichten
auf der Grundlage
plasmaelektrochemischer Prozesse**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin (Umweltchemie) Corinna Graf
geboren am 20.06.1978 in Gera / Thüringen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel
2. HDoz. Dr. Doris Ehrt

Tag der öffentlichen Verteidigung: 28. Februar 2007

Sag Atome, sage Stäubchen.
Sind sie auch unendlich klein,
Haben sie doch ihre Leibchen
Und die Neigung da zu sein.

Haben sie auch keine Köpfchen,
Sind sie doch voll Eigensinn.
Trotzig spricht das Zwerggeschöpfchen:
„Ich will sein, so wie ich bin.“

Suche nur, sie zu bezwingen,
Stark und findig, wie du bist.
Solch ein Ding hat seine Schwingen,
Seine Kraft und seine List.

Kannst du auch aus ihnen schmieden
Deine Rüstung als Despot.
Schließlich wirst du doch ermüden,
Und dann heißt es „Er ist tot.“

Wilhelm Busch, „Die Kleinsten“

Bibliographische Informationen

Modifizierung funktioneller Schichten auf der Grundlage plasmaelektrochemischer Prozesse

Dissertation

Friedrich-Schiller-Universität Jena
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am 13. Dezember 2006 von: Corinna Graf
geb. am 20.06.1978
in Gera

Diese Arbeit besteht aus: 186 Seiten
31 Tabellen
81 Abbildungen

Mithilfe des SOLECTRO[®]-Prozesses wurden haftfeste Schichten aus TiO₂ *in situ* mit den Lanthanoiden Cer und Gadolinium dotiert, die hinsichtlich ihrer Feststoffeigenschaften sowie ihrer photokatalytischen Eigenschaften eingehend charakterisiert wurden. Daneben wurde ihre Anwendbarkeit in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle geprüft.

Weiterhin erfolgte die Entwicklung eines optischen Schnelltests zum Screening von Photokatalysatoren auf der Basis einer biochemischen Reaktion.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Günter Kreisel für die Anfertigung des Erstgutachtens, für seine stete Förderung und seine Ermutigungen zum Weitermachen sowie den großen gewährten Freiraum während der Arbeit. Seine pragmatische und kreative Art, der allgegenwärtigen Bürokratie konsequent zu begegnen, wurde für mich zu einem guten Beispiel.

Frau Dr. Doris Ehrh danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Aufgrund der Komplexität der Aufgabe, vor allem im Hinblick auf die Vielzahl von Analysen, war es notwendig, die Hilfe verschiedener akademischer Partner in Anspruch zu nehmen. In diesem Zusammenhang seien besonders erwähnt:

Frau Dr. Ohser-Wiedemann sowie Herrn Dr. Schreiber vom Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg (Sachsen) möchte ich ganz besonders herzlich danken für die Fülle an Untersuchungen und Messungen der Titandioxidschichten. Ihre hilfreichen Diskussionen und Anmerkungen trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herr Dr. Merten vom Institut für Geowissenschaften der FSU Jena gebührt mein Dank für die Anfertigung der ICP-MS-Analysen, Ute Uhlemann vom Institut für Physikalische Chemie der FSU Jena danke ich für die Anfertigung der Messungen an der Ulbrichtkugel sowie den Raman-Messungen, Jochen Schmidt danke ich für die Bestimmung der BET-Oberflächen. Ich danke Frau Apfel vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FSU Jena für die Anfertigung der Röntgenspektren zu Beginn dieser Arbeit, und Herrn Dr. Günter Völksch vom Otto-Schott-Institut, Jena gebührt mein Dank für die ebenfalls zu Beginn der Arbeit angefertigten REM-Aufnahmen.

Ich danke Katja Wimmer für die während ihrer HiWi-Zeit durchgeführten Experimente. Die erzielten Ergebnisse fanden Eingang in die Arbeit.

Frau Grunert gehört mein Dank für die schnelle Erledigung meiner Sonderwünsche nach Chemikalien, und Frau Marina Sammler danke ich für ihr technisches Wissen sowie ihr immer offenes Ohr für die großen und kleinen Probleme des Lebens.

Herzlich danken möchte ich Dr. Tamara Fidler, Dr. Dana Kralisch und Sarah Saborowski für das geduldige Korrekturlesen der Arbeit. Der gesamten Arbeitsgruppe Kreisel gehört mein Dank für die stets freundliche und entspannte Arbeitsatmosphäre.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie möchte ich mich für die vielen kleinen Tipps, Tricks und Ratschläge bedanken. Nicht vergessen möchte

ich dabei Frau Renate Lienig. Ich danke ihr für ihr immer freundliches Wesen sowie ihr nettes Lächeln schon früh um 7 Uhr.

Meiner Mutter danke ich für ihre stetige moralische und finanzielle Unterstützung während des Studiums. Mein größter Dank gilt meinem Freund Mike Weigelt für sein Verständnis und die Aufmunterungen während der Tiefpunkte der Promotion sowie seine unermüdliche Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis.....	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	XVI
1 Einleitung	19
2 Titandioxid – Ein Stoff im Wandel der Zeit.....	21
2.1 Entdeckung, Eigenschaften und Verwendung	21
2.2 Heterogene Photokatalyse an Titandioxid.....	24
2.2.1 Mechanistische Vorstellungen	24
2.2.2 Kinetische Aspekte ablaufender Reaktionen.....	27
2.2.3 Strahlungsquelle - Photokatalytische Aktivität	29
2.2.4 Methoden der Modifizierung von Halbleitern zur Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität	33
3 Plasmachemische Beschichtung – Ein Zugang zu fixiertem Titandioxid	39
3.1 Grundlagen der Anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF)	39
3.2 Grundlagen der plasmaelektrochemischen Beschichtung (SOLELECTRO [®] -Verfahren) und Abgrenzung zur ANOF	40
4 Problem- und Aufgabenstellung.....	44
5 Der Elektrolyt – Ausgangspunkt für die <i>in-situ</i> Dotierung von SOLECTRO [®] -TiO ₂	47
5.1 Definition der als Standard eingesetzten Elektrolyte	47
5.2 Vorgehensweise zur Herstellung der fixierten Titandioxidschichten	49
5.3 Thermische Behandlung nach der Beschichtung	50
5.4 Charakterisierung der eingesetzten Elektrolyte.....	52
5.4.1 Bestimmung ausgewählter Kennwerte – Grundlagen für die Schichtausbildung.....	52
6 Mit Lanthanoiden dotierte SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Schichten – Ausgewählte Methoden der Charakterisierung	54
6.1 Morphologie und Schichteigenschaften	54
6.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	54
6.1.2 Schichtdicke und Masse der Schichten	56
6.1.3 Dopand-Konzentrationen in der Schicht	57
6.1.4 Bestimmung von Oberflächeneigenschaften.....	59
6.1.5 Thermogravimetrieanalyse TGA und Differenz-Thermogravimetrieanalyse DTA.....	65
6.1.6 Röntgendiffraktometrie	67

6.1.7	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	76
6.1.8	Bestimmung der Bandlücke	81
6.1.9	Bestimmung des Flachbandpotenzials	83
6.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtcharakterisierung	88
6.3	Beitrag zur Theorie der Schichtbildung	89
6.3.1	Beobachtungen zur Schichtausbildung in Abhängigkeit von den Eigenschaften der gewählten Dopandverbindung.....	89
6.3.2	Beitrag zur Theorie der Schichtausbildung mit Fokus auf das mögliche Verhalten der Lanthanoide während des Beschichtungsprozesses	91
7	Lichtgetriebene Reaktionen an TiO ₂	94
7.1	Herstellung von dotiertem Titandioxid mittels Sol-Gel-Verfahren als Referenz zu Solectro [®] -TiO ₂ und Fixierung mittels Dip-Coating	94
7.2	Heterogene Photokatalyse	95
7.2.1	Abbau von 4-Chlorphenol an dotierten SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Schichten	96
7.2.2	Methanolkonversion.....	105
7.2.3	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse des Abbaus von 4-Chlorphenol und der Methanolkonversion.....	111
7.2.4	Entwicklung eines optischen Schnelltests zum Screening von Photokatalysatoren auf Basis einer biochemischen Reaktion mittels Guajacol und Peroxidase.....	114
7.3	Photostrom-Messungen.....	118
8	Zusammenfassung.....	126
9	Ausblick	130
9.1	Elektrolyte mit anderen Dopanden.....	130
9.2	Elektrochemische Abscheidung von Edelmetallen auf SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Schichten	133
10	Literaturverzeichnis.....	137

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1:	Bezeichnung und Zusammensetzung der als Standard definierten Elektrolyte E01, ECe01 und EGd03	48
Tabelle 5-2:	An der Beschichtungsanlage eingestellte Parameter, mit der die Titan-Substrate beschichtet wurden	49
Tabelle 5-3:	Verwendete Glühtemperaturen zur thermischen Behandlung der Proben	51
Tabelle 5-4:	Eigenschaften der verwendeten Elektrolyte	52
Tabelle 6-1:	Oberflächeneigenschaften der unterschiedlichen TiO ₂ -Schichten. Diese Proben wurden keiner thermischen Behandlung unterzogen	62
Tabelle 6-2:	Ermittelte stationäre pH-Werte	65
Tabelle 6-3:	Vergleich der Gitterkonstanten am Beispiel von undotiertem und mit Cer dotiertem TiO ₂ , die bei 400 °C und 950 °C gegläht wurden	74
Tabelle 6-4:	Bandlücken der verschiedenen TiO ₂ -Proben	82
Tabelle 6-5:	Zusammenfassung der bestimmten Schichteigenschaften	88
Tabelle 6-6:	Elektrolyte sowie Ansicht der Schichten, die aus diesen Elektrolyten unter Verwendung verschiedener Beschichtungszeiten erzeugt wurden	90
Tabelle 0-1:	Parameter der bisher dargestellten Elektrolyte; die Werte wurden bei einer Raumtemperatur von 21,1 °C ermittelt	144
Tabelle 0-2:	Eingesetzte Verbindungen zur Dotierung der Elektrolyte	145
Tabelle 0-3:	Darstellung der Abhängigkeit der Schichtdicke vom eingestellten Spannungsvorschub	145
Tabelle 0-4:	Ausgewählte Werte für die Ermittlung der Schichtdicke und der Masse der Schichten	146
Tabelle 0-5:	Ermittelte Gehalte von Cer in der Schicht bei unterschiedlichen vorgelegten Konzentrationen im Elektrolyt	146
Tabelle 0-6:	Ermittelte Gehalte von Gadolinium in der Schicht bei unterschiedlichen vorgelegten Konzentrationen im Elektrolyt	147
Tabelle 0-7:	Änderung der BET-Oberfläche mit Variation der Glühtemperatur bei Cer-dotierten TiO ₂ -Schichten	147
Tabelle 0-8:	Änderung der BET-Oberfläche mit Variation der Glühtemperatur bei Gadolinium-dotierten TiO ₂ -Schichten	147
Tabelle 0-9:	Phasenanalyse der mit 4 ma.-% Dopand versehenen Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht wurden	148
Tabelle 0-10:	Ergebnisse der Bestimmung des Ladungsnullpunktes	148

Tabelle 0-11:	Ergebnisse der ICP-MS-Analyse, die an dotierten SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Proben durchgeführt wurde, die vor dem Aufschluss bei 400 °C geätzt wurden. Die Beschichtungsbedingungen entsprechen denen aus Tabelle 5-2 im Text für Proben der Größe 1 ×1 cm ² .	149
Tabelle 0-12:	Zusammensetzung des Elektrolyten zur Messung des Photostroms mit am Halbleiter adsorbierten Farbstoff	149
Tabelle 0-13:	Eigenschaften der oben dargestellten Schichten; die Beschichtungsbedingungen aus Tabelle 5-2 entsprachen	162
Tabelle 0-14:	Informationen zu den Proben, deren REM-Aufnahmen oben veranschaulicht sind	164
Tabelle 0-15:	Eigenschaften der mit verschiedenen Seltenen Erden dotierten TiO ₂ -Schichten	165
Tabelle 0-16:	Angaben für die Herstellung der Kalibrierlösungen in jeweils 50 ml Maßkolben	177
Tabelle 0-17:	1. Beschichtungsparameter zur Abscheidung von TiO ₂ zur Messung des Photostroms	181
Tabelle 0-18:	2. Beschichtungsparameter zur Abscheidung von TiO ₂ zur Messung des Photostroms	181

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Darstellung der Kristallmodifikationen von Anatas und Rutil	23
Abbildung 2-2:	Schematische Darstellung der Abläufe an einem photoaktiven Halbleiterpartikel	25
Abbildung 2-3:	Energetische Lage der Valenz- und Leitungsbänder einiger bekannter Halbleiter an der Oberfläche bei pH = 0 im Dunklen (d) und unter Bestrahlung (I)	27
Abbildung 2-4:	Standard AM 1,5 globale Verteilung des Sonnenspektrums	30
Abbildung 2-5:	Auswirkung der Dotierung von Halbleitern	35
Abbildung 3-1:	Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung zur Beschichtung nach dem SOLECTRO [®] -Verfahren	41
Abbildung 3-2:	Schematischer Aufbau der erzeugten TiO ₂ -Schicht auf dem Titan-Träger mit der dazwischen liegenden Sperrschicht	42
Abbildung 5-1:	Gegenüberstellung thermisch behandelter und un behandelter TiO ₂ -Schichten.	51
Abbildung 6-1:	Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen	55
Abbildung 6-2:	Gegenüberstellung der Schichtdicke sowie der Masse je Fläche für die jeweiligen Proben	56
Abbildung 6-3:	Darstellung des funktionellen Zusammenhangs der Dopand-Konzentration (hier am Beispiel für Cer) im Elektrolyt (x-Achse) zur Dopand-Konzentration in der Schicht (y-Achse). Diese Ergebnisse sind auf Gadolinium übertragbar	58
Abbildung 6-4:	Gegenüberstellung der Adsorptions- und Desorptions-Isothermen von undotiertem SOLECTRO [®] -TiO ₂ (a) und mit 4 ma.-% Gadolinium dotiertem SOLECTRO [®] -TiO ₂ (b)	60
Abbildung 6-5:	Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Dopandkonzentration bei unterschiedlichen Glühtemperaturen	63
Abbildung 6-6:	Ergebnisse der Bestimmung des Ladungsnullpunktes von verschiedenen Titandioxidproben	64
Abbildung 6-7:	DTA- und TGA-Analysenergebnisse der dotierten Proben gegen eine unter identischen Bedingungen hergestellte, aber undotierte TiO ₂ -Probe	66
Abbildung 6-8:	Röntgendiffraktogramme der mit 4 ma.-% Cer dotierten SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Probe, die bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht wurde	69

Abbildung 6-9:	Darstellung der Kristallstrukturen von CeO_2 und $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	70
Abbildung 6-10:	Linienscan über eine mit 4 ma.-% Cer dotierte Probe	71
Abbildung 6-11:	Darstellung des Gehaltes an Anatas, Rutil und anderer Oxide bzw. Mischoxide in den bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten TiO_2 -Schichten	72
Abbildung 6-12:	Darstellung der Abhängigkeit des Anatas-zu-Rutil-Verhältnisses von der Dopand-Konzentration	73
Abbildung 6-13:	Ergebnisse der Bestimmung der mittleren Teilchengröße der SOLECTRO [®] - TiO_2 -Proben.	75
Abbildung 6-14:	IR-Spektren der mit jeweils 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten TiO_2 -Schichten	77
Abbildung 6-15:	Raman-Spektren verschiedener SOLECTRO [®] - TiO_2 -Schichten, die zusätzlich unterschiedlichen Glühtemperaturen ausgesetzt wurden	79
Abbildung 6-16:	2D-Scan über eine mit 4 ma.-% Gd dotierte TiO_2 -Schicht, die bei 550 °C geglüht wurde	80
Abbildung 6-17:	Schematischer Aufbau einer Ulbrichtkugel und Ablauf von Transmissions- und Reflexionsmessungen	81
Abbildung 6-18:	Erhaltene Spektren der diffusen Reflexionsspektroskopie für die reinen TiO_2 -Schichten sowie die Cer- und Gadolinium dotierten TiO_2 -Proben	82
Abbildung 6-19:	Verschiedene Möglichkeiten der Adsorption von Oberflächengruppen an TiO_2	83
Abbildung 6-20:	Verschiebung des Potentials des Leitungsbandes in Abhängigkeit vom pH-Wert. Ergebnisse für die undotierte Probe von Fidler [19]	85
Abbildung 6-21:	Lage der Valenz- und Leitungsbander von undotiertem sowie mit jeweils 4 ma.-% dotiertem SOLECTRO [®] - TiO_2 (geglüht bei 400 °C)	86
Abbildung 6-22:	Elektrolytgemische, die mit unterschiedlichen Verbindungen dotiert wurden. Die Konzentration des jeweiligen Dopanden beträgt 0,001mol/l	89
Abbildung 7-1:	Mit Cer und Gadolinium dotiertes Titandioxid, das nach Xu et al. [59] auf Basis der Sol-Gel-Methode hergestellt wurde	94
Abbildung 7-2:	Schematischer Versuchsaufbau zur Bestrahlung von 4-Chlorphenol in Anwesenheit des Solectro [®] - TiO_2	96
Abbildung 7-3:	Darstellung der Raum-Zeit-Umsätze bei der Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung dotierter TiO_2 -Katalysatoren sowie UVA/Vis-Strahlung sowie nur unter Verwendung sichtbarer Strahlung	99

Abbildung 7-4:	Abbau einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung dotierter SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Katalysatoren mit unterschiedlichen Dopandgehalten sowie UVA- und sichtbarer Strahlung sowie nur mit Strahlung mit $\lambda > 400$ nm	100
Abbildung 7-5:	Abbau einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung mit 0,05 ma.-% Ce bzw. Gd dotierter TiO ₂ -Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen geglüht wurden, und unter Verwendung von mit UVA/Vis bzw. nur Vis-Strahlung	101
Abbildung 7-6:	Abhängigkeit des photokatalytischen Abbaus von 4-Chlorphenol von der Konzentration unter Verwendung von UVA-Vis-Strahlung	102
Abbildung 7-7:	Bestimmung von pH-Wert und Leitfähigkeit während der Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung	104
Abbildung 7-8:	Raum-Zeit-Umsätze für die Generierung von OH-Radikalen in Abhängigkeit von der Dopandkonzentration für die nach dem SOLECTRO [®] -Verfahren hergestellten Schichten	107
Abbildung 7-9:	Raum-Zeit-Umsätze bei der Generierung von OH-Radikalen unter Verwendung der Sol-Gel-Proben sowie UVA/Vis-Strahlung bzw. nur Vis-Strahlung	108
Abbildung 7-10:	Bildung von OH-Radikalen an undotierten bzw. mit jeweils 4 ma.-% Cer und Gadolinium dotierten SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Katalysatoren unter Verwendung von a) UVA-Vis-Strahlung und b) Vis-Strahlung	110
Abbildung 7-11:	Bildung von Tetraguajacol aus Guajacol durch Bestrahlung eines TiO ₂ -Katalysators	115
Abbildung 7-12:	Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Bildung von OH-Radikalen nach der Methode mit Guajacol und Peroxidase und nach der Methode der Methanolkonversion, jeweils bestimmt nach einer Bestrahlungszeit von 30 min	117
Abbildung 7-13:	Aufbau zur Messung des Photostroms	119
Abbildung 7-14:	Verlauf von Photostrom-Photospannungskurven in anodischer und kathodischer Vorschubsrichtung	120
Abbildung 7-15:	Korrelation des Photostroms mit dem Raum-Zeit-Umsatz generierter OH-Radikale	121
Abbildung 7-16:	Werte für die erhaltenen Photoströme von SOLECTRO [®] -Schichten, die mit und ohne Farbstoff versehen durch die Bestrahlung mittels XBO450 W generiert wurden	122
Abbildung 7-17:	Arbeitsweise und Energiebänder einer farbstoffsensibilisierten	123

	Solarzelle	
Abbildung 9-1:	Bildung von OH-Radikalen	131
Abbildung 9-2:	Ansicht einer mit Goldpartikeln belegten TiO ₂ -Schicht sowie deren qualitative EDX-Analysenergebnisse	135
Abbildung 0-1:	Kalibriergerade 4-Chlorphenol	142
Abbildung 0-2:	Kalibriergerade Benzochinon	142
Abbildung 0-3:	Kalibriergerade 2,4-Dinitrophenylhydrazon	142
Abbildung 0-4:	Kalibriergerade Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon	142
Abbildung 0-5:	Kalibriergerade Tetraguajacol	142
Abbildung 0-6:	Abbau von 4-Chlorphenol-Lösungen unter Verwendung der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Fa. Müller GmbH) mit den gemessenen Strahlungsstärken $B_{UVA}=1,8 \text{ mW/cm}^2$	143
Abbildung 0-7:	Abbau von 4-Chlorphenol-Lösungen unter Verwendung der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Fa. Müller GmbH) und des cutt-off-Filters UV 4 Prinz, der die Wellenlängen $\lambda < 400 \text{ nm}$ ausblendet	143
Abbildung 0-8:	Blindwert der Methanolkonversion mit anschließender Derivatisierung durch 2,4-DNPH zu 2,4-FDNPH aus 1 vol.-% methanolischer Lösung unter Verwendung der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Fa. Müller GmbH) mit den gemessenen Strahlungsstärken $B_{UVA}=1,8 \text{ mW/cm}^2$ und $B_{Vis}=150 \text{ mW/cm}^2$.	143
Abbildung 0-9:	Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung von UVA-Vis-Strahlung und den nach dem SOLECTRO [®] -Verfahren sowie Sol-Gel-Verfahren hergestellten Katalysatoren	150
Abbildung 0-10:	Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung von UVA/Vis-Strahlung und den nach dem SOLECTRO [®] -Verfahren sowie Sol-Gel-Verfahren hergestellten Katalysatoren	151
Abbildung 0-11:	Abhängigkeit des Abbaus einer 0,5 mmolaren 4-CP-Lösung von der Dopandkonzentration in SOLECTRO [®] -Titandioxid-Schichten und in Abhängigkeit von der verwendeten Strahlung	152
Abbildung 0-12:	Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus (0,5 mmol/l 4-CP-Lösung) von der thermischen Behandlung der SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Schichten sowie von der UVA/Vis-Strahlung	153
Abbildung 0-13:	Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus (0,5 mmol/l 4-CP-Lösung) von der thermischen Behandlung verschiedener SOLECTRO [®] -TiO ₂ -Schichten sowie von der Vis-Strahlung	154

Abbildung 0-14:	Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus von der 4-Chlorphenolkonzentration sowie der Bestrahlung mit UVA/Vis-Strahlung	155
Abbildung 0-15:	Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus von der 4-Chlorphenolkonzentration sowie der Bestrahlung mit UVA/Vis-Strahlung	156
Abbildung 0-16:	IR-Spektrum von undotiertem SOLETRO [®] -TiO ₂ (die Probe wurde zuvor für 1 h bei 400 °C gegläht)	157
Abbildung 0-17:	IR-Referenzchromatogramme von Anatas und Rutil	157
Abbildung 0-18:	Transmissionsspektrum des UB 4 Prinz Filters	157
Abbildung 0-19:	Emissionsspektrum der Xenonbogenlampe XBO 450 W der Fa. Müller Elektronik Optik GmbH	157
Abbildung 0-20:	Chromatogramme von 4-Chlorphenol, analysiert mittels HPLC-DAAD bei 225 nm.	158
Abbildung 0-21:	Chromatogramm von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin (2,4-DNPH) und Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, analysiert mittels HPLC-DAAD bei 360 nm	159
Abbildung 0-22:	Vergleichs-Raman-Spektren von CeO ₂ und Gd ₂ Ti ₂ O ₇	159
Abbildung 0-23:	Röntgendiffraktogramme von reinem, undotierten SOLECTRO [®] -TiO ₂	160
Abbildung 0-24:	Röntgendiffraktogramme von mit 4 ma.-% Gadolinium dotiertem SOLECTRO [®] -TiO ₂	160
Abbildung 0-25:	Postulierter Abbaumechanismus von 4-Chlorphenol	161
Abbildung 0-26:	TiO ₂ -Schicht, die aus dem Elektrolyt ECe03 mit 2 mmol/l Ce erzeugt wurde (1 × 1 cm ²)	161
Abbildung 0-27:	TiO ₂ -Schicht, die aus dem Elektrolyt ECe04 mit 3 mmol/l Ce erzeugt wurde (1 × 1 cm ²)	162
Abbildung 0-28:	TiO ₂ -Schicht, die aus dem Elektrolyt ECe05 mit 4 mmol/l Ce erzeugt wurde (1 × 1 cm ²)	162
Abbildung 0-29:	Beschichtung von 1 × 1 cm ² Titan-Substraten bei 150 V, 10 A, 10 V/s, 120 s, 20 °C Elektrolyttemperatur	163
Abbildung 0-30:	Beschichtung von 1 × 1 cm ² Titan-Substraten bei 160 V, 10 A, 10 V/s, 120 s, 20 °C Elektrolyttemperatur	163
Abbildung 0-31:	Beschichtung von 1 × 1 cm ² Titan-Substraten bei 200 V, 10 A, 10 V/s, 120 s, 20 °C Elektrolyttemperatur	163
Abbildung 0-32:	Mit Lutetium dotierte TiO ₂ -Schicht	164
Abbildung 0-33:	Mit Praseodym dotierte TiO ₂ -Schicht	164
Abbildung 0-34:	Mit Holmium dotierte TiO ₂ -Schicht	165
Abbildung 0-35:	Mit Samarium dotierte TiO ₂ -Schicht	165

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

LATEINISCHE BUCHSTABEN

A	Stoff bzw. Edukt A
A_{N_2}	Platzbedarf für ein Stickstoffmolekül, beträgt nach IUPAC 16,2 Å
a, c	Gitterkonstante(n)
acac	Acetylacetonat, auch in Verbindung z.B. Co-acac
B	Stoff bzw. Edukt B
B	Bestrahlungsstärke
B_{UVA}	Bestrahlungsstärke der auf die Probe auftreffenden UVA-Strahlung
B_{Vis}	Bestrahlungsstärke der auf die Probe auftreffenden Vis-Strahlung
BL	Bandlücke
$(bpy)_2Ru(dcbpy)$	Di-(2,2'-bipyridyl)- 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridyl-Ruthenium(II)
C	Stoff bzw. Produkt C
C	BET-Konstante
CVD	Chemical Vapor Deposition
4-CP	4-Chlorphenol
c	Konzentration
c_B	Konzentration des nicht adsorbierten Stoffes B
c_{GG}	Gleichgewichtskonzentration
c_x	Konzentration der während der Reaktion gebildeten Intermediate
c/c_0	Relative Konzentration
Dopand	Fremdes Element / fremde Elementverbindung, das / die einem Halbleiter zugesetzt wird / werden
DTA	Differenz-Thermogravimetrie-Analyse
dc/dt	Reaktionsgeschwindigkeit
dU/dt	Spannungsvorschub
E°	Standardpotenzial
E	Energie
E_{BL}	Energie der Bandlücke
E_F	Fermienergie
E_{FB}	Flachbandpotenzial
E_{LB}	Energie des Leitungsbandes
E_{Ph}	Energie eines Photons bei einer bestimmten Wellenlänge
E_{PZC}	Ladungsnullpunkt
E_{VB}	Energie des Valenzbandes

EDTA-Na ₂	Ethylendiammintetraessigsäure-Dinatriumsalz
EDTA-Fe ^{III} Na	Ethylendiammintetraessigsäure-Natriumsalz mit 12 – 14 % Eisen(III)
e ⁻	Elektron
e ⁻ / h ⁺	Elektron-Loch-Paar
FSSZ	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle
f	Frequenz, Tastfrequenz
h	Planck'sches Wirkungsquantum, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
h ⁺	„Loch“, positive Ladung (bei der Bildung eines Elektron-Loch-Paares)
I	Stromstärke
I _A	Flächenbezogene molare Lichtintensität
I _{abs}	Absorbierte Lichtintensität
I _{ph}	Photostrom
k	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
K _H	Adsorptionskonstante der HENRY-Isotherme
K _{F1} , K _{F2}	Adsorptionskonstante 1 bzw. 2 der FEUNDLICH-Isotherme
K _L	Adsorptionskonstante der LANGMUIR-Isotherme
LB	Leitungsband
M	Molare Masse
M _{N2}	Molare Masse des Stickstoffmoleküls, 28,0134 g/mol
m	Masse
mM	Milli-molar, das entspricht mmol/l = 10 ⁻³ mol/l
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
N _A	Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
NH ₄ ⁺ -acetat	Ammoniumacetat
NH ₄ OH	Ammoniaklösung, 25 %ig
n	Stoffmenge
n _{GG}	Adsorbierte Stoffmenge auf der Oberfläche, im Gleichgewicht
n _M	Monolage der adsorbierten Schicht
n _m	Monoschichtkapazität
n _{ph}	Zahl absormierter Photonen
n _u	Zahl umgesetzter Moleküle
Δn	Änderung der Stoffmenge
pH	pH-Wert
PVD	Physical Vapor Deposition
PZC	Ladungsnullpunkt, point of zero charge
REM	Rasterelektronenmikroskop

RE	Rare Earth, Element der Seltene Erden; die Bezeichnung entspricht den Elementen mit den Ordnungszahlen 57 - 71
s	Spezifische Oberfläche
s_t	Gesamtoberfläche
TGA	Thermogravimetrie-Analyse
Ti-O-RE	Bindungsbildung eines Elementes der Seltenen Erden über eine Sauerstoffbrücke mit Ti
t_{heiz}	Aufheizzeit des Ofens bis zur Soll-Temperatur
t_{halt}	Haltezeit der Soll-Temperatur des Ofens
$t_{\text{kühl}}$	Abkühlzeit des Ofens
t	Zeit
Δt	Änderung der Zeit, Zeitdifferenz
U	Spannung
VB	Valenzband
V_{oc}	Leerlaufspannung, Photospannung
V_R	Reaktorvolumen
vs.	Versus, gegen

GRIECHISCHE BUCHSTABEN

Φ	Quantenausbeute
λ	Wellenlänge
ν	Wellenzahl
ζ	Photoneneffizienz
$\Theta_{A,B}$	Bedeckungsgrad der Oberfläche mit der Komponente A bzw. B

1 Einleitung

„Werte kann man nur durch Veränderung bewahren“

Richard Löwenthal (1908-1991), dt.-engl. Publizist und Politologe

Die kontinuierliche Weiterentwicklung ist Bestandteil unserer Kultur. Seit der Urzeit gebrauchen die Menschen Werkzeuge, um ihre Umwelt zu verstehen und auch zu verändern. Dabei strebten sie in den Anfängen des gesellschaftlichen Zusammenlebens nach Verbesserung ihrer Werkzeuge und Waffen, um schneller oder mit größerem Erfolg vor allem an Nahrung zu gelangen. Daneben spielte die Bestimmung des eigenen Ortes bzw. die Messung der Zeit eine große Rolle. Aussaat und Ernte richteten sich nach den Jahreszeiten sowie nach dem Lauf von Sonne und Mond. Frühe Sonnenuhren, Sanduhren, Wasseruhren kündeten von dem Bestreben, durch das Wissen über den Verlauf der Zeit Aussaat und Ernte zu optimieren und auch dem gesellschaftlichen Leben einen geregelten Rhythmus zu geben. Im Verlauf der Jahrhunderte wurde die Verbesserung von Produktionsprozessen durch neue Erfindungen angestrebt (beispielsweise der Buchdruck mit beweglichen Lettern durch Gutenberg oder die Erfindung der Dampflokomotive durch James Watt). Dieses Streben fand erstmals Ausdruck in der Industriellen Revolution im 18. und hauptsächlich 19. Jhd. [1]. Die Mechanisierung vieler Arbeiten verursachte gleichzeitig eine Zunahme der Produktionskapazität. Später, im 20. Jahrhundert, konnten durch die Entwicklung von Computern diese Herstellungsprozesse automatisiert werden.

Der mit der Industrialisierung einher gehende Fortschritt hinterließ neben sozialen Fragestellungen wie Arbeitslosigkeit und Bevölkerungswachstum auch ökologische Probleme. Die Verunreinigung von Luft und Wasser durch den Menschen sind stets zentrale Themen. Als Schlagworte seien Ozonabbau, Feinstaubbelastung, Sick-building-syndrom [2] oder auch Tankerunglücke genannt, mit denen die Menschen Bedrohungen für die Umwelt und auch teilweise für sich selbst assoziieren. Durch Gesetzgebungen und das Inkrafttreten von Verordnungen können diese negativen Einflüsse auf den Menschen minimiert und auch zum Teil verhindert werden.

Verfahren zur Reinigung und Reinhaltung von Luft und Wasser konnten sich im Laufe der letzten Jahrzehnte entwickeln und sind durch die Gesetzgebung zu einem bedeutenden Industriezweig geworden. Die Verwendung von Ozonisatoren, Filtern und Kläranlagen gehört

hierbei zum Standard. Dennoch wird nach Alternativen gesucht, deren Anwendung kostengünstig, unkompliziert und nahezu wartungsfrei ist.

Eine dieser Alternativen stellt hierbei die heterogene Photokatalyse an Titandioxid dar. Die dahinter stehende Idee lässt sich so beschreiben, dass durch die Verwendung von Sonnenenergie vor allem Wasserverunreinigungen beseitigt werden sollen. Da TiO_2 aber bevorzugt den UVA-Anteil der Sonnenstrahlung zur Anregung benötigt, wird an der Entwicklung von Titandioxid-basierten Katalysatoren gearbeitet, die den sichtbaren Teil des Sonnenspektrums nutzen können. Weiterhin spielt bei dem Entwurf neuer Reaktoren die Fixierung dieser pulverförmigen Substanz eine wesentliche Rolle, denn dadurch wird die Abtrennung des Katalysators aus dem Produktstrom wesentlich erleichtert, wodurch Kosten eingespart werden können.

Die kontinuierliche Weiterentwicklung eines bestehenden Katalysators hinsichtlich seiner photokatalytischen Eigenschaften kann als Basis dienen, um der Verunreinigung von wässrigen Systemen verstärkt zu begegnen. Gleichzeitig können durch gezielte Modifizierungen neue Informationen über den Katalysator selbst sowie ein tiefgreifendes Verständnis über dessen Herstellungsprozess gewonnen werden. Unter dem Blickpunkt der Funktionalisierung von Werkstoffen und Oberflächen werden sich mit großer Wahrscheinlichkeit stets neue Einsatzmöglichkeiten auch für Photokatalysatoren erschließen. Ehe jedoch auf die Möglichkeiten der Weiterentwicklung des bestehenden Katalysators eingegangen wird, soll in dem folgenden Kapitel Wissenswertes über Titandioxid vermittelt sowie auf die Grundlagen zur Theorie der Photokatalyse an TiO_2 näher eingegangen werden.

2 Titandioxid – Ein Stoff im Wandel der Zeit

2.1 Entdeckung, Eigenschaften und Verwendung

Das Metall Titan wurde 1791 durch den Geistlichen William Gregor entdeckt, der es als neues Element in dem Mineral Ilmenit fand. Unabhängig von ihm untersuchte einige Jahre später der deutsche Chemiker Heinrich Klaproth das Mineral Rutil und entdeckte ebenfalls ein ihm unbekanntes Element, welches er Titan nannte. Dieses kommt stets in gebundener Form vor, oftmals in Form von Oxiden und vergesellschaftet mit anderen Elementen. Die bedeutendsten Minerale, in denen TiO_2 gebunden zu finden ist, sind Rutil, Ilmenit und Leucoxen. Aufgrund der Vergesellschaftung mit anderen Elementen ist diesen Mineralien ein unterschiedlicher Gehalt an TiO_2 zu Eigen, wobei Rutil bis zu 96 %, Ilmenit zu 44-70 % und Leucoxene bis zu 90 % aus TiO_2 aufgebaut sein kann.

Anfang des 20. Jahrhunderts begann die Industrie, toxikologisch bedenkliche Bleioxide, die als anorganische Pigmente in Wandfarben verwendet wurden, auszutauschen. In den Blickpunkt war hierbei Titandioxid gerückt, dessen hoher Brechungsindex für seine strahlend weiße Farbe verantwortlich ist. Zudem besaß es die Vorteile, dass es im Laufe der Zeit nicht nachdunkelte, wie es die Farben auf Bleioxidbasis taten, und es war nicht toxisch. Die Einsatzmöglichkeiten für TiO_2 wuchsen rapide, und so ist Titandioxid heute mit Abstand das am häufigsten verwendete weiße Pigment. Es findet vielfältige Anwendungen: Die Rutilform wird als Weißpigment in Wandfarben, Druckfarben und zur Färbung von Kunststoffen bevorzugt, die Anatasform wird eher in der Textilindustrie eingesetzt. Aufgrund der Ungiftigkeit und chemischen Inertheit ist TiO_2 auch als Inhaltsstoff in Lippenstiften, Cremes, Schminken und Pudern zu finden. Wegen seiner hohen Brechzahl wird es außerdem zur Herstellung von Perlglanzpigmenten herangezogen.

Titandioxid erfährt in der heutigen Zeit eine Wandlung zur „Wellnessfarbe“, wie auf der Homepage „Fachwerkhaus“ [3] zu lesen ist. Aufgrund seiner photokatalytischen Eigenschaft, die im Folgenden noch näher erläutert wird, soll es nach den Autoren der Seite in der Lage sein, an der Farbe haftende organische Verunreinigungen (vor allem Nicotinablagerungen und Gerüche) zu entfernen. Des Weiteren wird diesem Pulver die Fähigkeit zur Bekämpfung allergener Belastungen zugeschrieben, da es Mikroorganismen wie Hausstaubmilben ebenso beseitigen kann. Gleichzeitig entwickelt sich TiO_2 zum „customized-product“. Durch Additive auf der TiO_2 -Oberfläche sollen andere Produkte (Papier oder Kunststoffe) dank des Zusatzes des modifizierten TiO_2 neue Eigenschaften bekommen [4]. Daneben werden die

TiO₂-Nanopartikel zur Lichtabsorption im UV-Bereich in Sonnenschutzcremes und auf funktionellen Kleidungsstücken eingesetzt [5]. Die Pigmente sollen somit die Entstehung von Hautkrebs, der durch intensive Sonneneinstrahlung verursacht wird, verhindern helfen.

Die Produktionskapazität von TiO₂ allein in den USA betrug 2004 etwa 1,54 Mio. Tonnen. Im Jahre 1930 waren es weltweit noch 30 000 Tonnen [6]. 95 % der derzeitigen Menge werden für die Pigmentherstellung verwendet. Die restlichen 5 % werden zur Produktion von Titan-Metall herangezogen [7].

Es sei allerdings anzumerken, dass die vormals erwähnte toxikologische Unbedenklichkeit nicht für die Nanopartikel des TiO₂ gilt, wie erst kürzlich von Hund-Rinke et al. [8] bekannt wurde. Es wurden die ökotoxischen Effekte von diesen photokatalytisch aktiven Nanopartikeln auf Algen und Daphnien untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Teilchen aus Titandioxid in Nanokorpuskelgröße in Abhängigkeit von ihrer Größe und unter dem Einfluss von Bestrahlung und auch ohne Bestrahlung definitiv ökotoxische Effekte verursachen. Die gleiche Aussage konnte auch von Adams et al. [9] getroffen werden, die die ökotoxischen Eigenschaften von nanoskaligem SiO₂, TiO₂ und ZnO auf zwei verschiedene Bakterienstämme (*Escherichia coli*, gramnegativ, und *Bacillus subtilis*, grampositiv) untersuchten.

Kristallstrukturen und Darstellung der Modifikationen

Titandioxid ist eine äußerst stabile Verbindung, die in der Natur in den drei Modifikationen Anatas, Brookit und Rutil¹ [10] auftritt. Während Brookit kaum Verwendung findet und auch nicht photokatalytisch aktiv ist, besitzen Anatas und Rutil neben der Photokatalyseaktivität weitere ausgeprägte Eigenschaften, die industriell genutzt werden. Ihre jeweilige Kristallstruktur ist in Abbildung 2-1 dargestellt, zu denen sich bereits im Jahre 1925 von Born und Bollnow [11,12] eingehend geäußert haben.

¹ Rutil: rutilus (lat.) = rötlich; benannt nach der Farbe des natürlichen Rutils; Anatas: anateinein (griech.) = emporstrecken; Brookit: zu Ehren des engl. Kristallographen H. J. Brook (1771 – 1857)

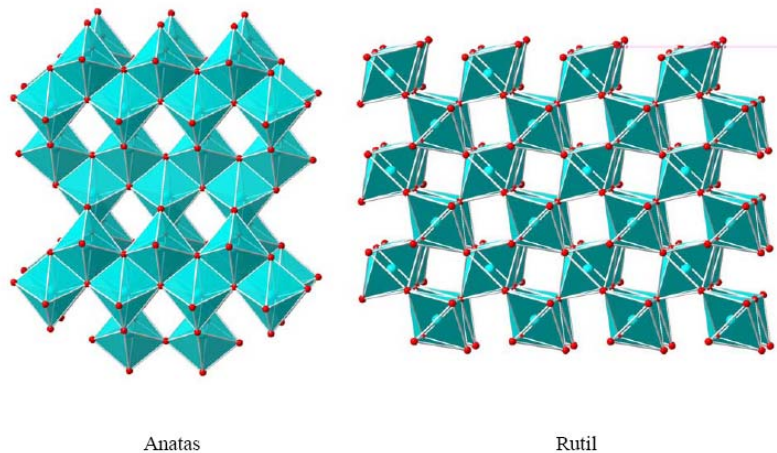


Abbildung 2-1: Darstellung der Kristallmodifikationen von Anatas und Rutil [13]

Anatas, Brookit und Rutil sind aus $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind. Betrachtet man eine Elementarzelle, so ist ein Titan-Ion von sechs Sauerstoff-Ionen umgeben, die in einer leicht verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Umgekehrt ist jedes Sauerstoff-Ion von drei Titan-Ionen umgeben. Der Unterschied zwischen den Modifikationen besteht nun in der Anzahl der gemeinsamen Kanten und ihrer Verknüpfung. Während im Rutil jedes Oktaeder mit zwei anderen Oktaedern verknüpft ist, sind es im Brookit drei und im Anatas sogar vier. Beim Rutil führt diese Art der Verknüpfung zur Ausbildung von Oktaederketten, die nur über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Im Anatas hingegen bilden sich in senkrecht zueinander verlaufenden Richtungen Zick-Zack-Ketten aus.

Anatas stellt die Modifikation dar, die nach der PAULINGSchen Regel [14] die instabilste ist. Es wandelt sich bei hohen Temperaturen in Rutil um, wobei die Umwandlungstemperatur von der Anwesenheit von Anionen abhängig ist [15]. Sie kann, wenn Ester als Anionen vorliegen, zwischen 620 - 690 °C (Beginn – Ende der Kristallisation) liegen; sind dagegen Fluorit-Ionen anwesend, so liegt der Umwandlungsbereich zwischen 790 – 1010 °C. Brookit wandelt sich bei hohen Temperaturen ebenfalls in Rutil um, ist aber stabiler als Anatas. Die Darstellung dieser Modifikation aus Anatas gelingt durch die temperaturkontrollierte Kristallisation nur unvollständig [16]. Dagegen glückt die hydrothermale Synthese des Brookits bei hohen Drücken und Temperaturen aus amorphem TiO_2 [17].

2.2 Heterogene Photokatalyse an Titandioxid

In den folgenden Abschnitten soll zunächst auf die mechanistischen Vorstellungen eingegangen werden, die der Heterogenen Photokatalyse zugrunde liegen. Des Weiteren sollen auch die kinetischen Aspekte der an dem Halbleiter ablaufenden Reaktionen betrachtet werden. Ein besonderes Augenmerk soll auf die Strahlungsquelle sowie deren Quantenausbeute und die photonische Effizienz gelegt werden. Diese haben einen Einfluss auf den Ablauf der Reaktionen sowie auf die Abbaurate. Die Dotierung mit diversen Elementen bzw. Ionen soll eine Möglichkeit aufzeigen, die photokatalytische Aktivität von TiO_2 zu verbessern bzw. dessen Absorptionsmaximum in den sichtbaren Bereich des Wellenlängenspektrums zu verschieben. Die diesem Verfahren zugrunde liegenden Mechanismen werden eingehend erläutert.

2.2.1 Mechanistische Vorstellungen

In Abbildung 2-2 sind die Abläufe an einem belichteten Halbleiterpartikel dargestellt, die auf der Grundlage des Bändermodells auftreten. Wie für einen Halbleiter charakteristisch sind Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) räumlich durch die Bandlücke voneinander getrennt. Trifft ein energiereiches Photon mit $E = h\nu$, dessen Energie größer ist als die Energie der Bandlücke, auf den Halbleiterpartikel auf, so wird die Energie absorbiert und versetzt den Partikel in den angeregten Zustand. Der Halbleiter ist nunmehr in der Lage, ein Elektron aus dem Valenzband (dem höchsten besetzten Orbital, HOMO) in das Leitungsband (dem niedrigsten unbesetzten Orbital, LUMO) zu transferieren. Dabei verbleibt eine positive Ladung (ein sog. „Loch“) im Valenzband, das mit Donormolekülen reagieren kann. Das transferierte Elektron kann direkt genutzt werden, um Akzeptormoleküle zu reduzieren. In einem konkreten Anwendungsfall können mit diesem transferierten Elektron auch farbstoffsensibilisierte Solarzellen betrieben werden [18,19,20].

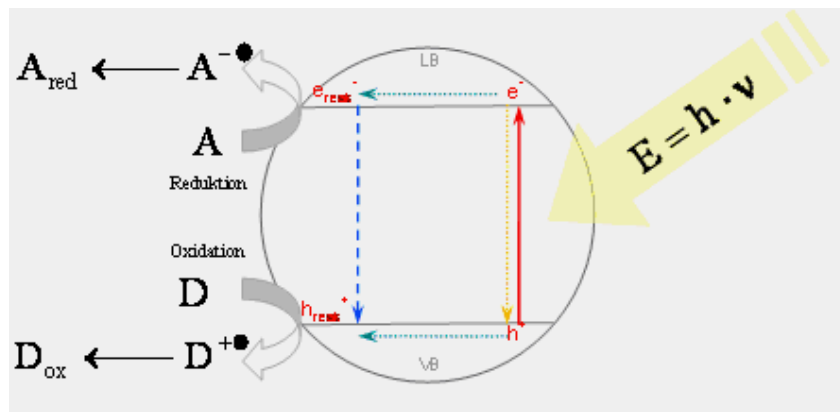


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Abläufe an einem photoaktiven Halbleiterpartikel.

Durch diese als Raumladungszone bezeichnete Barriere, die der Bandlücke entspricht, werden die Ladungen räumlich voneinander getrennt. Makroskopisch gesehen diffundieren die negativen Ladungen bei einem n-Halbleiter wie Titandioxid bevorzugt ins Innere, die positiven Ladungen jedoch an die Oberfläche der Halbleiterpartikel. Es ist ersichtlich, dass eine geeignete Separation der getrennten Ladungen eine wichtige Voraussetzung für die weiteren ablaufenden Reaktionen darstellt, um die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren zu erschweren. Daneben ist es aber ebenso wichtig, dass die gebildeten Ladungszentren schnell an die Katalysatoroberfläche transportiert werden, wo sie mit den adsorbierten Gruppen Reaktionen eingehen können.

Durch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Energie können die räumlich getrennten Ladungen in dem Halbleiterpartikel ihrerseits unterschiedliche Reaktionen eingehen. Die im Valenzband zurückgebliebenen positiven Ladungen reagieren mit Substanzen, die Elektronendonoreigenschaften besitzen. Dagegen reagieren die Elektronen im Leitungsband mit Molekülen, die Elektronenakzeptoren sind. In Suspension und unter Sauerstoffzutritt können die in Gleichung 2-1 bis Gleichung 2-5 dargestellten Reaktionen ablaufen:



Wasser ist ein Elektronendonator, der mit den entstandenen positiven Ladungen aus dem Valenzband zu Hydroxyl-Radikalen reagiert. Die Hydroxyl-Radikale ihrerseits sind in der Lage, beispielsweise mit organischen Stoffen (A) zu reagieren und diese zu oxidieren, wobei ein oder mehrere Produkt(e) gebildet werden. Oftmals entstehen durch die Reaktion Alkohole und Säuren. Dieser Schritt gilt als Einleitung zum photokatalytischen Abbau von organischen Substanzen. Als Akzeptormolekül dient Sauerstoff. Es nimmt aus dem Leitungsband ein Elektron auf und wird zum Superoxid-Radikal (O_2^-) reduziert. Das ist möglich, da das Leitungsband von TiO_2 nahezu isoenergetisch mit dem Reduktionspotenzial von Sauerstoff ist [21]. Das Superoxidradikal hat nun die Möglichkeit, seinerseits mit organischen Molekülen (A) zu reagieren, oder aber es bildet unter dem Einfluss von Protonen das Hydroperoxidradikal (HO_2^*). Dieses Radikal besitzt ebenfalls die Fähigkeit, organische Moleküle anzugreifen. Als Konkurrenzreaktion treten vor allem Rekombinationsprozesse von bereits separierten Elektron-Loch-Paaren auf. Dabei wird Energie in Form von Wärme oder Strahlung freigesetzt.



Gleichung 2-6

Oftmals wird eine vollständige Mineralisierung der Stoffe zu den als unbedenklich geltenden Endprodukten wie Kohlendioxid, Wasser und eventuell Mineralsäuren angestrebt. Wie eine steigende Anzahl von Publikationen belegt, liegt der Fokus der Forschungen innerhalb der Photokatalyse auf dem lichtinduzierten Abbau organischer Verbindungen [22,23]. Es werden vor allem Umweltschadstoffe wie Pestizide [24,25,26] betrachtet. Allerdings gibt es auch Gruppen, die sich mit der Mineralisierung anorganischer Schadstoffe beschäftigen. Hier stehen vor allem Gase wie Schwefelwasserstoff [27], Ammoniak [28,29] und Stickstoffmonoxid [30,31,32] im Mittelpunkt des Interesse, aber auch Arsenid-Ionen [33] und Cyanid-Ionen [34] wird Beachtung geschenkt. Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet ist die photokatalytische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff [35,36], wobei zwischen den Prozessen Photooxidation, -reduktion und -dissoziation unterschieden wird. Für die jeweilige angestrebte Reaktion kommen unterschiedliche Halbleiter wie auch zusätzliche Co-Katalysatoren (beispielsweise Platin oder Palladium) zum Einsatz [37]. Daneben gibt es Untersuchungen zur Zerstörung von Krebszellen, Bakterien und Viren auf Basis der Photokatalyse [38,39,40].

Der bekannteste und meist untersuchte Halbleiter ist Titandioxid. Es werden aber auch andere Katalysatoren und Kombinationen auf die photokatalytische Oxidierbarkeit von organischen

Substanzen getestet, so zum Beispiel SiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [41], Bi_2O_3 [42], WO_3 [43] oder PbSb_2O_6 [44].

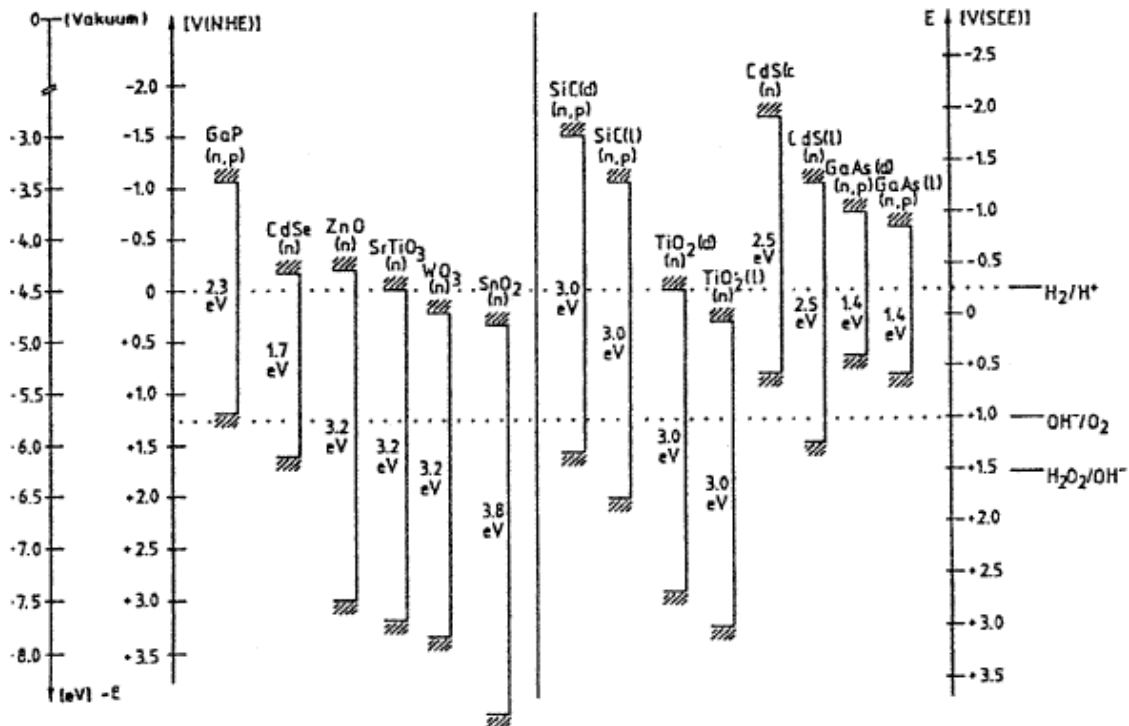


Abbildung 2-3: Energetische Lage der Valenz- und Leitungsbänder einiger bekannter Halbleiter an der Oberfläche bei pH = 0 im Dunklen (d) und unter Bestrahlung (l) [45]

In Abbildung 2-3 sind die Lagen der Valenz- und Leitungsbänder einiger bekannter Photokatalysatoren wiedergegeben. Während Titandioxid Strahlung aus dem UVA-Bereich des Wellenlängenspektrums absorbiert ($\lambda \sim 365 \text{ nm}$) sind auch Photokatalysatoren dargestellt, die bereits im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbieren, wie beispielsweise Cadmiumsulfid oder Zinkoxid. Allerdings sind diese nicht beständig. Sie erleiden entweder wie bei Cadmiumsulfid während der Reaktion Photokorrosion und zersetzen sich unter Bildung giftiger Cd^{2+} -Ionen, oder sie sind wie Zinkoxid im sauren Milieu nicht beständig und lösen sich langsam auf [46].

2.2.2 Kinetische Aspekte ablaufender Reaktionen

Bei chemischen Reaktionen ist die Zeit, in der die Umsetzungen ablaufen, von besonderer Bedeutung. Daher liegt ein besonderer Fokus auf der Kinetik, der die jeweilige Reaktion

gehört. Diese wird durch die Adsorption von Stoffen an der Katalysatoroberfläche beschrieben.

In häufigen Fällen liegt eine bimolekulare Reaktion vor, in der zwei Edukte A und B zu einem Produkt C reagieren.



Bezieht man diese einfache Reaktion auf die heterogene Katalyse, so lassen sich zwei grundlegende Fälle unterscheiden: Zum einen können beide Edukte auf der Oberfläche adsorbiert sein, dann gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit dc_C/dt :

$$\text{Langmuir-Hinshelwood} \quad \frac{dc_C}{dt} = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Zum anderen wird nur die Komponente A auf der Oberfläche adsorbiert, dann resultiert folgende Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\text{Eley-Rideal} \quad \frac{dc_C}{dt} = k \cdot \theta_A \cdot c_B \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Hierbei bedeuten θ_A und θ_B den Bedeckungsgrad der Komponenten A und B, k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und c_B die Konzentration des nicht adsorbierten Stoffes B. Die Geschwindigkeitskonstante ist von diversen Faktoren wie den Katalysatoreigenschaften oder auch der Konzentration von den zu mineralisierenden Modellsubstanzen abhängig. Weitere Einflussgrößen sind beispielsweise die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, pH-Wert, Temperatur- und Druckverhältnisse sowie die Konzentration von eventuell gebildeten Reaktionsintermediaten (c_x).

$$k = f(\lambda, \text{pH}, T, p, c_x) \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Betrachtet man die Adsorption von Substanzen an der Katalysatoroberfläche, so ist diese abhängig vom pH-Wert und der Stoffmenge bereits adsorbierter Stoffe [46]. Vernachlässigt man allerdings die Möglichkeit bereits adsorbierter Stoffe, so kann die Adsorption auf einer Katalysatoroberfläche durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden, wobei die bekanntesten sind:

$$\text{Henry} \quad n_{\text{GG,K}} = K_H \cdot c_{\text{GG}} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

$$\text{Freundlich} \quad n_{\text{GG,K}} = K_{\text{Fl}} \cdot c_{\text{GG}}^{\frac{1}{K_{\text{F2}}}} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Langmuir
$$\theta = \frac{n_{GG}}{n_M} = \frac{K_L \cdot c_{GG}}{1 + K_L \cdot c_{GG}}$$
 Gleichung 2-13

Hierbei sind c_{GG} die Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in der Lösung, K_H , K_{F1} , K_{F2} und K_L stellen die Adsorptionskonstanten dar. Der Koeffizient n_M ist die Monolage der adsorbierten Schicht und bedeutet den Grenzwert bei der Langmuir-Isothermen. Die beiden anderen Isothermen sind nur für geringe Konzentrationen anwendbar. Gemäß der Henry-Isotherme findet man häufig einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und adsorbierter Stoffmenge. Sind die Konzentrationen höher, so kann man zunächst eine leichte Krümmung der Isothermen beobachten und schließlich erfolgt Konvergenz. Mit der Langmuir- bzw. Freundlich-Isothermen sind diese beiden Fälle daher gut beschreibbar. Ist die Stoffkonzentration allerdings so hoch, dass eine Monolage überschritten wird, so kann zur Beschreibung des Systems die BET-Isotherme (nach Brunauer, Emmet und Teller, Gleichung 6-1) herangezogen werden. Sie wird unter Punkt 6.1.4 bei der Bestimmung der Oberflächeneigenschaften gesondert behandelt.

Für die Kinetik der Heterogenen Photokatalyse an TiO_2 wird oft ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus diskutiert [47]. Dennoch ist die Adsorption von Stoffen auf der Katalysatoroberfläche nicht der alleinige Grund für das Ablaufen von beispielsweise Abbaureaktionen organischer Moleküle. Eine weitere grundlegende Voraussetzung für die diese Art der Reaktion ist die Wahl einer geeigneten Strahlungsquelle, wie unter dem nächsten Punkt dargelegt wird.

2.2.3 Strahlungsquelle - Photokatalytische Aktivität

Photokatalytische Prozesse werden maßgeblich durch die Art und Intensität der verwendeten Strahlungsquelle beeinflusst. Als einfachste Strahlungsquelle kann hierbei die Sonne dienen, deren globales Verteilungsspektrum in Abbildung 2-1 dargestellt ist.

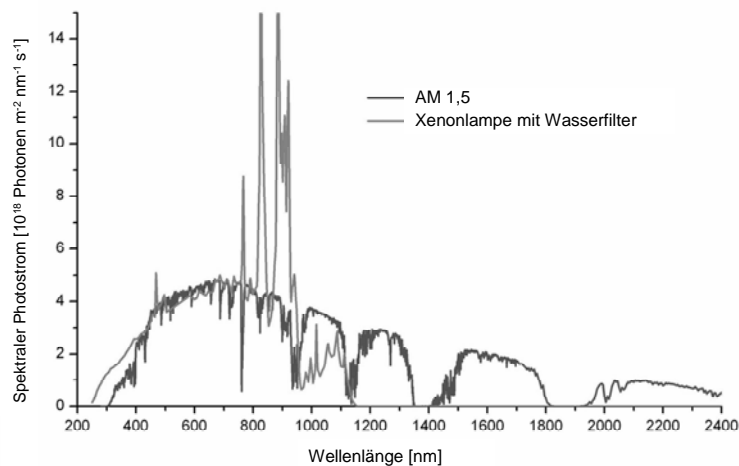


Abbildung 2-4: Standard AM 1,5 globale Verteilung des Sonnenspektrums [48]. Gegenübergestellt ist das von einer Xenonbogenlampe emittierte Strahlungsspektrum.

Im sichtbaren Bereich des Lichtes besitzt die Sonne ihre größte Intensität. Allerdings erreicht verhältnismäßig wenig UVA-Strahlung die Erdoberfläche. Zudem ist man für reproduzierbare Messungen auf stets gleich bleibende Bedingungen angewiesen, die durch wechselnde Bewölkung sowie Sommer- und Winterperioden in den nördlichen bzw. südlichen Breiten nicht gegeben sind.

Realisiert werden diese Bedingungen durch die Verwendung künstlicher Strahlungsquellen. Zur Anwendung kommt eine Vielzahl von Lampen (beispielsweise Schwarzlichtlampen wie die Blacklight Blue - Serie der Fa. Osram, Excimer-Lampen oder speziell beschichtete Hochdruck-Quecksilberdampflampen). Von diesen wird am häufigsten die Xenonbogenlampe eingesetzt. Das von dieser Lampe emittierte Spektrum entspricht in Großem und Ganzen dem der Sonne, wie ebenfalls in Abbildung 2-4 zu sehen ist. Da dieser Lampentyp für Arbeiten im Labormaßstab allerdings sehr groß und kostenintensiv ist, werden in aktuellen Arbeiten LEDs eingesetzt [19,103]. Diese haben den Nachteil, dass sie nur eine geringe Lichtintensität besitzen, die durch Variation von eingestelltem Strom und Spannung gesteuert werden kann. Die LEDs bieten aber den Vorteil, dass sie nahezu monochromatische Strahlung emittieren. Die Xenonbogenlampe hingegen besitzt ein polychromatisches Strahlungsspektrum, dessen Lichtintensität mittels einer beweglichen Linse über die Variation des Brennpunktes eingestellt werden kann. Dieser Lampentyp wurde auch für die photokatalytischen Untersuchungen eingesetzt, die dieser Arbeit zugrunde liegen.

Wichtig ist hierbei die Unterscheidung zwischen Lichtstärke und Bestrahlungsstärke. Unter Lichtstärke versteht man die Intensität einer leuchtenden Strahlungsquelle, gemessen in

Candela (cd), während die Bestrahlungsstärke B [49]^{II} ein Maß für den auftreffenden Lichtstrom in Lumen (lm) auf einen Körper (m^2) ist. Eine andere Einheit für die Bestrahlungsstärke ist Watt/ m^2 .

$$B = \frac{d^2Q}{dA \cdot dt} \left[\frac{Ws}{m^2 \cdot s} \right] = \frac{d\Psi}{dA} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Die Bestrahlungsstärke ist mittels Photometer sehr leicht bestimmbar. Für die Photokatalyse ist es also nur bedingt wichtig, welche Lichtstärke die Strahlungsquelle besitzt. Die Bestrahlungsstärke eines Körpers, die mit zunehmendem Abstand von der Strahlungsquelle exponentiell abnimmt, übt einen wesentlich größeren Einfluss auf die photokatalytische Aktivität des Katalysators aus. Durch eine entsprechende Zahl auftreffender Photonen kann eine bestimmte Anzahl Moleküle umgesetzt werden. Den Quotienten aus der Zahl umgesetzter Moleküle n_u und der Zahl absorbierter Photonen n_{ph} bezeichnet man als Quantenausbeute Φ . Gleichzeitig lässt sich die Quantenausbeute auch als Quotient aus der Abbaurrate $\Delta c/\Delta t$ und der absorbierten Lichtintensität I_{abs} beschreiben.

$$\Phi = \frac{n_u}{n_{ph}} = \frac{\Delta c/\Delta t}{I_{abs}} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Für diese Bestimmung wird allerdings die Lichtintensität in Form der Zahl absorbierter Photonen benötigt, die sich als molare Lichtintensität I_A berechnen lässt.

$$I_A = \frac{B}{N_A \cdot E_{ph}} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

N_A ist die Avogadro-Konstante und E_{ph} die Energie eines Photons bei einer bestimmten Wellenlänge.

Allerdings sind exakte Lichtintensitäten sowie die Energie der Photonen und damit auch die Quantenausbeuten nur bei monochromatischen Lichtquellen bestimmbar. Die Aussendung von 1 mol Photonen wird auch mit 1 Einstein bezeichnet. Nimmt man den einfachsten Fall an, nämlich dass die Absorption von einem Photon auch die Umsetzung eines Moleküls initiiert, so gilt $\Phi_{max} = 1$. Dieser Extremfall dürfte im Hinblick auf Streuung und Reflexion des

^{II} Die Strahlungsenergie, die pro Zeiteinheit auf ein Flächenelement dA fällt, bezeichnet man als Bestrahlungsstärke B , physiologisch gewichtet als Beleuchtungsstärke.

eingestrahlt Lichtes an Wandungen und den TiO₂-Partikeln eher unwahrscheinlich sein. Denn für TiO₂ ist der Streukoeffizient oft deutlich größer als der Absorptionskoeffizient, so dass die Zahl absorbierter Photonen nicht der Zahl eingestrahlt Photonen entsprechen kann [50]. Deshalb bietet es sich an, anstelle der Quantenausbeute die Photoneneffizienz zu definieren.

$$\xi = \frac{\Delta c / \Delta t}{I_A} \quad \text{Gleichung 2-17}$$

Hierbei gilt es allerdings zu beachten, dass die Lichtintensität I_A noch mit der Anzahl der Photonen zu multiplizieren ist, die für die Umsetzung eines Moleküls notwendig sind. Weiterhin muss beachtet werden, dass die absorbierte Lichtintensität I_{abs} nicht gleich der eingestrahlt Lichtintensität I_A ist, d.h. es gilt $I_{\text{abs}} < I_A$. Für die Photoneneffizienz ergibt sich demzufolge:

$$\xi = \Phi \cdot \frac{I_{\text{abs}}}{I_A} \quad \text{Gleichung 2-18}$$

Leider sind Literaturwerte über die Anzahl absorbierter Photonen für die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionen und Katalysatoren nicht verfügbar. Es erschien auch nicht angemessen, diese näherungsweise für eingestrahlt Photonen = absorbierte Photonen mit 1 anzunehmen bzw. vorauszusetzen, dass 1 absorbiertes Photon auch die Umsetzung eines Moleküls bewirkt. Zudem wurde für die Untersuchungen die Xenonbogenlampe als eine polychromatische Lichtquelle herangezogen. Daneben liegt der zu untersuchende TiO₂-Katalysator in diesem speziellen Fall als Schicht vor (weshalb die flächenbezogene molare Lichtintensität verwendet wurde), und nicht als Suspension. Durch die Fixierung wird nur ein kleiner Oberflächenteil dem Licht ausgesetzt, so dass weniger TiO₂-Teilchen angeregt werden können.

Deshalb wurden für die Angabe der photokatalytischen Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren die Raum-Zeit-Umsätze der jeweiligen Reaktion ermittelt, wobei die Bestrahlung einer 4-Chlorphenol-Lösung auf 2 Stunden limitiert wurde. Für die Untersuchungen zur Methanolkonversion wurden die Proben 7 min bestrahlt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden auf die Angabe „pro Stunde“ normiert. Die Raum-Zeit-Umsätze berechnen sich demzufolge nach Gleichung 2-19:

$$RZU = \frac{n}{V_R \cdot t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}} \text{ bzw. } \frac{\text{mmol}}{\text{l} \cdot \text{h}} \right] \quad \text{Gleichung 2-19}$$

Hierbei entspricht n der Stoffmenge des abgebauten 4-Chlorphenols bzw. der Stoffmenge der gebildeten Hydroxyl-Radikale, V_R ist das Reaktorvolumen und t die Zeit.

Für viele andere Reaktionen ist die Kenntnis von Quantenausbeute und Photoneneffizienz ebenso nicht gegeben. Daher ist es wichtig, leicht ermittelbare Größen wie die Bestrahlungsstärke zu kennen und stets konstant zu halten, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Leider werden in vielen Veröffentlichungen die verwendeten Bestrahlungsstärken der Katalysatoren nicht angegeben, beispielsweise in [51,52]. Oft reduzieren sich die Angaben zu den photokatalytischen Untersuchungen auf die Nennung des verwendeten Lampentyps und der Wellenlänge des Emissionsmaximums. Oder aber die verwendeten Bestrahlungsstärken sind zu hoch, wie oftmals bereits der verwendete Lampentyp vermuten lässt bzw. die Lampe ist für diese Untersuchungen nur bedingt geeignet, wie beispielsweise in der Publikation von Mohseni und Taghipur [53]. In dieser wurde eine UVC-Lampe mit einem Strahlungsmaximum bei 254 nm für die Untersuchungen verwendet. Mit der Energie dieser Strahlung ist es möglich, Wasser zu spalten, so dass ohne Katalyse an TiO_2 Hydroxyl-Radikale generiert werden. Diese Hydroxyl-Radikale können sich ebenfalls an Abbaureaktionen beteiligen, so dass die erhaltenen Ergebnisse verfälscht sein können. Diese Missverständnisse erschweren sowohl eine Reproduktion wie auch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen photokatalytischen Systemen.

2.2.4 Methoden der Modifizierung von Halbleitern zur Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität

Dotierungen

Allgemein versteht man unter Dotierung den gezielten Einbau von Fremdatomen in das Gitter eines Halbleiters. Betrachtet man als Halbleiter Titandioxid, so werden bei dessen Dotierung Hetero-Kationen in das Kristallgitter eingebaut, deren Valenzen kleiner sind als die von Ti^{4+} (n-Dotierung, Donatoren genannt; beispielsweise Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ln^{3+}) oder größer (p-Dotierung, Akzeptoren genannt; z.B.: Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}). Die fehlenden Ladungsträger

können hierbei auch als positive Ladungsträger (die sogenannten „Löcher“) behandelt werden.

Bei der p-Dotierung agieren die Dopanden als Akzeptoren, da sie die durch Bestrahlung generierten Photoelektronen einfangen. Sie sind dann negativ geladen und können positive Ladungsträger (Löcher) einfangen. Es kann hierbei unter anderem zur (unerwünschten) Reaktion der Leitungsbandelektronen mit den Valenzbandlöchern kommen (Rekombination). Als Donoren hingegen agieren die Dopanden beim n-Doping. Hier werden durch die Bestrahlung Photoelektronen in das Leitungsband angehoben, und es kommt zu einer Zunahme der Leitungsband-Elektronen. Diese Anhäufung negativer Ladung kann ebenfalls zu einer bevorzugten Ausbildung von Rekombinations-Zentren führen, ein Prozess, der entscheidend für die Photoeffizienz ist [54].

Wie sind nun die Dotierung und ihre Auswirkungen auf die Photokatalyse vorstellbar? Dazu kann man zunächst die elektronischen Zustände in einem Festkörper betrachten, die durch die Anzahl der vorhandenen (und für den Stoff spezifischen) Festkörperatome beschrieben werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht werden zunächst die energetisch günstigen Zustände besetzt. Ist dies erfolgt, so erhält man einen Zustand, der das energetisch ungünstigste Elektron mit der höchsten Energie enthält. Diese Energie wird als Fermienergie oder auch Fermienergie bezeichnet und trennt die besetzten von den unbesetzten Zuständen. Im Falle der Halbleiter werden die besetzten von den unbesetzten Zuständen durch die Bandlücke voneinander getrennt. In diesem Bereich existieren keine Zustände. In erster Näherung liegt die Fermienergie E_F , wenn es sich um einen undotierten („intrinsischen“) Halbleiter handelt, deshalb in der Mitte der Bandlücke. Wird hingegen ein dotierter Halbleiter betrachtet, so muss zwischen n- und p-Dotierung unterschieden werden. Bei einer n-Dotierung werden Elektronen im Leitungsband hinzugefügt, und das Fermienergie verschiebt sich in Richtung höherer Energie hin zum Leitungsband. Vermindert man die Anzahl der Elektronen im Valenzband durch eine p-Dotierung, so resultiert dies in einer Verschiebung der Fermienergie hin zu niedrigeren Energien, also in Richtung Valenzband. Die hier diskutierten Elektronen und Löcher tragen nicht zur Bindungsbildung innerhalb des Festkörpers bei und sind annähernd frei verschiebbar, beispielsweise durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Sie tragen demzufolge zur Leitfähigkeit bei. Die Atome des Dopanden sind ortsfest und bleiben dadurch ionisiert zurück. Folgende Abbildung 2-5 gibt die beschriebenen Verhältnisse wieder. Es sind zur Vereinfachung nur der Valenzbandzustand

mit der höchsten Energie E_{VB} und der Leitungsbandzustand mit der niedrigsten Energie E_{LB} dargestellt. Demnach ergibt sich die Größe der Bandlücke zu:

$$E_F = E_{LB} - E_{VB}$$

Gleichung 2-20

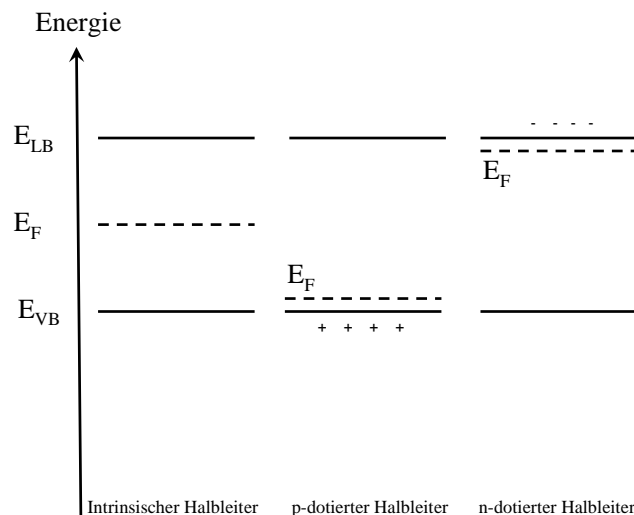


Abbildung 2-5: Auswirkung der Dotierung von Halbleitern

Werden demnach gezielt Fremdatome in einen Festkörper eingebaut, so können dessen elektronische Zustände verändert werden. Bei dem Halbleiter Titandioxid sollte es demnach möglich sein, dessen Absorptionsmaximum von der energiereicheren, kurzwelligeren Strahlung in den langwelligeren Bereich (sichtbares Licht) zu verschieben. Eine Vielzahl von Publikationen gründet auf diesem Sachverhalt. Allen Arbeiten ist gemein, dass nach erfolgter Dotierung die photokatalytische Aktivität durch den Abbau einer Modellsubstanz untersucht wird.

In der Literatur werden außer der Veränderung der elektronischen Zustände weitere verschiedene Theorien diskutiert, warum die Dotierung von Halbleitern, speziell von Titandioxid, Auswirkungen auf die photokatalytische Aktivität hat. Diese unterschiedlichen Theorien basieren auf dem Umstand, dass der photophysikalische Mechanismus dotierter Halbleiter noch immer nicht richtig verstanden ist. Demnach kann man verschiedene Einfluss nehmende Sachverhalte in den Vordergrund rücken, wie beispielsweise die Induktion von Ladungen oder aber die Inhibierung der Phasentransformation von Anatas zu Rutil. Beide sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Wird Titandioxid mit Ionen dotiert, dessen Ladungen höher sind als die von Ti^{4+} (z. B.: V^{5+} , P^{5+} , Cr^{6+}), so werden durch den Einbau in den Feststoff positive Partialladungen induziert.

Der Überschuss an positiven Ladungen muss, um nach außen hin elektrische Neutralität zu erreichen, durch negative Ladungen an der Oberfläche des Feststoffes kompensiert werden. Im wässrigen Medium geschieht dies durch die Adsorption von zusätzlichen Oberflächen-OH-Gruppen, die im Folgenden durch Bestrahlung der TiO_2 -Partikel zu Hydroxyl-Radikalen reagieren können (vgl. Gleichung 3-1). Je mehr OH-Gruppen auf der Oberfläche adsorbiert sind, desto mehr können zu Hydroxyl-Radikalen reagieren und anschließend Stoffe oxidieren. Dieses Resultat sollte sich auch in einer erhöhten photokatalytischen Aktivität widerspiegeln.

Es ist weiterhin eine bemerkenswerte Tatsache, dass die Dotierung mit Elementen der Seltenen Erden (Abkürzung RE, engl. rare earth) die Transformation von Anatas zu Rutil bei höheren Glühtemperaturen inhibiert. Oftmals wird gleich nach dem Herstellungsprozess eine reine Anatas-Phase erhalten, die sich auch bei höheren Temperaturen (um $750\text{ }^\circ\text{C}$) nur zögerlich in Rutil umwandelt [55]. Als ein viel diskutierter Grund für dieses Phänomen werden die Anwesenheit sowie der Ionenradius des Seltenerdmetalls genannt. Ist ein Metall der Seltenen Erden in der Nähe von Ti-O-Bindungen lokalisiert, so kommt es zur Ausbildung von Ti-O-RE-Bindungen, die wiederum die Anatas-Phase stabilisieren. An der Grenzfläche substituieren die Titan-Atome im Gitter der Oxide der Seltenen Erden diese Atome und bilden tetraedrische Titanzentren aus. Die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen tetraedrischen Titan-Atomen (wie beispielsweise in La_2O_3) oder zwischen den tetraedrischen Ti und den oktaedrischen Ti (wie in CeO_2) [56,59] inhibiert die Phasentransformation von Anatas zu Rutil. In der Heterogenen Photokatalyse ist es im Allgemeinen erstrebenswert, einen möglichst großen Anatas-Anteil zu erzielen, da diese Modifikation gegenüber Rutil als photokatalytisch aktiver gilt [57]. Die Oxide der Seltenen Erden werden an der Oberfläche des TiO_2 adsorbiert und sollen die Separation der Elektron-Loch-Paare begünstigen. Im Umkehrschluss würde dies die Inhibierung der Rekombination bedeuten, wodurch eventuell auch eine Zunahme der photokatalytischen Aktivität erfolgt [59].

Daneben wird der Einfluss zusätzlicher Orbitale durch die Dotierung in der Literatur diskutiert. Li et al. sind der Meinung, dass das Einbringen der 4f-Orbitale der Seltenen Erden eine entscheidende Rolle für zwei Phänomene spielt: die Verschiebung des Absorptionsmaximums in den sichtbaren Bereich sowie für die Begünstigung der effektiven Separierung der photogenerierten Elektron-Loch-Paare [58]. Durch Einbau von Elementen der Seltenen Erden in TiO_2 werden zusätzliche 4f-Orbitale mit eingebracht. Das führt dazu, dass sich zwischen den höchsten besetzten (HOMO) und den niedrigsten unbesetzten Orbitalen (LUMO) des Halbleiters zusätzliche Orbitale lokalisieren können. Infolgedessen können diese für photoinduzierte Elektronentransferprozesse innerhalb des Titandioxids

genutzt werden, so dass zur Anregung weniger Energie aufgewendet werden muss. Als Konsequenz verschiebt sich das Absorptionsmaximum des dotierten TiO_2 in den sichtbaren Bereich.

Je nach Herstellungsmethode wird neben der Dotierung auch eine Verkleinerung der Partikelgröße angestrebt, um die katalytische Aktivität von Photohalbleitern zu verbessern. Vor allem Nanopartikel stehen hierbei im Fokus der Forschung [59]. Die dabei erzielten Teilchengrößen der Nanopartikel liegen in einem Bereich von 1 – 10 nm. Ihre Eigenschaften befinden sich damit in dem Übergangsbereich zwischen Einzelteilchen und Gesamtgefüge [60]. Zeitnah mit der Dotierung wird oft eine Partikelverkleinerung in den Nano-Maßstab durchgeführt, so dass eine strikte Trennung der Effekte durch Dotierung oder durch Partikelverkleinerung nicht mehr gegeben ist. Durch die Verkleinerung der Partikel weit unterhalb 500 nm greift der Quantengrößen-Effekt, der eine Verkleinerung der Bandlücke von Halbleitern mit Verkleinerung der Teilchengröße beinhaltet. Demnach kann die einzustrahlende Lichtwellenlänge bis weit in den sichtbaren Bereich hinein verschoben werden, wenn die Teilchengröße des TiO_2 nur klein genug gewählt wird.

Je nach Anwendungsfrage bestehen verschiedene Gründe, warum Titandioxid mit Zusätzen versehen wird. Soll es als Pigment in Wandfarben eingesetzt werden, so kann dessen photochemische Aktivität auch unerwünscht sein. Deshalb ist es möglich, durch den Einbau von ungefärbten Metalloxiden wie MgO , ZnO , Al_2O_3 oder Sb_2O_3 in das Kristallgitter diese Eigenschaft stark zu vermindern. Weiterhin wird die Modifikation Rutil mit farbigen Metallverbindungen versetzt, so dass oxidische Mischphasenpigmente entstehen [61]. Dennoch steht die Steigerung der Photokatalyseaktivität durch die Dotierung im Vordergrund, die aus der oft dokumentierten Verschiebung des Absorptionsmaximums in den sichtbaren Bereich der Strahlung resultiert.

Die Herstellungsmethode des reinen wie auch des dotierten TiO_2 selbst spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Klärung der gesteigerten photokatalytischen Aktivität. Im Labormaßstab wird sehr oft auf die Darstellung mittels Sol-Gel-Technik zurückgegriffen, doch auch andere Verfahren wie CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition) oder Magnetron Sputtering kommen zur Anwendung [62,63]. Die Sol-Gel-Methode bietet die Möglichkeit des Zugangs zu pulvrigem TiO_2 , während unter Verwendung der anderen Verfahren fixierte TiO_2 -Proben erhalten werden können. Durch die verschiedenen Techniken sind Unterschiede im Gehalt von Anatas und Rutil, der mittleren Teilchengröße, der BET-Oberfläche usw. gegeben. Demnach sind streng genommen nur Titandioxide miteinander vergleichbar, die nach ein und derselben Methode hergestellt wurden.

Im folgenden Kapitel soll die Darstellungsmethode näher vorgestellt werden, mithilfe derer die dieser Arbeit zugrunde liegenden Titandioxidschichten angefertigt wurden.

3 Plasmachemische Beschichtung – Ein Zugang zu fixiertem Titandioxid

3.1 Grundlagen der Anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF)

Die Anodische Oxidation unter Funkenentladung ist ein seit langem bekanntes Verfahren [64], mit dessen Hilfe man auf sperrschichtbildenden Metallen wie Aluminium, Titan, Tantal oder Vanadium Metalloxide erzeugen kann. In neuerer Zeit werden diese passivierten Oberflächen, die keramische Eigenschaften besitzen, bei Prothesen oder Implantaten angewandt, aber auch in der Raumfahrt eingesetzt.

In den Jahren 1984 – 1986 beschäftigten sich Kurze, Dittrich, Krysmann und Schneider mit der Aufklärung dieses Prozesses sowie der Charakterisierung der erzeugten ANOF-Schichten [65,66,67]. Nach ihrer Theorie basiert das Prinzip der Schichtbildung auf einer Gas-Feststoff-Reaktion in einem Elektrolyt.

Ein vereinfachter Versuchsaufbau besteht aus einem Elektrolyt, in dem ein elektrischer Kontakt vorhanden ist, der als Kathode geschaltet wird. In diesen Elektrolyt taucht ein von seiner natürlichen Oxidschicht befreites Ventilmaterial ein, beispielsweise Aluminium. Das Metall fungiert als Anode. Die eingesetzten Elektrolyte (enthalten oft Säuren wie H_2SO_4 , und auch Salze wie Na_2SO_3) sind hochviskos und haben eine große Wärmekapazität, die den ausgebildeten Sauerstoff-Film auf der Substratoberfläche stabilisieren und somit für eine gleichmäßige Ausbildung der Oxidschicht sorgen sollen.

Wird nun über eine Steuereinheit eine Spannung angelegt und langsam gesteigert, so tritt zunächst bei geringen Spannungen (Faraday-Region) eine Passivierung des Metalls ein, d.h. es kommt zur Ausbildung einer dünnen Metalloxidschicht. Wird die Spannung weiter erhöht, so fließt zunehmend Strom, und die Metalloxidschicht wächst aus dem Substratmaterial heraus auf der Oberfläche auf. Durch einen plötzlichen Anstieg der Stromstärke ist der sich an die Faraday-Region anschließende Formierbereich gekennzeichnet, in dem die aufwachsende Metalloxidschicht weiter verstärkt und die Sauerstoffbeladung der Schicht eingeleitet wird. Gleichzeitig kommt es zur Dehydratisierung der dielektrisch wirkenden Schicht. Wird das Anodenpotenzial noch weiter erhöht, so erfolgen an einzelnen, energiereichen Stellen Funkendurchschläge, die sich zu partiellen Entladungskanälen formieren. Diese Entladungskanäle bilden sich zwischen der Phasengrenze Elektrolyt/Gasfilm hin zur Anode

aus. Sie verursachen durch die Ionisation des Sauerstoffs einen plasmaartigen Zustand, der in dem Aufschmelzen und der Oxidation des Substratmaterials resultiert. Durch den thermischen Einfluss werden Nebenbereiche der Entladungszonen aktiviert, so dass die Schichtbildung über Partialanoden fortgesetzt wird, bis die gesamte Oberfläche mit einem Oxidfilm bedeckt ist. Die Bedeckung der Oberfläche mit der Oxidschicht, die zunehmend porenreicher wird, vermindert den Stromfluss, und es kommt bei einem erneuten Funkendurchschlag zur Ausheilung der Oxidschicht ausgeheilt. Durch eine weitere Steigerung des Anodenpotenzials überschreitet man die Funkenentladungsregion, und das Gebiet der Bogenentladung wird erreicht. Hier findet keine Schichtbildung mehr statt, und bereits gebildete Schichten werden wieder zerstört.

Werden im Funkenentladungsgebiet sachgemäß Schichten erzeugt, so sinkt mit steigender Schichtdicke der Stromfluss ab, da die Oxidschicht selbst als Isolator wirkt. Das Absinken des Stromes kann bis gegen Null gehen, so dass der Prozess des Aufwachsens der Oxidschicht zum Erliegen kommt.

3.2 Grundlagen der plasmaelektrochemischen Beschichtung (SOLECTRO[®]-Verfahren) und Abgrenzung zur ANOF

Aufbauend auf den Erkenntnissen von Kurze, Dittrich, Krysmann und Schneider wurde das Verfahren der Anodischen Oxidation unter Funkenentladung an der FSU Jena weiterentwickelt. Hennig [68] und Käßbohrer [69] schufen hierfür die Grundlagen, wobei die Anlage für die Beschichtung auf Käßbohrer und das verwendete Elektrolytssystem auf Hennig zurückgehen. Meyer [70] untersuchte die im Folgenden dargestellten grundlegenden ablaufende Prozesse der Schichtbildung sowie der Elektrolytpräparation und leistete damit einen Beitrag zur Theorie der Schichtbildung. Weiterhin eröffnete sie neue Wege zur Herstellung substratunabhängiger Titandioxidschichten. Diese wurden eingehend charakterisiert und deren photokatalytische Eigenschaften bestimmt [71].

Wie bei den bereits erwähnten ANOF-Schichten wird auch bei dem weiterentwickelten Verfahren ein anodisch (1) kontaktiertes Substrat (2), das ein Ventilmaterial sein muss, in einen Elektrolyt getaucht, in dem ein Edelmetallnetz (3) als Kathode dient (vgl. Abbildung 3-1) Der Elektrolyt wird während der Beschichtung permanent gekühlt (4) und gerührt (5). Das Beschichtungsbad von einem Gehäuse (7) umgeben, das mit einem Abzug verbunden ist.

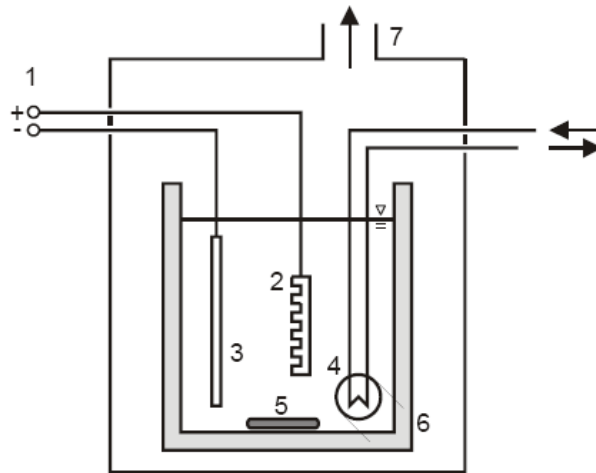
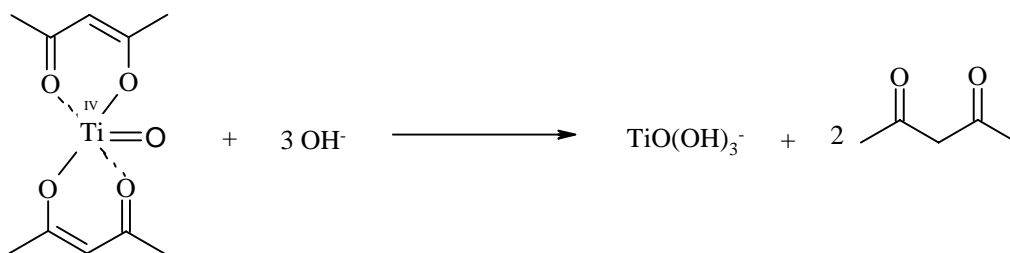


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung zur Beschichtung nach dem SOLECTRO®-Verfahren

Der Elektrolyt enthält neben Salzen und Komplexbildnern auch organische Komponenten wie Tetraethylorthotitanat, Acetylaceton und 2-Propanol. Durch die Präparation des Elektrolyten kommt es zur Bildung des stabilen Titanylacetylacetonats, das als Titanprecursor dient. Während der Beschichtung bildet sich an der Kathode ein stark basisches Milieu aus, und es werden durch die Hydrolyse des Wassers Hydroxid-Ionen generiert, die mit dem Titanylacetylacetonat unter Abspaltung von Acetylaceton reagieren. Formal lassen sich diese Abläufe an der Kathode in folgenden Gleichungen zusammenfassen:



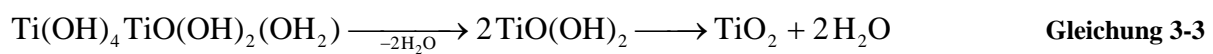
Gleichung 3-2

Die in Gleichung 3-2 angegebene Titanverbindung TiO(OH)_3^- soll nur als eine möglicherweise existente Spezies aufgeführt werden, denn aufgrund der Komplexität des Elektrolyten sowie der herrschenden Strom- und Spannungsbedingungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit andere Formen ebenso vertreten.

Aufgrund seiner Ladung wird dieses hier betrachtete Anion im elektrischen Feld zur Anode hin transportiert, wo es durch die dort gebildeten Protonen möglicherweise einer Säure-Base-

Reaktion unterworfen wird, wobei die Bildung des neutralen Zwischenkomplexes $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$ initiiert werden könnte.

Wie bei dem Prozess der ANOF kommt es auch hier zur Ausbildung eines plasmaartigen Zustandes an der Anodenoberfläche. Dieser ist durch die Existenz von Mikroblasen gekennzeichnet, in denen hohe Drücke und Temperaturen herrschen, die ihrerseits die Dehydratisierung und die Kondensation des Oxides fördern. Das Titandioxid wächst aus dem Elektrolyt auf dem Titansubstrat schrittweise auf, wobei die in einem frühen Prozessschritt erzeugte amorphe dünne Titandioxidschicht als Kondensationskeim genutzt wird, wie in Gleichung 3-3 exemplarisch für eine Titanspezies dargestellt ist.



Der Schichtaufbau erfolgt auch über die erste geschlossene kristalline Oxidschicht hinweg. Sie wird so lange fortgesetzt, bis das Abbruchkriterium des Prozesses, vorgegebene Zeit oder Energieeintrag, erreicht ist. Die Ausbildung der charakteristischen Titandioxidschicht mit filigraner und korallenähnlicher Struktur ist sehr reproduzierbar und erfolgt möglicherweise in einer Art Selbstorganisation.

Die erzeugten Schichten besitzen folgenden schematischen Aufbau:

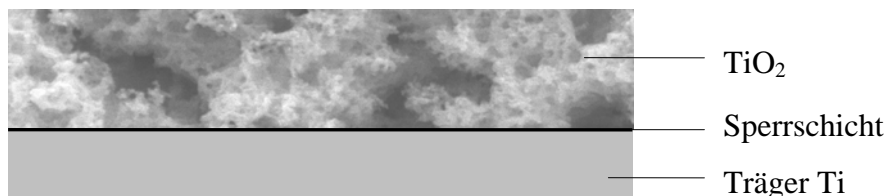


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der erzeugten TiO_2 -Schicht auf dem Titan-Träger mit der dazwischen liegenden Sperrschicht

Das SOLECTRO[®]-Verfahren unterscheidet sich grundlegend von dem der Anodischen Oxidation unter Funkenentladung, obwohl es in diesem seinen Ursprung hat^{III}. Beide nutzen hohe Spannungen und Stromstärken, um Oxidschichten zu erzeugen. Aber die für das Verfahren der ANOF charakteristische Funkenentladung kann beim SOLECTRO[®]-Prozess nicht beobachtet werden, und nach dem Ausbilden der Oxidschicht kommt es nicht zu einer signifikanten Abnahme des Stromflusses. Die mittels SOLECTRO[®]-Verfahren erzeugte Titandioxidschicht ist zudem nicht sehr haftfest und wächst auch nicht aus dem Substratmaterial heraus auf, sondern sie bildet sich aus dem Elektrolyten durch Deposition.

^{III} SOLECTRO[®] ist ein eingetragenes Warenzeichen der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Aktenzeichen: 30355991.8, Anmeldetag: 28.10.2003). Es bezeichnet oxidkeramische Schichten, die mittels eines patentierten Elektrolyten auf sperrschichtbildenden Metallen aufgebracht werden können. Der Name SOLECTRO leitet sich aus dem Mechanismus der Schichtbildung ab, den man sich als einen Sol-Gel-Prozess vorstellt, der electrochemisch vorangetrieben wird.

4 Problem- und Aufgabenstellung

Mit dem etablierten SOLECTRO[®]-Verfahren ist es möglich, auf einem Trägermaterial haftende photokatalytisch aktive Titandioxid-Schichten in extrem kurzer Zeit (wenige Minuten) zu erzeugen. Dies bedeutete für die Heterogene Photokatalyse einen enormen Fortschritt, da die Abtrennung der zuvor verwendeten Pulver als Suspension entfallen konnte. Und auch die zeitaufwendige Anfertigung von dip-coats oder spray-coates zur Fixierung von Pulvern bekam durch diesen Prozess enorme Konkurrenz, da die erzeugte Schichtdicken bei dip-coats nur wenige Mikrometer betragen. Mit Hilfe des SOLECTRO[®]-Prozesses allerdings sind die Schichtdicken in einem weiten Bereich von 15 – 100 µm variabel einstellbar. Das Verfahren ist reproduzierbar.

Die erzeugten Titandioxidschichten besitzen gute photokatalytische Eigenschaften, wie von Meyer [70], Gorges [103], Graf [72] und Zimmermann [73] sowohl in der Gasphase wie auch in der Flüssigphase unter Verwendung verschiedener Modellsubstanzen und auch Mikroorganismen gefunden werden konnte. Dennoch bieten die nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellten Proben Raum für vielversprechende Optimierungsprozesse zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität.

Daher stand es als vordergründiges Ziel, diese Verbesserung mithilfe von Dotierungen^{IV} zu erreichen. Als Dopanden sollten Lanthanoide zum Einsatz kommen. In der Literatur wird seit einigen Jahren über die Dotierung mit Elementen der Seltenen Erden berichtet, wobei unterschiedliche Resultate erzielt wurden. Oftmals wird die photokatalytische Aktivität der Titandioxid-basierten Katalysatoren durch den Zusatz von Lanthanoiden verbessert [56,59,74,75], doch es existieren auch gegenteilige Berichte [76]. In vielen Fällen ist das Ergebnis von der Wahl des Dotierungselementes abhängig [59]. Da die Veröffentlichungen von positiven Ergebnissen überwogen, und die Lanthanoide auch für die Anwendung im SOLECTRO[®]-Verfahren als viel versprechend eingestuft wurden, erfolgte die Auswahl von Cer und Gadolinium als zwei Vertreter der Seltenen Erden. Nach der Literatur [59] sollte Gadolinium eine sehr positive Auswirkung auf die photokatalytische Aktivität haben, während Cer als weniger geeignet erachtet wurde. Inwieweit sich diese Ergebnisse auch auf die SOLECTRO[®]-TiO₂-Proben übertragen ließ, galt es zu überprüfen.

^{IV} In dieser Arbeit meint der Begriff „Dotierung“ den Zusatz von Fremdelementen bzw. Fremdverbindungen in das Elektrolytbad und deren Einbindung in die Schicht.

Für eine ganzheitliche Betrachtung der Darstellung Lanthanoid-dotierter Titandioxidschichten stehen daher drei große *Themenkomplexe* im Fokus, auf die sich die folgende Arbeit konzentriert:

Entwicklung einer Methode der Herstellung mit Lanthanoiden dotierter Elektrolyte, die für das SOLECTRO[®]-Verfahren einsetzbar sind und dichte, rissfreie Schichten erzeugen. Als Vertreter der Lanthanoide werden Cer und Gadolinium ausgewählt, die als Dopanden dem Elektrolyt zugesetzt werden sollen. Die modifizierten Elektrolyte sollen hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit dem als Standard definierten undotierten Elektrolyt E01 verglichen werden.

Analytik der Schichten: Die aus dem jeweiligen Elektrolyt erzeugten TiO₂-Schichten werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften bezüglich Morphologie, Oberflächeneigenschaften, Zusammensetzung, mittlere Teilchengröße sowie weiterer für die Photokatalyse wissenswerter Parameter hin untersucht und miteinander verglichen. Weiterhin soll ermittelt werden, inwieweit sich die Dopanden aus dem Elektrolyt in der Schicht einbauen und in welcher Form.

Neben der Schichtcharakterisierung soll zeitnah die Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften erfolgen, wobei hier auf die am Institut etablierten Verfahren des Abbaus von 4-Chlorphenol und der Methanolkonversion zurückgegriffen werden soll. Diese Methoden erlauben einen direkten Vergleich mit den undotierten TiO₂-Schichten, die in früheren Arbeiten untersucht wurden, um eine Veränderung der Aktivität unmittelbar feststellen und eventuell durch Änderung der Prozessparameter darauf reagieren zu können.

Zusätzlich sollte eine weitere Screening-Methode für Photokatalysatoren entwickelt werden, die auf einer biochemischen Reaktion mittels Guajacol und Peroxidase beruht. Zur Validierung der Methode gilt es, die erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Methode der Methanolkonversion zu vergleichen.

In den folgenden drei Punkten 5, 6 und 7 der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse der Aufgabenstellung vorgestellt und erläutert werden. Dabei wird zunächst auf die verwendeten Elektrolyte eingegangen, die beim SOLECTRO[®]-Verfahren eingesetzt wurden. Daran

schließt sich die Charakterisierung der Schichten, die aus den Elektrolyten erzeugbar sind, sowie die Bestimmung ihrer photokatalytischen Eigenschaften, an.

5 Der Elektrolyt – Ausgangspunkt für die *in-situ* Dotierung von SOLECTRO®-TiO₂

5.1 Definition der als Standard eingesetzten Elektrolyte

Unter Punkt 3.2 wurde dargelegt, dass die Beschichtung von Trägermaterialien (Substraten) mit Titandioxid über die Verwendung eines geeigneten Elektrolytsystems gelingt, das einen Titanprecursor enthalten muss. Zudem wird die Schichtausbildung über das Anlegen von Strom und Spannung an das zu beschichtende Substrat gesteuert. Die zu erzeugende Titandioxidschicht wird aus dem Elektrolyt heraus auf dem Trägermaterial abgeschiedenen, was sich für die *in-situ* Dotierung als sehr vorteilhaft erweist. Wie eingehende Untersuchungen von Meyer [70] gezeigt haben, sind die Eigenschaften der erzeugten Schichten (vor allem die Schichtdicke) über Beschichtungszeit, Spannung und somit über den Energieeintrag beeinflussbar.

Als Standard für reine, undotierte TiO₂-Schichten wird der Elektrolyt E01 definiert. Die erzeugten Schichten wurden eingehend charakterisiert und werden im Folgenden als reine TiO₂-Schichten bezeichnet. Zudem wurden die mit den Elementen Cer bzw. Gadolinium dotierten Elektrolyte ECe01 und EGd03^V präpariert, die jeweils 0,0025 mol/l Dopand enthielten. Die detaillierten Zusammensetzungen sind Tabelle 5-1 zu entnehmen, und die ausführlichen Herstellungsvorschriften befinden sich im Anhang C-2.

^V Diese Nummerierung ist im Laufe der Arbeiten entstanden und wurde stets in dieser Form beibehalten, um mögliche Verwechslungen zu vermeiden.

Tabelle 5-1: Bezeichnung und Zusammensetzung der als Standard definierten Elektrolyte E01, ECe01 und EGd03

<i>Komponente</i>	<i>Konzentration [mol/l]</i>	<i>Bezeichnung der Elektrolyte</i>
Ethylendiammintetraessigsäure- Dinatriumsalz	0,1	E01
25 %ige Ammoniak-Lösung	0,007	
Ammoniumacetat	0,013	
Acetylaceton	0,5	
2-Propanol	0,65	
Tetraethylorthotitanat	0,05	
Zusätzlich bei dotierten Elektrolyten:		
• Cer(III)-acetylacetonathydrat bzw.	0,0025	ECe01
• Gadolinium(III)- acetylacetonathydrat	0,0025	EGd03

Die aus den Elektrolyten ECe01 und EGd03 erzeugten Schichten wurden für alle analytischen Untersuchungen herangezogen, soweit es nicht anders vermerkt wurde.

Für die Betrachtungen zur photokatalytischen Aktivität wurden auch Elektrolyte präpariert, die geringere Dopand-Konzentrationen enthielten (vgl. auch Punkt 7.2.1. und Anhang C-2). Deren Herstellung ist identisch mit der von ECe01 bzw. EGd03, und auch die Beschichtungsbedingungen waren die gleichen.

Bedingungen an die Verbindung, die das Dotierungselement enthält

Die Zugabe der Verbindung, mit der dotiert wird, sollte während der Präparation des Elektrolyten geschehen, damit während des Beschichtungsvorganges die Möglichkeit der Ausbildung von Mischoxidphasen gegeben ist. Es darf allerdings kein anorganisches Salz (beispielsweise $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) verwendet werden, denn diese Elektrolyte liefern später beim Beschichtungsprozess keine Schichten, wie unter Punkt 5.4.1 näher ausgeführt werden wird. Zudem muss die Verbindung in einem der organischen Lösungsmittel Acetylaceton oder 2-Propanol löslich sein, um später klare, homogene Elektrolyte zu erhalten. Weiterhin sollte sie Kristall- oder Haftwasser tragen, um die simultane Abscheidung des Dopanden mit dem TiO₂ auf dem Substrat zu unterstützen, denn Meyer [70] postulierte in ihrer Arbeit einen

schrittweisen Dehydratisierungsprozess, bis es schließlich zur Ausbildung der haftenden TiO₂-Schicht kommt.

Zur Herstellung der mit Cer bzw. Gadolinium dotierten TiO₂-Schichten wurden Cer(III)-acetylacetonathydrat, $Ce(C_2H_7O_2)_3 \cdot x H_2O$, ($M = 437,44$ g/mol bzw. Gadolinium(III)-acetylacetonathydrat, $Gd(C_2H_7O_2)_3 \cdot x H_2O$, ($M = 454,57$ g/mol) verwendet, die während der Präparation des Elektrolyten in der gewünschten Konzentration 0,025 mol/l zugegeben wurden.

Beide Verbindungen lösen sich gut bis sehr gut in Acetylaceton und liefern bei sachgerechter Präparation klare, gelbe Elektrolyte, aus denen heraus unter den nachfolgend genannten Bedingungen dichte und rissfreie Schichten erhalten wurden.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den mit Cer und Gadolinium dotierten TiO₂-Proben. Für weitere Untersuchungen wurden auch Elektrolyte mit anderen Dopanden hergestellt. Diese werden unter dem Punkt 0 gesondert behandelt.

5.2 Vorgehensweise zur Herstellung der fixierten Titandioxidschichten

Soweit nicht anders dargelegt, wurden alle in der Arbeit verwendeten dotierten und undotierten Titandioxidschichten wie in Tabelle 5-2 angegeben hergestellt. Dabei wurde als Trägermaterial Titanmetall eingesetzt, das auf die jeweilige Größe zugeschnitten wurde.

Tabelle 5-2: An der Beschichtungsanlage eingestellte Parameter, mit der die Titan-Substrate beschichtet wurden. Die Dicke der Titan-Substrate betrug 1,2 mm.

<i>Parameter</i>	<i>Bedingungen bei Substratgröße 1×1 cm²</i>	<i>Bedingungen bei Substratgröße 2×5 cm²</i>
Spannungsvorschub dU/dt	10 V/s	10 V/s
Spannung U	180 V	180 V
Stromstärke I	10 A	10 A
Tastfrequenz f	1,5 Hz	1,5 Hz
Beschichtungszeit t	180 s	200 s
Badtemperatur T _{Bad}	20 °C	20 °C
erzeugte Schichtdicke d	25 μm	25 μm

Die Bedingungen differieren in der Beschichtungszeit. Das ist dem Umstand geschuldet, dass unterschiedliche Substratgrößen verwendet wurden, die Schichtdicke aber nicht voneinander

abweichen sollte. Dieses Ziel konnte nicht vollständig erreicht werden, wie in Punkt 6.1.2 näher erläutert wird. Da der Sachverhalt jedoch erst im Verlauf der Arbeit näher ins Blickfeld rückte, wurden die angegebenen Beschichtungsbedingungen für die jeweilige Substratgröße dennoch beibehalten. Zudem erfolgte die Beschichtung des Substrates einseitig, d.h. mithilfe von Klebeband („Tesafilm“) wurde eine Seite vollständig beklebt. Nach der Beschichtung und noch vor dem Glühen wurde das Klebeband wieder vom Substrat entfernt.

Die Analysen der Schichten, die aus den Standard-Elektrolyten E01, ECe01 und EGd03 erhalten wurden, erfolgten mittels Rasterelektronenmikroskop, Röntgendiffraktometrie und induktiv gekoppeltem Plasma mit anschließender Massenspektroskopie (ICP-MS). Für die Beschichtung wurden Substrate mit den Abmessungen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ verwendet, wobei der gesamte Träger beschichtet wurde (erhaltene Katalysatorfläche 2 cm^2). Die photokatalytischen Untersuchungen mittels Methanolkonversion erfolgten ebenfalls unter Verwendung dieser Substrate. Der lichtinduzierte Abbau von 4-Chlorphenol wurde an den $2 \times 5 \text{ cm}^2$ messenden beschichteten Titanträgern durchgeführt, wie unter dem Punkt 7.2.1 erläutert wird.

Nach der Beschichtung trockneten die Proben zunächst für 24 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft, ehe sie unter definierten Bedingungen im Muffelofen geblüht wurden.

5.3 Thermische Behandlung nach der Beschichtung

Verschiedene Temperaturen, denen die Proben ausgesetzt wurden, sollten Aufschluss darüber geben, in welchem Maße sich die Proben durch das Temperaturregime verändern. Es standen vor allem das Anatas-zu-Rutil-Verhältnis sowie die Ausbildung von Phasen, in denen die Dopanden enthalten sind, im Vordergrund der Betrachtung. Daneben erfolgten die Untersuchung der Teilchengröße, der BET-Oberfläche sowie des Porenvolumens und der Monoschichtkapazität. Weiterhin lag ein Fokus auf der Bestimmung der hydrophoben Eigenschaften der Schichten, die möglicherweise durch die thermische Behandlung induziert werden.

Deshalb wurden die Proben definierten Temperaturbedingungen unterworfen, sie sind der folgenden Tabelle 5-3 zu entnehmen.

Tabelle 5-3: Verwendete Glühtemperaturen zur thermischen Behandlung der Proben

<i>Parameter</i>	<i>100 °C</i>	<i>400 °C</i>	<i>550 °C</i>	<i>750 °C</i>	<i>950 °C</i>
Aufheizzeit t_{heiz}	-	0,5 h	3 h	3 h	3 h
Haltezeit der Soll- Temperatur t_{halt}	3 h	1 h	3 h	3 h	3 h
Abkühlzeit $t_{\text{kühl}}$ im Ofen	-	-	-	über Nacht	über Nacht

Die erhaltenen TiO₂-Proben besitzen nach der thermischen Behandlung eine weiße Farbe, wenn sie undotiert bzw. mit Gadolinium dotiert vorliegen. Der mit Cer versetzte Elektrolyt erzeugt gelbe Schichten. Vor der thermischen Behandlung besitzen alle Proben eine grau-bräunliche Färbung, die vermutlich auf die Einlagerung von Kohlenstoff während des Abscheidungsprozesses zurückzuführen ist. Dies ist auch Abbildung 2-1 zu entnehmen.

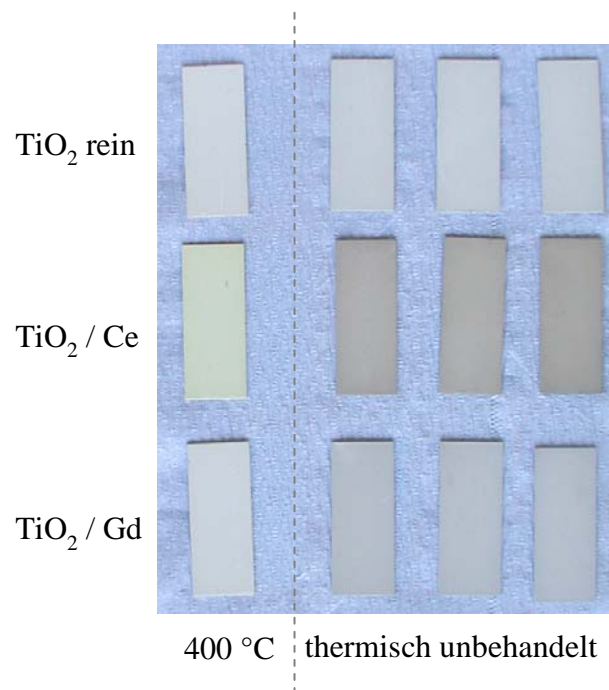


Abbildung 5-1: Gegenüberstellung thermisch behandelter und unbehandelter TiO₂-Schichten. Die unbehandelten Schichten besitzen eine braun-graue Farbe, die vermutlich durch Einlagerungen von Kohlenstoff während des Beschichtungsprozesses hervorgerufen wird.

5.4 Charakterisierung der eingesetzten Elektrolyte

5.4.1 Bestimmung ausgewählter Kennwerte – Grundlagen für die Schichtausbildung

Die Untersuchung der verwendeten Elektrolyte zielt auf die Bestimmung von charakteristischen Größen wie unter anderem Leitfähigkeit und pH-Wert. Es wird angenommen, dass sich diese Parameter auf die Schichtbildung auswirken können. Die erhaltenen Ergebnisse diesbezüglicher Messungen sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Eigenschaften der verwendeten Elektrolyte

<i>Kennwert</i>	<i>E01</i>	<i>ECe01</i>	<i>EGd03</i>
Aussehen	gelb, klar	gelb, klar	gelb, klar
pH-Wert	6,7	6,3	6,9
Leitfähigkeit λ [mS/cm]	11,9	12,4	11,6
Kinematische Viskosität ν [mm ² /cm]	1,335	1,335	1,335
Dichte ρ [g/cm ³]	1,017	1,017	1,017
Elemente und deren Konzentrationen [mol/l]	c(Na) = 0,1 c(Ti) = 0,05	c(Na) = 0,1 c(Ti) = 0,05 c(Ce) = 0,0025	c(Na) = 0,1 c(Ti) = 0,05 c(Gd) = 0,0025

Die Bestimmung dieser Kenngrößen dient nicht nur zum Vergleich mit dem Elektrolyt E01, den auch schon Meyer [70] mit fast identischen Werten charakterisieren konnte, sondern soll auch einen Überblick über die Größenordnung der Messwerte geben. Durch intensive Beobachtung sowie Messungen konnte festgestellt werden, dass Elektrolyte nur dann zufrieden stellende TiO₂-Schichten erzeugen, wenn deren Leitfähigkeit λ in einem Bereich von 10 – 15 mS/cm liegt (vgl. auch Anhang A-3, Tabelle 0-1). Werte $\lambda < 10$ mS/cm erzeugen keine TiO₂-Schicht, es kommt lediglich zur Ausbildung der Sperrschicht. Liegen die Werte für die Leitfähigkeit über 15 mS/cm, so wird nach der Theorie (siehe Punkt 3.1) das Gebiet der Funkenentladung verlassen und das Gebiet der Bogenentladung erreicht. Das heißt konkret, dass es zu einem zu hohen Stromfluss ($I_{\text{gemessen}} > 0,5$ A) kommt, der die Abscheidung von TiO₂ inhibiert. Dieser Sachverhalt tritt beispielsweise ein, wenn statt des Cer(III)-acetylacetonhydrats das Cer(III)-nitrat-hexahydrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in gleicher Konzentration verwendet wird. Der hohe Gehalt freier Ionen im Elektrolyt bewirkt eine signifikante Zunahme der Leitfähigkeit und resultiert in einer unzureichenden

Schichtausbildung. Dies äußert sich darin, dass lediglich „Inseln“ aus TiO₂ ausgebildet werden und die Schicht nicht geschlossen ist. Demzufolge kann die Wahl einer Verbindung, die den Dopanden enthält, signifikante Auswirkungen auf die Schichtbildung haben.

Die Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Wenn in dem Elektrolyt die Grundzusammensetzung des Standardelektrolyt E01 vorliegt, sollte stets eine den potenziellen Dopanden beinhaltete Verbindung bevorzugt werden, die keine zusätzlichen Ladungsträger mit in das Elektrolytgemisch einbringt. Somit kann die Leitfähigkeit des Elektrolyten und auch die Schichtausbildung am besten kontrolliert werden. Das gelang in dieser Arbeit durch die Verwendung der jeweiligen hydratisierten Acetylacetonate von Cer und Gadolinium. Zudem besitzen die dargestellten dotierten Elektrolyte eine Langzeitstabilität, wie sie auch bei E01 zu finden ist. Ihnen ist es zueigen, dass sie Wochen und Monate nach der Präparation klar und ohne Niederschlag vorliegen und ohne Einbußen bei der Schichtqualität zur Beschichtung herangezogen werden können.

Die aus den entsprechenden Standardelektrolyten erzeugten Schichten werden im folgenden Kapitel anhand verschiedener Analysentechniken charakterisiert und gegenüberstellend diskutiert. Die erzielten Ergebnisse bilden die Grundlage für die Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität, die in einem weiteren Kapitel behandelt werden.

6 Mit Lanthanoiden dotierte SOLECTRO®-TiO₂-Schichten – Ausgewählte Methoden der Charakterisierung

6.1 Morphologie und Schichteigenschaften

Das Erscheinungsbild der Proben sowie deren Schichteigenschaften sind von großer Bedeutung, da sie die angestrebte Verbesserung der Photokatalyseaktivität maßgeblich beeinflussen können. Ein Ziel dieser Arbeit war es, die mit dem SOLECTRO®-Verfahren erzeugten TiO₂-Schichten in ihrer charakteristischen Morphologie nicht zu verändern. Daneben wurde hingegen angestrebt, das Anatas-zu-Rutil-Verhältnis zu verschieben, die mittlere Teilchengröße sowie die BET-Oberfläche zu verändern und auch die Bandlücke des TiO₂ zu verkleinern. Zunächst soll jedoch auf die Oberflächenmorphologie bei der Dotierung eingegangen werden.

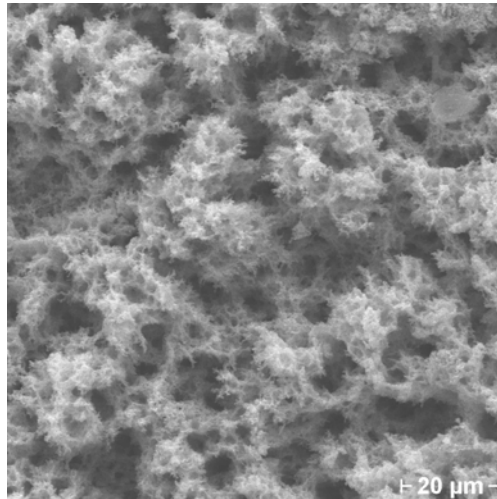
6.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops ist es möglich, Abbildungen einer Oberfläche aufzunehmen, wie sie auch von den Augen wahrgenommen wird. Die Oberfläche wird durch einen Elektronenstrahl, der einen Durchmesser von etwa 3 nm besitzt, Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgerastert, wodurch ein Bild dieser Oberfläche mit einer bedeutenden Tiefenschärfe entsteht. Wie beim Lichtmikroskop auch sind damit Vergrößerungen möglich, allerdings vermag das Lichtmikroskop maximal eine 2000-fache Vergrößerung zu realisieren, bedingt durch die physikalischen Gegebenheiten. Das REM kann eine bis zu 500 000-fache Vergrößerungen verwirklichen [77].

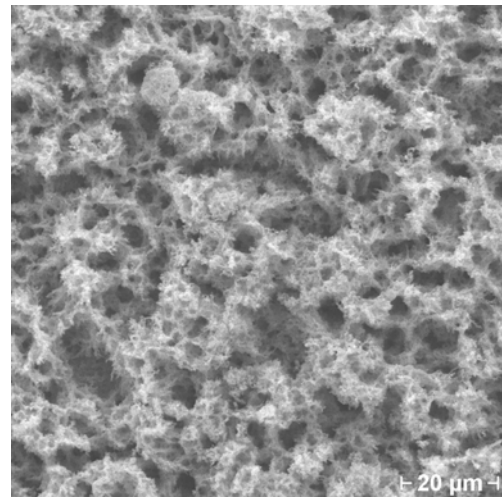
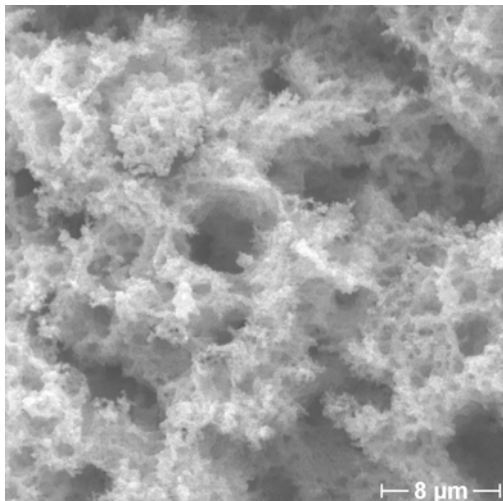
Die Oberfläche der dotierten und undotierten TiO₂-Schichten wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Abbildung erfolgte sowohl mit sekundären (SE-Kontrast) als auch mit rückgestreuten Elektronen (back scattered electrons, BSE-Kontrast), bei einer Anregungsspannung von 20 kV.

Mit den rückgestreuten Elektronen kann ein Kontrast auf Grund von Ordnungszahlunterschieden erzeugt werden. Er wurde gewählt, um evtl. auftretende unterschiedliche Phasen, kleine Ausscheidungen oder Ablagerungen sichtbar zu machen. Chemische Zusammensetzungen wurden mit energiedispersiver Analyse im REM bestimmt. Die reinen TiO₂-Schichten, die nach dem SOLECTRO®-Verfahren erzeugt werden, besitzen

eine filigrane korallenähnliche Struktur. Wie auf den REM-Aufnahmen in der Abbildung 6-1 zu sehen, wirkt sich die Zugabe von Dopanden in einem Konzentrationsbereich von 4 ma.-% in der Schicht nicht signifikant auf die charakteristische Oberflächenmorphologie der TiO₂-Schichten aus.



a) SOLECTRO®-TiO₂-Schicht (undotiert)



b) SOLECTRO®-TiO₂-Schicht (Cer-dotiert)

Abbildung 6-1: Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen, die die Oberflächenmorphologie von undotiertem Solectro®-TiO₂ und mit Cer dotiertem TiO₂ (aus ECe01) zeigen

Weitere REM-Aufnahmen belegen (vgl. Anhang B, Abbildung 0-20 bis Abbildung 0-22), dass auch eine Variation der Dopand-Konzentration in dem Elektrolyt keinen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie hat, wenn die Schichten stets unter den gleichen Bedingungen hergestellt werden. Signifikante Auswirkungen auf die filigrane Korallenstruktur hat die angelegte Spannung während der Beschichtung (vgl. Anhang B). Wird diese zu groß ($U > 180$ V), so geht die filigrane Morphologie augenscheinlich in eine kompakte Struktur

über. Deshalb wurde bei allen nachfolgenden Beschichtungen eine Dicke der SOLECTRO®-TiO₂-Schichten von 25 – 30 µm angestrebt, die gleichzeitig eine filigrane Schichtmorphologie besitzen. Allerdings erwies sich dies als schwierig, wie im Folgenden näher erläutert werden soll.

6.1.2 Schichtdicke und Masse der Schichten

Für diese Untersuchungen wurden Titansubstrate mit den Abmessungen 2 × 5 cm² unter Verwendung der Standardelektrolyte E01, ECe01 und EGd03 mit TiO₂ beschichtet. Die Schichtdicken wurden magnetinduktiv unter Verwendung des Messgerätes SURFIX (PHYNIX GmbH & Co.KG) stets in der Mitte der beschichteten Substrate bestimmt, wobei die Messungen zehnmal wiederholt wurden, um die Standardabweichung der Messwerte zu ermitteln, die 1,37 % betrug. Anschließend erfolgten die mechanische Entfernung der TiO₂-Schicht von Trägermaterial und die Ermittlung der Massen des abgeschiedenen TiO₂. Die Standardabweichung der einzelnen gewogenen Massen wurde mit 5 % bestimmt.

Die gemittelten Werte für die Messungen der Schichtdicken und Massen der Proben sind in Abbildung 6-2 dargestellt.

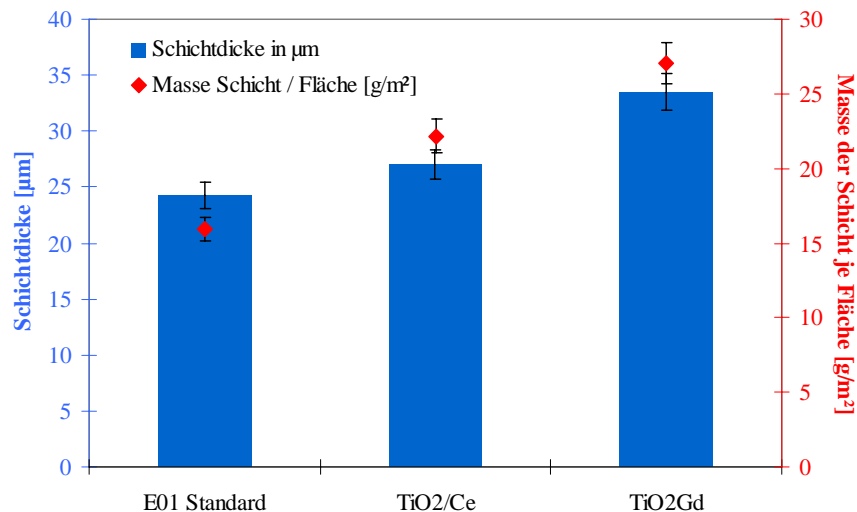


Abbildung 6-2: Gegenüberstellung der Schichtdicke sowie der Masse je Fläche für die jeweiligen Proben

Es ist ersichtlich, dass sich der als Standard definierte Elektrolyt E01 durch die Zugabe einer geeigneten Cer- bzw. Gadoliniumverbindung (im Konzentrationsbereich von 0,0025 mol/l) verändert. Dies führt dazu, dass sich unter denselben Beschichtungsbedingungen eine dickere Titandioxidschicht ausbildet. Die besitzt auch je beschichtete Fläche eine kleinere innere Oberfläche und eine größere Masse. Die Gründe, die zu diesem Phänomen führen, sind bislang unbekannt. Die Eigenschaften der verwendeten Elektrolyte wie Leitfähigkeit, kinematische Viskosität, Dichte und pH-Wert haben keinen Einfluss auf die Schichtbildung. Diese wurden untersucht, und sowohl der undotierte wie auch die mit Cer und Gadoliniumverbindungen versetzten Elektrolyte ergaben die gleichen Werte für die genannten Kenngrößen (siehe Punkt 5.4.1). Demzufolge ist es möglich, dass die beiden Lanthanoide Cer und Gadolinium die Schichtabscheidung von TiO₂ bei der plasma-elektrochemischen Beschichtung fördern. Unter Umständen kann dies darauf zurückgeführt werden, dass das während der Elektrolytpräparation zugegebene Cer(III)-acetylacetonat-hydrat bzw. Gadolinium(III)-acetylacetonat-hydrat durch Hydrolyse in besonders vorteilhafte Transportformen umgewandelt wird. Einer ausführlichen Erörterung dieser These wird unter Punkt 6.3.2 nachgegangen.

6.1.3 Dopand-Konzentrationen in der Schicht

a) Einfluss der Elektrolytkonzentration

Für diese Untersuchungen wurden Elektrolyte präpariert, die sich lediglich in dem Dopandgehalt des Elektrolyten unterschieden, ansonsten aber dieselbe Zusammensetzung wie der Elektrolyt E01 aufwiesen. Die Beschichtung der Proben (1 × 1 cm²) erfolgte unter den Bedingungen, wie sie in Tabelle 5-2 für diese Substratgröße angegeben sind. Anschließend trockneten die Proben für 24 h bei Raumtemperatur an der Luft, ehe sie mechanisch vom Trägermaterial entfernt und aufgeschlossen wurden (die Versuchsdurchführung des Aufschlusses ist Anhang C-2 zu entnehmen). Die klare Lösung aus dem Aufschluss wurde auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und mittels ICP-MS analysiert

Wie aus der Abbildung 6-3 hervorgeht, ist die Zunahme der Konzentration an Dopand im Elektrolyt mit einer linearen Zunahme der Dopand-Konzentration in der Schicht verbunden.

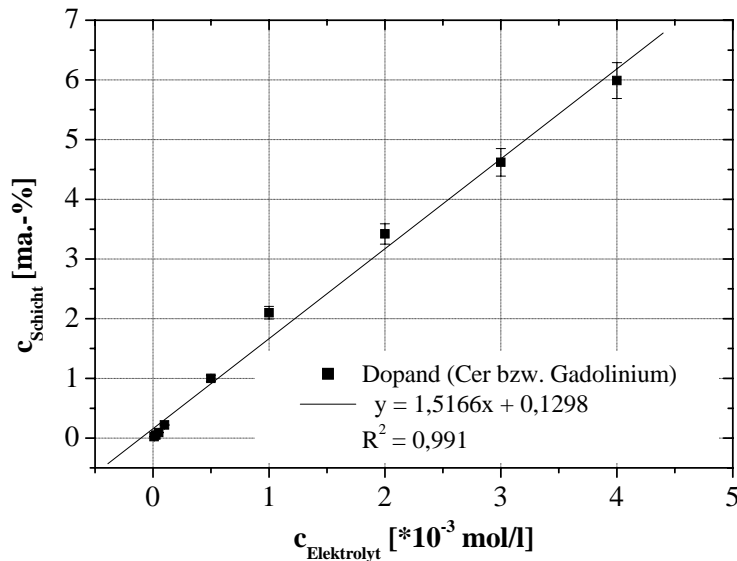


Abbildung 6-3: Darstellung des funktionellen Zusammenhangs der Dopand-Konzentration (hier am Beispiel für Cer) im Elektrolyt (x-Achse) zur Dopand-Konzentration in der Schicht (y-Achse). Diese Ergebnisse sind auf Gadolinium übertragbar.

Es ist erkennbar, dass durch die Zugabe von $2,5 \times 10^{-3}$ mol/l Dopand in das Elektrolytbad etwa 4 ma.-% Dopand in der Schicht abgeschieden werden. Diese Resultate werden sowohl für die mit Cer als auch für die mit Gadolinium dotierten Schichten erzielt, wie auch der Tabelle 0-6 im Anhang A-3 zu entnehmen ist.

Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass dem Einbau der Dopanden der gleiche Mechanismus zugrunde liegen könnte, wie er für die reinen TiO₂-Schichten postuliert wurde. Demzufolge sollte auch hier die Deposition von Elektrolytbestandteilen (hauptsächlich hydratisierte Titan-Spezies) auf dem Titan-Substrat mit anschließender Dehydratisierung zur Schichtausbildung von TiO₂ führen. Es wird vermutet, dass im selben Prozessschritt simultan die Deposition der im Elektrolyt enthaltenen Dopand-Spezies erfolgt, die sich ebenfalls durch Dehydratisierung in der Schicht ausbilden. Auf den detaillierten Ablauf dieses Prozesses wird unter dem Punkt 6.3.2 genauer eingegangen.

b) Einfluss der Beschichtungsparameter

Über eingestellte Spannung und die Beschichtungszeit kann vor allem die Dicke der zu erzeugenden TiO₂-Schicht gesteuert werden [70]. Weiterhin könnte auch der eingestellte Spannungsvorschub dU/dt einen Einfluss auf den Dopand-Gehalt in den Schichten haben. Deshalb wurden mit Cer und Gadolinium dotierte TiO₂-Schichten präpariert, wobei die Elektrolyte ECe01 und EGd03 zum Einsatz kamen, die jeweils 0,0025 mol/l der Dopandverbindung enthielten. Es wurden Titansubstrate (1×1 cm²) unter den in Tabelle 5-2

angegebenen Bedingungen beschichtet, nur der jeweilige Spannungsvorschub dU/dt wurden variiert. Anschließend erfolgte das Glühen der Proben für 1 h bei 400 °C.

Die Analyse ergab keine Abhängigkeit der Dopandkonzentration in der Schicht von dem voreingestellten Spannungsvorschub. Die erhaltenen Ergebnisse fasst Tabelle 0-3 im Anhang A-3 zusammen.

In einer letzten Untersuchung wurde unter Variation der Spannungen aus dem Elektrolyt ECe01 heraus Schichten auf $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Titan-Substraten abgeschieden und deren Zusammensetzung untersucht. Die Beschichtungszeit betrug 120 s, und die jeweiligen Spannungen wurden mit 150 V, 160 V, 180V und 200 V festgelegt. Wie die REM-Aufnahmen (Abbildung 0-23 bis Abbildung 0-25) sowie die Tabelle 0-17 im Anhang B belegen, existiert offensichtlich kein signifikanter Zusammenhang zwischen Dopandgehalt in der Schicht und vorgegebener Spannung.

Demzufolge ist die Konzentration an Cer und Gadolinium in der Schicht nur von der Konzentration im Elektrolyt abhängig. Für andere Dopanden und möglicherweise auch andere dem Elektrolyten zugesetzte Dopandverbindungen von Cer und Gadolinium muss dieser Zusammenhang separat überprüft werden. Daher gilt dies vorläufig nur, wenn die wasserhaltigen Acetylacetonate dieser Lanthanoide eingesetzt werden.

6.1.4 Bestimmung von Oberflächeneigenschaften

In den theoretischen Vorbetrachtungen (Punkt 2.2.2) wurde bereits kurz darauf eingegangen, dass die Adsorption eines oder mehrerer Reaktanten an dem Katalysator ein wichtiger Schritt für das Ablaufen der Photokatalyse ist. Oftmals stellt dieser auch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Daher spielt auch die Größe der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Diese kann durch die durch Brunauer, Emmett und Teller vorgeschlagene *BET*-Adsorptions-Isotherme charakterisiert werden, da sie die Polyadsorption von Gasen auf Feststoffoberflächen beschreibt. Sie stellt die gebräuchlichste Methode dar, um die spezifische Oberfläche von Feststoffen und Katalysatoren zu charakterisieren. Weiterhin ist auch der Ladungsnulldpunkt eine wichtige Kenngröße, die zur Einschätzung der Oberflächeneigenschaften benötigt wird. Sie soll mithilfe der Massentitration beurteilt werden, dessen Vorgehen im Anschluss an die Bestimmung der *BET*-Oberfläche erläutert wird.

BET, Porenvolumen, Monoschichtkapazität

Bei dieser Methode wird die Bestimmung einer adsorbierten Gasmenge zugrunde gelegt, die für die vollständige Ausbildung einer Monolage auf der Katalysatoroberfläche und im Innenraum der Poren benötigt wird. Die Bestimmung der Gasmenge erfolgt entweder über die Messung des Gewichtsunterschiedes oder über das Gasvolumen vor und nach der Adsorption. Die Auswertung wird über die Sorptionsisothermen vorgenommen.

Für diese Untersuchungen wurden aus jedem Elektrolyt 12 Titansubstrate ($2 \times 5 \times 0,12 \text{ cm}^3$) nach der Standardvorschrift aus Tabelle 5-2 mit dem entsprechenden TiO₂ beschichtet. Nach dem Trocknen an der Luft wurde dieses mechanisch vom Substrat entfernt. Auf diese Weise erhielt man etwa 0,3 – 0,35 g des Katalysators. Der Katalysator wurde in die Probenbürette des Sorptionsautomaten Autosorb-1 der Fa. Quantachrome überführt und 2 Stunden bei 130 °C ausgeheizt. Der Masseverlust betrug hierbei 5 % (TiO₂ rein) bzw. 3,8 % bei den mit jeweils 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten Proben. Anschließend wurde unter Verwendung von Stickstoff die Adsorption bestimmt. Folgende in Abbildung 6-4 dargestellten Sorptionsisothermen wurden erhalten:

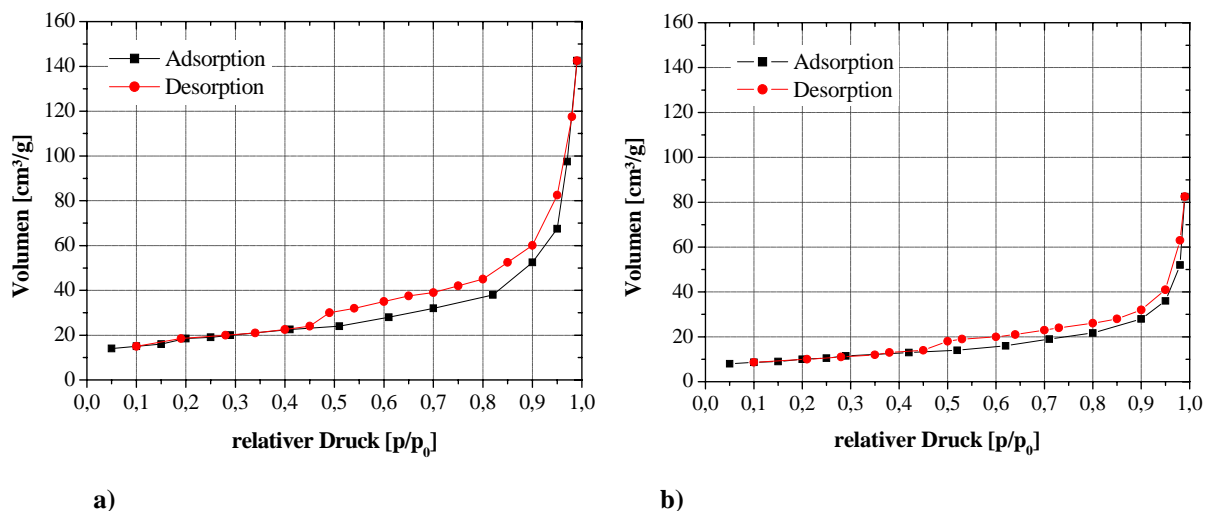


Abbildung 6-4: Gegenüberstellung der Adsorptions- und Desorptions-Isothermen von undotiertem SOLECTRO®-TiO₂ (a) und mit 4 ma.-% Gadolinium dotiertem SOLECTRO®-TiO₂ (b):

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen stellen den für mesoporöse Stoffe charakteristischen Verlauf einer Hysterese dar, die durch Kapillarkondensation hervorgerufen wird. Sind die Poren sehr klein, so kondensiert das Adsorbat. Als Konsequenz bedeutet das, dass noch mehr Adsorbat-Moleküle aufgenommen werden können, so dass bei dem Desorptionsprozess eine Adsorbatschicht auf der Oberfläche verbleibt. Daraus resultiert der

Verlauf der Hysterese von Adsorptions- und Desorptionsisotherme. Zudem ist die Sorptionskapazität bei höheren Relativdrücken begrenzt.

Für die Auswertung nach BET gilt, dass eine mehrlagige Adsorptionsschicht aus den Gasmolekülen aufgebaut wird. Die Partikel sind kugelförmig und besitzen die Koordinationszahl 12. Daneben nimmt man die Ausbildung von Adsorptionszentren an. Betrachtet man die Adsorptionsisotherme, so ergibt sich in dem Bereich des relativen Druckes $p/p_0 = 0,05$ bis $p/p_0 = 0,4$ eine Gerade. Zieht man die in Gleichung 6-1 angegebene BET-Gleichung mit ein, so lassen sich mit ihrer Hilfe aus dem Bereich der Gerade die Monoschichtkapazität n_m und die BET-Konstante C berechnen.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Der Sorptionsautomat Autosorb-1 übernahm die Auswertung und gab die BET-Oberfläche für die jeweilige Probe aus. Mit ihrer Hilfe ist über die Gleichung der Gesamtoberfläche s_t die Monoschichtkapazität n_m des Katalysators ermittelbar.

$$s_t = \frac{n_m \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{M_{N_2}} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

$$s = \frac{s_t}{m} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

Hierbei bedeutet N_A die Avogadro-Konstante mit $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, A_{N_2} ist der Platzbedarf für ein N_2 -Molekül, der laut IUPAC-Empfehlung $16,2 \text{ \AA}$ beträgt, M_{N_2} ist die molare Masse des Stickstoffmoleküls mit $28,0134 \text{ g/mol}$ und s die spezifische Oberfläche (nach BET) des zu untersuchenden Stoffes. Durch Einsetzen von Gleichung 6-3 in Gleichung 6-2 und anschließendem Umstellen nach n_m gelingt die Ermittlung der Monoschichtkapazität. Der ermittelte Zahlenwert gibt die Masse der adsorbierten Stickstoffmoleküle an. Wird dieser Wert auf die eingewogene Masse an Probe bezogen, so erhält man die Masse adsorbierter Stickstoffmoleküle pro Masse Katalysator.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Die Bestimmung der Porengröße sowie des spezifischen Porenvolumens geschah nach der Methode von Barret-Hoyner-Halenda (BJH) [78].

Tabelle 6-1: Oberflächeneigenschaften der unterschiedlichen TiO₂-Schichten. Diese Proben wurden keiner thermischen Behandlung unterzogen.

<i>Probe</i>	<i>BET-Oberfläche</i> [m ² /g]	<i>BJH-Porengröße</i> [Å]	<i>Spezifisches Porenvolumen</i> [cm ³ /g]	<i>Monoschichtkapazität</i> [mg _{N₂} /g _{Probe}]
TiO ₂ rein	55	38	0,16	15,9
TiO ₂ / 4 wt.-% Ce	43	38	0,14	12,4
TiO ₂ / 4 wt.-% Gd	35	38	0,12	10,1

Legt man die reine TiO₂-Schicht mit einer BET-Oberfläche von 55 m²/g zugrunde, so erreicht man durch die Dotierung eine signifikante Verringerung der spezifischen Oberfläche auf 43 m²/g bei der Cer-dotierten Schicht und auf 35 m²/g bei der Gadolinium-dotierten Schicht. Wie die Analyse zeigt, sind in den Schichten aller 3 Proben Mesoporen vorhanden. Deren Porenvolumen nimmt allerdings durch die Zugabe der Dopanden ebenfalls ab. Es wird angenommen, dass eine Verringerung der spezifischen Oberfläche mit einer Verringerung der photokatalytischen Aktivität einhergeht. Dies soll später bei den Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität mit berücksichtigt und diskutiert werden.

Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Dopandkonzentration

Weiterführende Arbeiten sollten belegen, ob die BET-Oberfläche der SOLECTRO®-TiO₂-Schichten eventuell von der Dopandkonzentration abhängig ist. Hierzu wurden mit Cer bzw. Gadolinium in der entsprechenden Konzentration dotierte Elektrolyte hergestellt. Aus diesen heraus erfolgte die Beschichtung der Titansubstrate (2 × 5 cm², Bedingungen Tabelle 5-2). Auch hier wurde das Pulver der Proben für die Bestimmung der BET-Oberfläche verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-5 dargestellt.

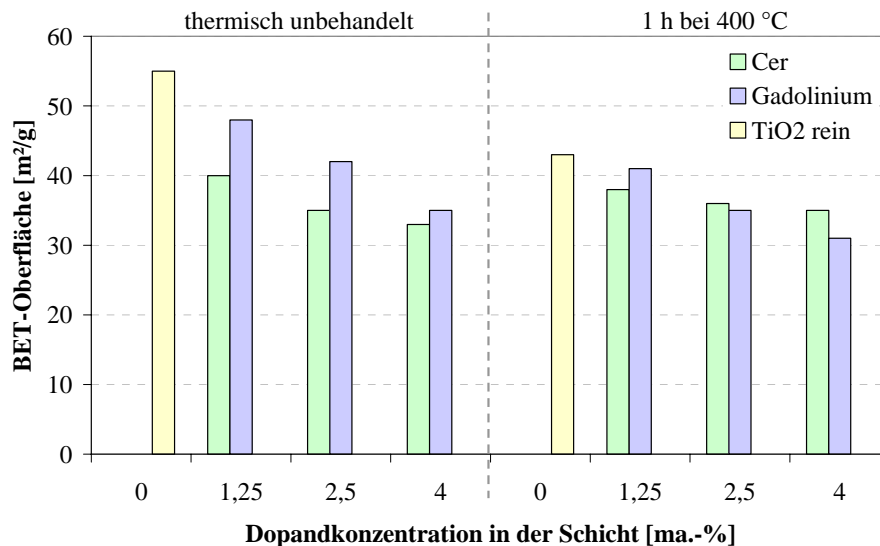


Abbildung 6-5: Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Dopandkonzentration bei unterschiedlichen Glühtemperaturen

Es ist ersichtlich, dass durch die Dotierung mit Cer bzw. Gadolinium eine Verringerung der BET-Oberfläche eintritt. Das Ausmaß dieser Verringerung tritt umso stärker zutage, je mehr Dopand in der Schicht vorliegt. Weiterhin ist die BET-Oberfläche von der Glühtemperatur abhängig. Je höher eine Probe thermisch behandelt wird, umso geringer wird ihre BET-Oberfläche. Dies konnte zumindest für thermisch unbehandelte sowie für die bei 400 °C geglühten Proben gefunden werden und erscheint im Hinblick auf das „Zusammensintern“ von kleineren zu größeren Partikeln nachvollziehbar.

Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Zhou et al. [79]. In dieser Gruppe wurde dotiertes TiO₂ über die Sol-Gel-Methode dargestellt, doch auch sie fanden die gleiche Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Dopandkonzentration. Dagegen stehen die Resultate von Pavasupree et al. [55], die durch die Dotierung von TiO₂ mit Cer über die Sol-Gel-Route zunächst eine Zunahme der BET-Oberfläche verzeichnen konnten, ehe diese wieder absank und bei einem Cer-Gehalt > 25 mol.-% konstant blieb ($S_{\text{BET}} \approx 75 \text{ m}^2/\text{g}$).

Es ist bemerkenswert, dass die Größe der BET-Oberfläche durch die Konzentration an Dopand beeinflusst werden kann, wobei die gewählte Darstellungsmethode keinen signifikanten Einfluss zu haben scheint. Es kristallisiert sich vielmehr heraus, dass hierbei die gebildeten Dopandverbindungen sowie auch das Anatas-zu-Rutil-Verhältnis einen Einfluss haben könnten. Deshalb sollten weiterführend die Umwandlungsprozesse untersucht werden, denen die TiO₂-Proben ausgesetzt sind. Dem wird im nächsten Punkt nachgegangen. Zuvor jedoch soll auf die Bestimmung des Ladungsnullpunktes der einzelnen Schichten eingegangen werden.

Ermittlung des Ladungsnullpunktes durch Massentitration

Diese Methode wurde zunächst für reine Oxide entwickelt, doch sie ist auch auf die Ermittlung der Säure-Base-Eigenschaften von Halbleitern anwendbar [80]. Sie basiert darauf, dass bei der wässrigen Suspension des Oxids in einem definierten Volumen dessen pH-Wert von der Oxidmenge abhängig ist. Wird der Massenanteil des Oxids bei gleichzeitig konstantem Volumen erhöht, so sinkt der pH-Wert, da eine positive Oberfläche OH-Ionen adsorbiert bzw. Protonen desorbiert. Sobald eine konstante Verteilung der Protonen in der Lösung erreicht ist, nähert sich das Oberflächenpotenzial Null an, so dass es zur Einstellung eines stationären pH-Wertes kommt (point of zero charge = pzc). Somit kann über die Messung des pH-Wertes der Lösung indirekt auf die Hydroxid-Ionen-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche geschlossen werden. Dies stellt eine elegante Methode dar, um die Tendenz eines Photokatalysators, organische Moleküle zu oxidieren, abschätzen zu können.

Zur Durchführung wurden verschiedene Massen der jeweiligen Titandioxidproben eingewogen und mit 10 ml deionisiertem Wasser versetzt. Die verschlossenen Gläschen wurden dann über 24 Stunden mittels Schüttelgerät suspendiert, um die Einstellung des Gleichgewichtes zu gewährleisten. Anschließend erfolgte die Messung des pH-Wertes in dieser Suspension (die Messwerte sind dem Anhang A-3, Tabelle 0-10 zu entnehmen). Graphisch dargestellt sind die Ergebnisse in folgender Abbildung 6-6.

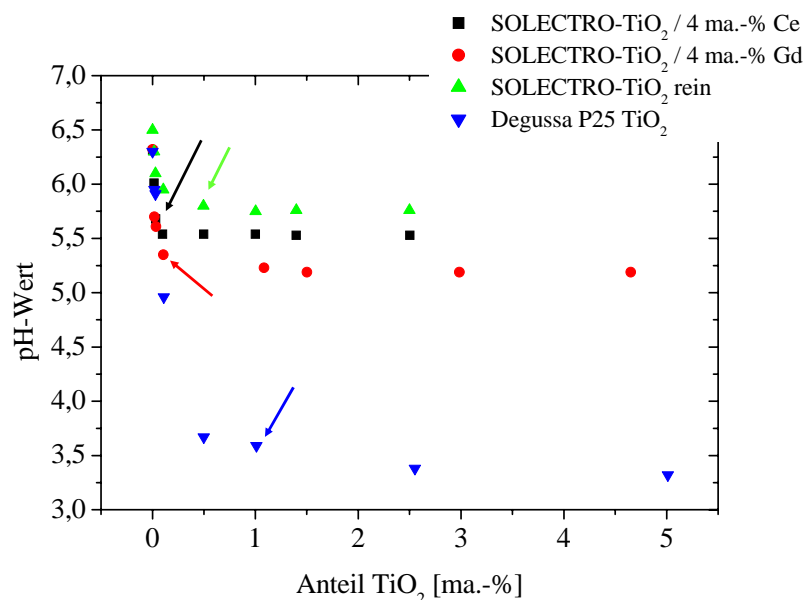


Abbildung 6-6: Ergebnisse der Bestimmung des Ladungsnullpunktes von verschiedenen Titandioxidproben

Daraus konnten die pH-Werte ermittelt werden, bei denen das Oberflächenpotenzial gegen Null konvergiert. Sie sind nachfolgend tabellarisch aufgelistet.

Tabelle 6-2: Ermittelte stationäre pH-Werte

<i>Probenbezeichnung</i>	<i>pH_{pzc}</i>
SOLECTRO®-TiO ₂ / 4 ma.-% Ce	5,68
SOLECTRO®-TiO ₂ / 4 ma.-% Gd	5,35
SOLECTRO®-TiO ₂ rein	5,8
Degussa P25 TiO ₂	3,67

Wie bei einer vergleichenden Betrachtung der Werte deutlich wird, unterscheiden sich die pH-Werte des Ladungsnullpunktes der nach dem SOLECTRO®-Verfahren erzeugten Schichten deutlich von der Referenzsubstanz P25. Auch bei den unterschiedlich dotierten SOLECTRO®-TiO₂-Proben ergeben sich Unterschiede. So konnte durch die Dotierung mit Gadolinium erreicht werden, dass der Ladungsnullpunkt hin zu niedrigeren pH-Werten verschoben wird. Und dies bedeutet im Umkehrschluss, dass sich mehr OH-Gruppen auf der Titandioxidoberfläche der Gadolinium-dotierten Probe adsorbiert haben als es bei den undotierten Proben der Fall ist. Auch bei dem mit Cer dotierten TiO₂ ist dieses Verhalten zu beobachten. Es tritt hier allerdings nicht so stark hervor. Für P25 hingegen wird der Ladungsnullpunkt bei einem vergleichsweise niedrigen pH-Wert gefunden. Auf dessen Oberfläche müssen daher noch mehr OH-Gruppen adsorbiert sein, als es bei den SOLECTRO®-Proben der Fall ist. Für die Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität der SOLECTRO®-TiO₂-Schichten kann dieses Ergebnis bedeuten, dass die Proben die beste Aktivität besitzen, deren Ladungsnullpunkt bei niedrigen pH-Werten zu finden ist. Die hier aufgestellte These soll bei den entsprechenden Untersuchungen überprüft werden.

6.1.5 Thermogravimetrieanalyse TGA und

Differenz-Thermogravimetrieanalyse DTA

Mit Hilfe einfacher thermischer Verfahren lässt sich die Frage klären, inwieweit die erzeugte TiO₂-Schicht Umwandlungsprozessen unterliegt. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil sowie der Ausbildung von Fremdphasen während der thermischen Behandlung der Proben bei bis zu 950 °C. Als Fremdphasen kommen beispielsweise eigenständige Oxide der Dopanden oder aber auch Mischoxide des Dopanden und Titan in Betracht. Weiterhin können Verunreinigungen erkannt sowie deren Zersetzung bei einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden, um eventuelle Reinigungsprozesse zu optimieren.

Die Methoden der Wahl stellen sowohl die Thermogravimetrieanalyse (TGA) wie auch die Differenz-Thermogravimetrieanalyse (DTA) dar, wobei sich beide Methoden ergänzen und deshalb oft im Vergleich angewendet werden. Die TGA misst während einer langsamen Aufheizperiode der Probe deren Masse. Dagegen erfasst die DTA Temperaturunterschiede, die durch endotherme bzw. exotherme Prozesse in der Probe verursacht werden. Exotherme Prozesse sind z. B. die Dehydratisierung der Probe, deren Zersetzung, Reduktion oder aber unter Umständen auch Phasenübergänge innerhalb der Modifikationen eines Stoffes. Die Phasenübergänge sind aber häufiger endotherm, ebenso wie Oxidationsprozesse.

Für die Analyse der reinen und dotierten TiO₂-Proben wurden jeweils etwa 7 mg pulverige Substanz eingewogen, die keine thermische Behandlung erfahren hat. Die TGA-Analyse wurde mit dem Gerät Thermogravimetric Analyzer TGA-50 und die DTA-Analyse mit dem Gerät Differential Thermal Analyzer DTA-50, beide von der Fa. Shimadzu, durchgeführt. Das Aufheizen der Proben geschah in Sauerstoffatmosphäre. In der Abbildung 6-7 sind die für die reinen und dotierten TiO₂-Schichten erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

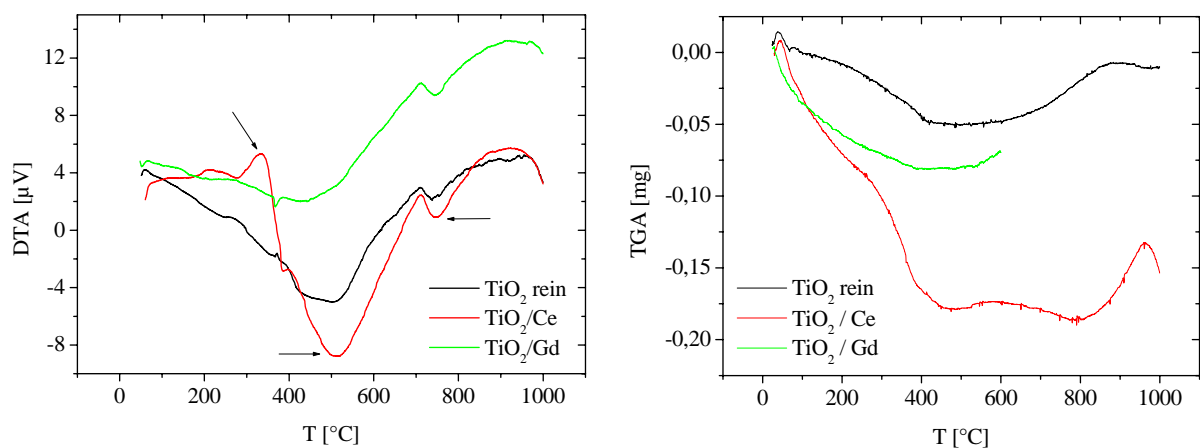


Abbildung 6-7: DTA- und TGA-Analysenergebnisse der dotierten Proben gegen eine unter identischen Bedingungen hergestellte, aber undotierte TiO₂-Probe

In der Differenz-Thermoanalyse lässt das Signal bei 350 °C auf organische Komponenten schließen, die während des Herstellungsprozesses in die Schicht mit eingelagert werden und bei dieser Temperatur mineralisiert (oxidiert) werden. Gleichzeitig zeigen die Graphen der Thermogravimetrie eine Abnahme der Probenmasse an. Diese Reduzierung verläuft von etwa 100 °C bis 400 °C, ehe die Masse oberhalb 400 °C nahezu konstant bleibt.

Die Graphen der TGA-Analyse lassen neben der Verflüchtigung von Komponenten organischen Ursprungs auf Desorptionsprozesse von oberflächengebundenem Wasser schließen. Zunächst wird hierbei sehr lose haftendes Oberflächenwasser desorbiert, gefolgt

von der Abstraktion des Wassers, das tief in den Mesoporen lokalisiert ist. Steigen die Temperaturen noch stärker an, so kann es weiterhin zur Entfernung der stark haftenden Oberflächen-OH-Gruppen kommen. Durch diesen Prozess wird auf dem TiO₂ eine künstliche Hydrophobie induziert, die sich negativ auf die Photokatalyse auswirken könnte. Diese Hypothese soll bei den Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität näher betrachtet werden.

Das endotherme Signal bei 500 °C lässt auf die Umwandlung von amorphem zu kristallinem TiO₂ schließen, wobei beachtet werden muss, dass bei der Herstellung der TiO₂-Schichten neben kristallinen stets auch amorphe Phasen abgeschieden werden.

Die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil wird durch das endotherme Signal bei 750 °C angezeigt, die oberhalb 700 °C einsetzt. Bei 950 °C sollte demnach ausschließlich Rutil vorliegen.

Die Kristallisation von Oxiden der Dopanden lässt sich in den DTA-Analysenergebnissen nicht zuordnen. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass eine sehr geringe Menge an Dopand vorliegt. Mögliche Umwandlungen bzw. Phasenbildungen liegen daher entweder unter den Signalen, die das TiO₂ verursacht, verborgen oder aber sie werden aufgrund der geringen Menge nicht erfasst. Für die Identifikation von möglichen Fremdphasen wurde unter anderem die Röntgendiffraktometrie herangezogen, deren Ergebnisse nachfolgend erläutert werden.

6.1.6 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie, oder auch allgemein als Pulverdiffraktometrie bezeichnet, ist eines der grundlegendsten Verfahren zur umfassenden Charakterisierung von Materialien. Sie dient unter anderem der Identifikation unbekannter Substanzen, zur Bestimmung von Phasenanteilen bei Gemischen und der Strukturbestimmung fester Körper (mittels RIETVELD-Methode). Unter *Struktur* versteht man hierbei sowohl die eigentliche kristallographische Struktur, also die Anordnung der Atome im Kristallit, wie auch die Mikrostruktur, die das Gefüge, die Größe und Form der einzelnen Teilchen angibt.

Für die Pulverdiffraktometrie werden sowohl Röntgen- wie auch Neutronenstrahlen eingesetzt. Oftmals kommen für eine umfassende Charakterisierung beide Verfahren zur Anwendung. Die in dieser Arbeit angewandte Methode beschränkt sich auf die Analyse mittels Röntgenstrahlung. Der zugehörige experimentelle Aufbau ist einfach, denn die Probe wird ohne weitere Vorbereitung direkt einem Röntgenstrahl ausgesetzt. Die Messung erfolgte winkeldispersiv, d. h. ein einfallender monochromatischer Strahl wird an der Probe gebeugt

und die gestreuten Intensitäten werden in Abhängigkeit vom Winkel 2θ registriert. Das erhaltene Diffraktogramm enthält Linien, die durch Lage, Höhe und Breite charakterisiert sind, die wiederum durch folgende Strukturparameter bestimmt werden:

Lage der Linien	Größe der Elementarzelle, Symmetrie: Gitterkonstanten
Intensität der Linien (= Breite \times Höhe)	Kristallographische Struktur: Atome, Koordinaten, Besetzung, Mikrostruktur
Breite der Linien	Mikrostruktur: Teilchengröße, Spannungen, Fehlordnung

Die Röntgendiffraktometrie wurde herangezogen, um die Fragen zu klären, welche Dopandverbindungen und welches Anatas-zu-Rutil-Verhältnis in den dotierten TiO₂-Schichten vorliegen und ob diese durch das gewählte Temperaturregime beeinflusst werden können. Weiterhin waren die mittleren Teilchengrößen von Interesse. Daneben sollte geklärt werden, ob sich die Dopanden Cer bzw. Gadolinium eventuell in das Gitter von Anatas oder Rutil einbauen.

Für die Durchführung der Analyse wurden dotierte und undotierte Titandioxidschichten ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ und $2 \times 5 \text{ cm}^2$) nach dem Glühen bei definierten Temperaturen untersucht, wobei die in Tabelle 5-3 angegebenen Geräteeinstellungen herangezogen wurden. An allen Proben wurde eine qualitative und quantitative röntgenographische Phasenanalyse am Röntgendiffraktometer URD 6 der Firma Seifert FPM durchgeführt. Die Messung erfolgte mit Cu-K α - Strahlung im Strahlengang nach Bragg-Brentano in einem Winkelbereich von $20 - 80^\circ 2\theta$, einer Schrittweite von $0,05^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von 20 s pro Punkt unter Verwendung eines Monochromators im Sekundärstrahlengang. Die Phasenidentifizierung geschah mit dem REFLEX-Programm der Firma Seifert FPM unter Verwendung der PDF-Datenbank. Die quantitative Analyse wurde mit der Rietveld-Methode (Programm BGMN der Firma Seifert FPM) realisiert. Zudem wurde der Anteil der einzelnen Phasen sowie deren Kristallitgröße bestimmt.

Chemische Zusammensetzung

Wie bereits unter Punkt 6.1.3 dargelegt, ist der Gehalt an Dopand in der SOLECTRO®-TiO₂-Schicht über die vorgegebene Konzentration im Elektrolytbad einstellbar.

Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme der reinen und dotierten TiO₂-Schichten zeigen (Abbildung 6-8 und vgl. auch Anhang B, Abbildungen 0-23 und 0-24), dass in den reinen und in den dotierten Schichten das Titandioxid sowohl in der Anatas- wie auch in der Rutil-Modifikation vorliegt. Die in den Diffraktogrammen auftretenden Titanreflexe stammen vom Trägermaterial, da die Schichtdicke der Proben geringer war als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung.

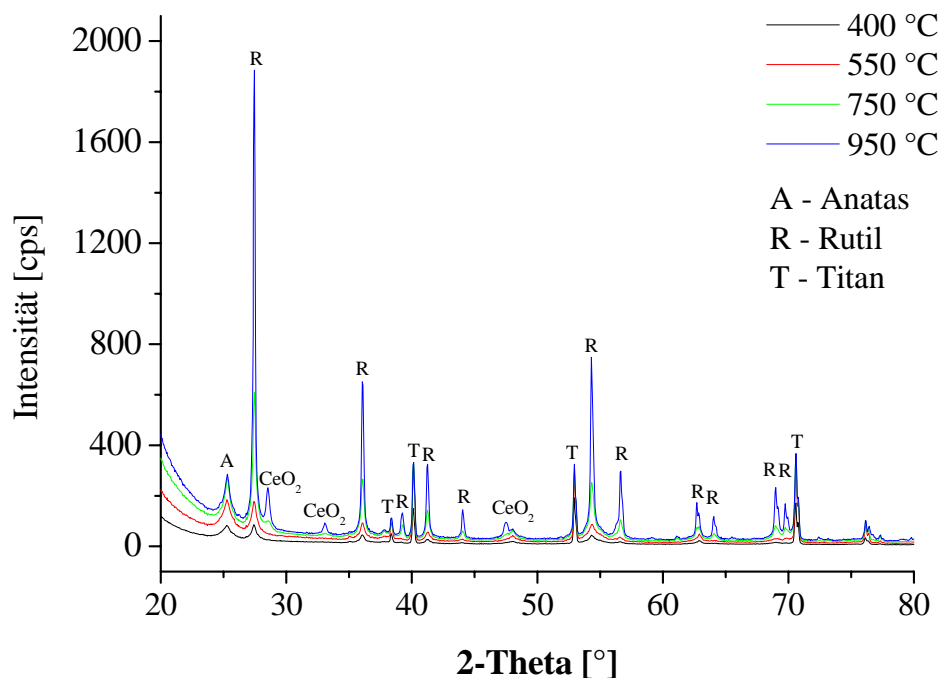


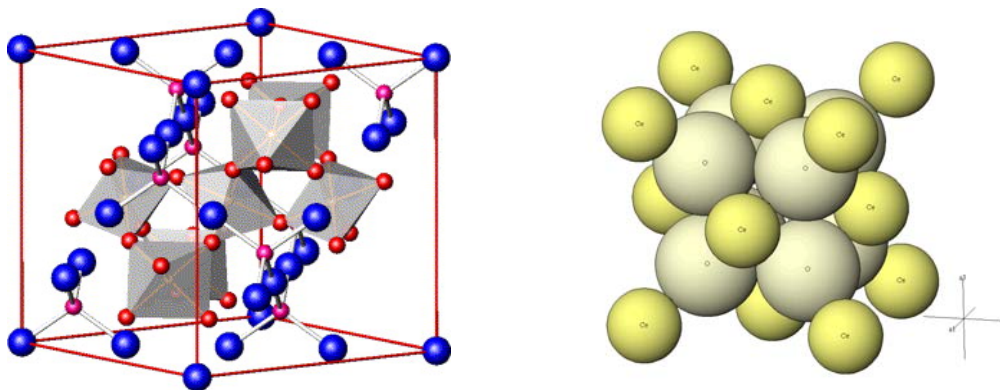
Abbildung 6-8: Röntgendiffraktogramme der mit 4 ma.-% Cer dotierten SOLECTRO®-TiO₂-Probe, die bei unterschiedlichen Temperaturen geblüht wurde.

Kristalline Oxide von Cer und Gd waren erst bei höheren Glühtemperaturen nachweisbar. In den mit Cer dotierten Schichten bildete sich ab 750 °C das Oxid CeO₂, und die Proben besaßen eine gelbe Farbe (Es sei anzumerken, dass alle mit Cer dotierten Proben eine gelbe Farbe aufwiesen, auch die, in denen keine kristallinen Phasen von Cerverbindungen nachgewiesen konnten). In den mit Gd dotierten Schichten trat erst bei 950 °C das Oxid Gd₂Ti₂O₇ auf, wobei diese Schichten weiß aussahen.

Durch Aufschluss und anschließende ICP-MS-Analyse wurde auch in den bei 400 °C und 550 °C thermisch behandelten TiO₂-Schichten Ce bzw. Gd in derselben Konzentration wie

bei den hoch geglähten Proben quantitativ bestimmt (vgl. hierzu Tabelle 0-5 und Tabelle 0-6 im Anhang A-3). Röntgenografisch konnten aber keine Oxidphasen nachgewiesen werden. Es besteht daher die Möglichkeit, dass oxidische Verbindungen von Cer und Gadolinium bei 400 °C bzw. 550 °C noch in amorpher Form auf den Schichten vorliegen. Diese Annahme wird durch die XRD-Aufnahmen gestützt, denn die Intensitätszunahme hin zu kleineren Winkeln weist ebenfalls auf amorphe Phasen auf der Schicht hin.

Cerdioxid CeO₂ besitzt eine kubische Kristallstruktur (Fluorit-Typ) während Digadoliniumditanoxid Gd₂Ti₂O₇ in pyrochlorer Struktur kristallisiert. Beide sind in Abbildung 6-9 dargestellt.



- a) pyrochlore Struktur von Gd₂Ti₂O₇ [81]; die großen blauen Kugeln symbolisieren Gd und die Oktaeder stellen TiO₆ dar.
- b) kubische Struktur von CeO₂ [82]; die kleineren gelben Kugeln stellen Ce dar, die größeren O.

Abbildung 6-9: Darstellung der Kristallstrukturen von CeO₂ und Gd₂Ti₂O₇

Unter Verwendung der Elektronenstrahlmikrosonde konnte auch eine Elementverteilung auf einer mit Cer dotierten TiO₂-Schicht angefertigt werden. Das Ergebnis des Linienscans über eine Länge von 200 µm der Probe zeigt Abbildung 6-10.

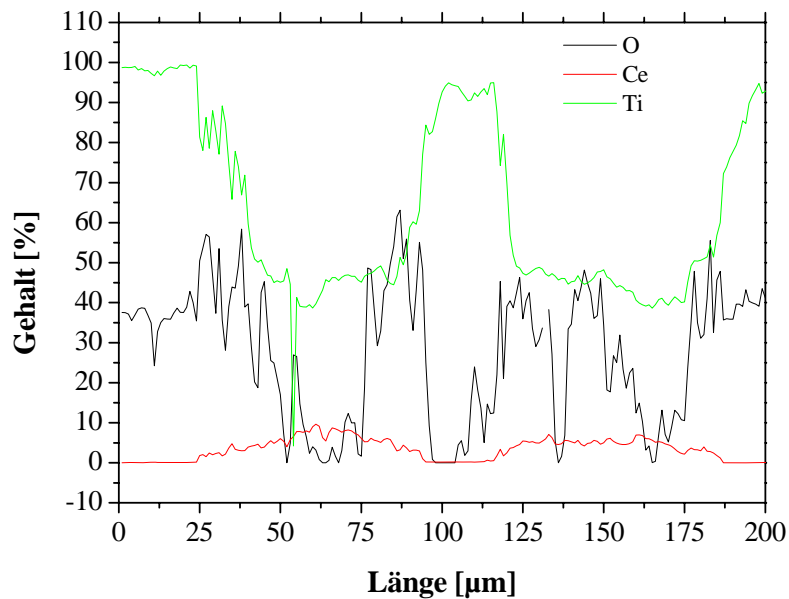


Abbildung 6-10: Linienscan über eine mit 4 ma.-% Cer dotierte Probe

Hierbei handelte es sich um eine Probe, deren Oxidschicht nicht vollständig geschlossen war. Betrachtet man den Cer-Gehalt, so wird ersichtlich, dass die Gehalte für Cer nicht homogen über die gesamte Fläche verteilt sind. Es existieren „Inseln“ an denen der Gehalt dieses Elementes hoch ist. Simultan dazu nimmt der Gehalt an Titan an diesen Stellen ab. Im Gegensatz dazu stehen die „Leerstellen“ ohne Oxidschicht: An denen sinkt sowohl der Gehalt für Cer wie auch der für Sauerstoff. Der Titangehalt steigt hier bis auf 100 % an, ein Zeichen dafür, dass an dieser Stelle das Substrat unbeschichtet vorliegt. Auf den „Inseln“ hingegen existieren TiO₂ und CeO₂ offenbar nebeneinander, wie die Verläufe der Graphen vermuten lassen.

Phasenanalyse

Die Phasenanalyse dieser Proben zeigte, dass durch die Zugabe von Cer bzw. Gadolinium ins Elektrolytbad das Verhältnis von Anatas zu Rutil zugunsten des Anatas verschoben wird. Diesen Sachverhalt verdeutlicht auch die folgende Abbildung 6-11.

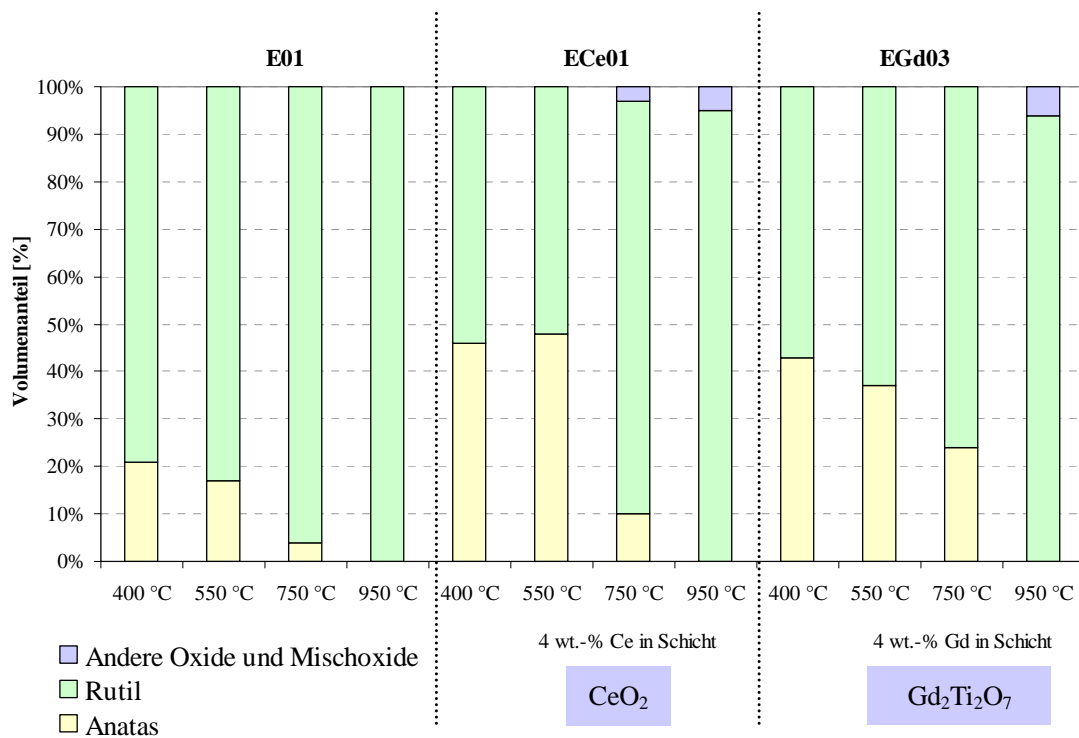


Abbildung 6-11: Darstellung des Gehaltes an Anatas, Rutil und anderer Oxide bzw. Mischoxide in den bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten TiO₂-Schichten.

Werden die reinen Titandioxidschichten (Anatas – Rutil = 20 : 80) zugrunde gelegt, so kann der Anatas-Anteil in den dotierten und bei 400 °C thermisch behandelten Schichten nahezu verdoppelt werden (47 : 53). Es ist bemerkenswert, dass sich hierbei noch keine nachweisbar kristallinen Phasen von Cer- bzw. Gadoliniumverbindungen bilden, aber dennoch eine Verschiebung des Anatas-zu-Rutil-Verhältnisses erreicht werden kann. Werden die dotierten Schichten bei höheren Temperaturen geätzt, so verringert sich der Gehalt an Anatas zunehmend. Oberhalb 900 °C wird nur noch Rutil gefunden, begleitet bei den dotierten Schichten von den jeweiligen Cer- bzw. Gadoliniumverbindungen. Durch den Prozess der thermischen Behandlung kommt es bei einer Temperatur von 950 °C zu einer Verstärkung der TiO₂-Schicht, da bei diesen Temperaturen auch das Substratmaterial Titan selbst zu TiO₂ oxidiert wird.

Weitere Untersuchungen sollten klären, ob die Verschiebung des Phasenverhältnisses Anatas zu Rutil von der Konzentration an Cer bzw. Gadolinium abhängig ist. Hierzu wurden Schichten präpariert, die mit 0,01, 0,1, 1,5 und 2,5 ma.-% der Elemente dotiert, bei 550 °C geätzt und anschließend analysiert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden denen gegenüber gestellt, die für die mit 4 ma.-% Dopand versehenen Proben erzielt wurden und sind Abbildung 6-12 zu entnehmen.

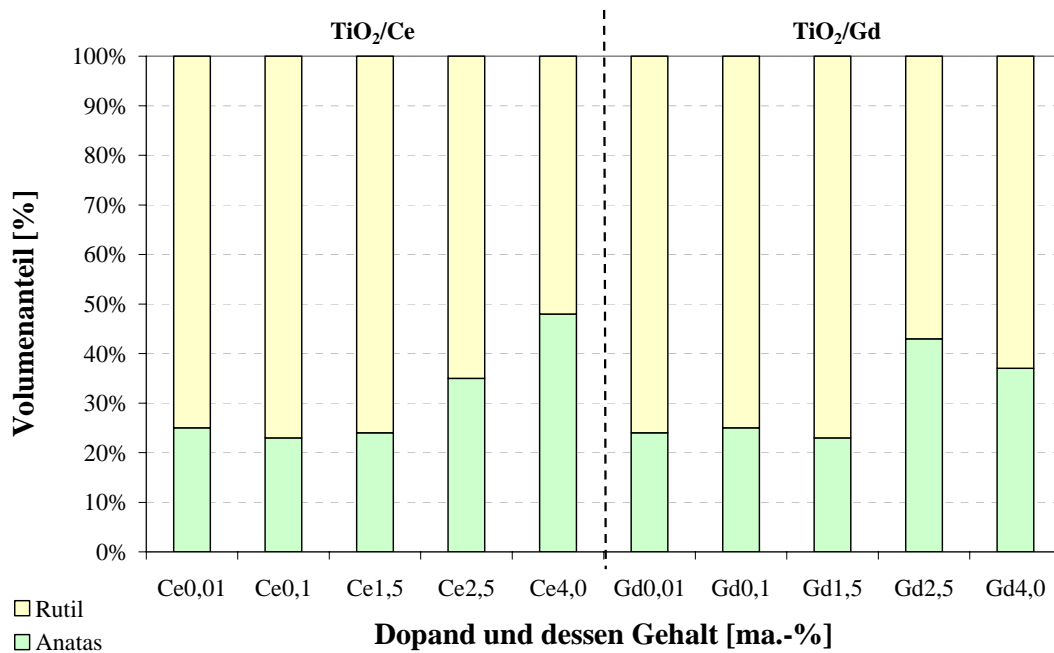


Abbildung 6-12: Darstellung der Abhängigkeit des Anatas-zu-Rutil-Verhältnisses von der Dopand-Konzentration

Aus der Darstellung der Ergebnisse wird ersichtlich, dass das Anatas-zu-Rutil-Verhältnis erst oberhalb einer Dopandkonzentration von 1,5 ma.-% beeinflusst wird. Es existiert auch scheinbar kein großer Unterschied, ob Cer oder Gadolinium als Dopand verwendet werden, da die erzielten Anatas-zu-Rutil-Verhältnisse im Wesentlichen die gleiche Größenordnung besitzen.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten von Anatas und Rutil sollte klären, ob sich Cer bzw. Gadolinium eventuell in das Gitter dieser Modifikationen einbauen. Sollte dies der Fall sein, so müsste das aufgrund der Größe von Ce⁴⁺ (94 pm) bzw. Gd³⁺ (97 pm) im Vergleich zu Ti⁴⁺ (61 pm) [83] zu einer Verzerrung des Gitters und damit zu einer Veränderung der Gitterkonstanten führen.

Tabelle 6-3: Vergleich der Gitterkonstanten am Beispiel von undotiertem und mit Cer dotiertem TiO₂, die bei 400 °C und 950 °C gegläht wurden.

<i>Probe und thermische Behandlung</i>	<i>Phase</i>	<i>Gitterkonstanten [nm] ± Fehler [nm]</i>	
		<i>a ± Fehler</i>	<i>c ± Fehler</i>
TiO ₂ rein 400 °C	Anatas	0,3790 ± 0,0028	0,9382 ± 0,0072
	Rutil	0,4594 ± 0,0033	0,2959 ± 0,0020
TiO ₂ / 4 ma.-% Ce 400 °C	Anatas	0,3787 ± 0,0053	0,9342 ± 0,0024
	Rutil	0,4587 ± 0,0031	0,2963 ± 0,0019
TiO ₂ rein 950 °C	Rutil	0,459374 ± 0,000011	0,296035 ± 0,0000088
TiO ₂ / 4 ma.-% Ce 950 °C	Rutil	0,459376 ± 0,000013	0,2960801 ± 0,0000072
Literaturwerte [84]	Anatas	0,378	0,951
Literaturwerte [85]	Rutil	0,4584	0,2953

Tabelle 6-3 gibt die erhaltenen Ergebnisse wieder. Allerdings lässt sich anhand dieser Daten die Frage nicht eindeutig klären, ob sich Cer in das Gitter von Anatas bzw. Rutil einbaut. Der Vollständigkeit wegen wurden auch die Messfehler der Untersuchung mit angegeben. Allerdings sind diese Fehler immer noch zu groß, um eine genaue Aussage zum Einbau von Cer in das Gitter von Anatas oder Rutil treffen zu können. Hierzu ist eine Präzisionsgitterkonstantenbestimmung notwendig. Aber auch dann ist es möglich, dass nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ob ein Einbau stattgefunden hat.

Teilchengröße

Aus den Röntgenspektren wurde mittels RIETVIELD-Analyse für jede Phase eine mittlere Teilchengröße bestimmt. Abbildung 6-13 enthält alle Ergebnisse.

Erwartungsgemäß steigt die mittlere Teilchengröße mit zunehmender Glüh­temperatur an. Gleichzeitig wandelt sich die Modifikation Anatas in die stabilere Modifikation Rutil um, so dass bei nur noch geringen Anatas-Gehalten die Teilchengröße nicht mehr bestimmt werden konnte.

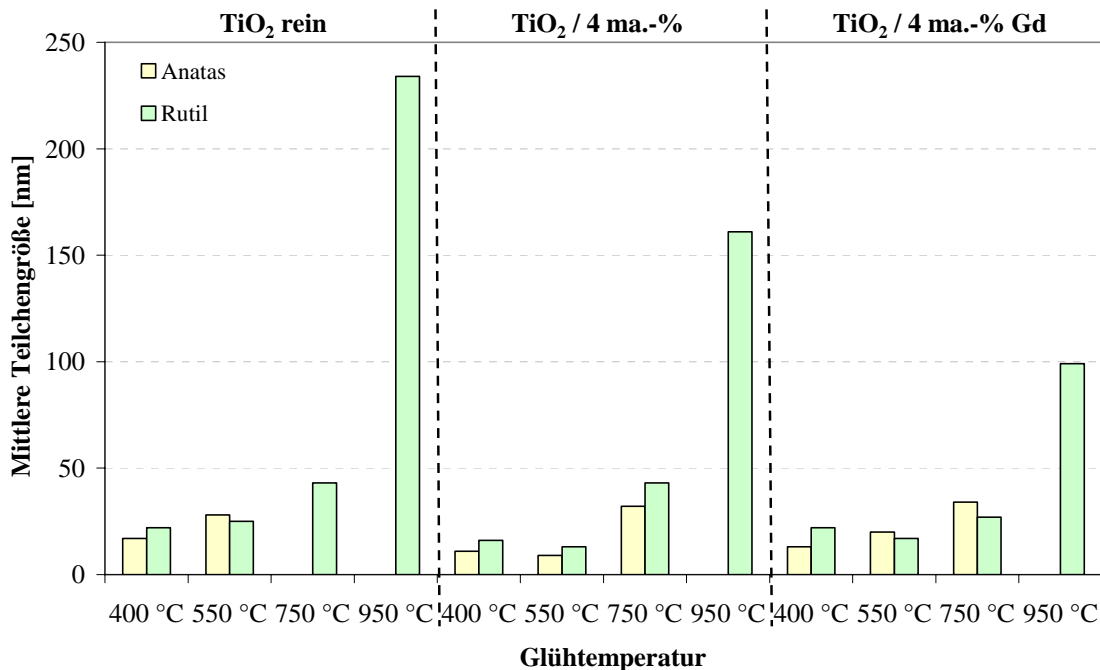


Abbildung 6-13: Ergebnisse der Bestimmung der mittleren Teilchengröße der SOLECTRO®-TiO₂-Proben.

Im Bereich von 400 °C und 550 °C liegen etwa die gleichen Größenverhältnisse von Anatas- und Rutil-Teilchen vor, wobei bei dem reinen TiO₂ eine leichte Zunahme der Teilchengröße zu verzeichnen ist. Unter Verwendung von 750 °C ist bei dem reinen TiO₂ kein Anatas mehr vorhanden, dessen Größe quantitativ erfasst werden kann. Bei den mit Cer bzw. Gadolinium dotierten Schichten sind allerdings bei dieser Temperatur noch Anatasteilchen vorhanden, deren Größen in etwa denen von Rutil entsprechen. Cer und Gadolinium inhibieren, vermutlich aufgrund ihrer Größe sowie der Ausbildung von Ti-O-RE-Bindungen, die Phasentransformation von Anatas zu Rutil, wie in den theoretischen Betrachtungen bereits dargelegt wurde. Diese Ergebnisse stimmen auch weitgehend mit denen von Xu et al. [59] und Jiang et al. [86] überein.

Durch die Röntgendiffraktometrie waren die Dopandverbindungen CeO₂ und Gd₂Ti₂O₇ eindeutig identifizierbar, auch wenn diese Verbindungen erst in Proben gefunden werden konnten, die oberhalb 750 °C gegläht wurden. In den Proben, die diesen Temperaturen nicht ausgesetzt waren, konnten mittels ICP-MS dennoch Cer- und Gadoliniumgehalte quantifiziert werden (vgl. Anhang A-3, Tabelle 0-11). Demnach liegt die Vermutung nahe, dass die Dopandverbindungen in diesen Proben möglicherweise amorph vorliegen. Aus diesem Grund wurden schwingungsspektroskopische Methoden herangezogen, um die mittels ICP-MS erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen. Dies wird im folgenden Punkt erläutert.

6.1.7 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Moleküle haben, im Gegensatz zu Atomen, Freiheitsgrade, die zu Schwingungen angeregt werden können. Die Anregung erfolgt in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 2,5 - 15 \mu\text{m}$. Sie wird zum einen als Absorption im Infrarotspektrum erfasst, zum anderen kann aber auch die inelastische Streuung des Lichts mittels Raman-Spektroskopie gemessen werden.

Im Folgenden sollen nun kurz die Grundlagen zu den einzelnen Spektroskopiearten erläutert werden, ehe auf die Ergebnisse zu den dotierten TiO₂-Schichten eingegangen wird. Die Untersuchungen zielten auf einen zusätzlichen Nachweis von Cer und Gadolinium in den jeweiligen Schichten.

Infrarotspektroskopie

Basierend auf innermolekularen Anziehungs- und Abstoßungskräften unterliegt jedes Molekül einer gewissen Eigenschwingung. Zur Erklärung kann man sich hierbei der Energieverteilungskurve eines Moleküls bedienen. Gehen zwei Atome miteinander eine Bindung ein, so nähern sie sich zunächst aufgrund von Anziehungskräften einander an, bis eine gewisse räumliche Nähe erreicht ist, die die Grenzen der Bindungspartner überschreitet. Dann stoßen sie sich wieder ab. Dies geschieht so lange, bis sich letztendlich der optimale Abstand zueinander im Bindungsabstand r_0 einpendelt.

Die Kristalle anorganischer Substanzen bzw. organische Moleküle können durch die Einstrahlung geeigneter Energie zu Schwingungen angeregt werden, die für die einzelnen Gruppen bei charakteristischen Wellenzahlbereichen registrierbar sind. Für die mit jeweils 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten SOLECTRO®-TiO₂-Schichten wurden IR-Spektren angefertigt. Dazu wurden die Proben bei 950 °C geglüht, das Pulver mechanisch vom Substrat entfernt und anschließend in Cäsiumiodid präpariert. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 6-14 dargestellt

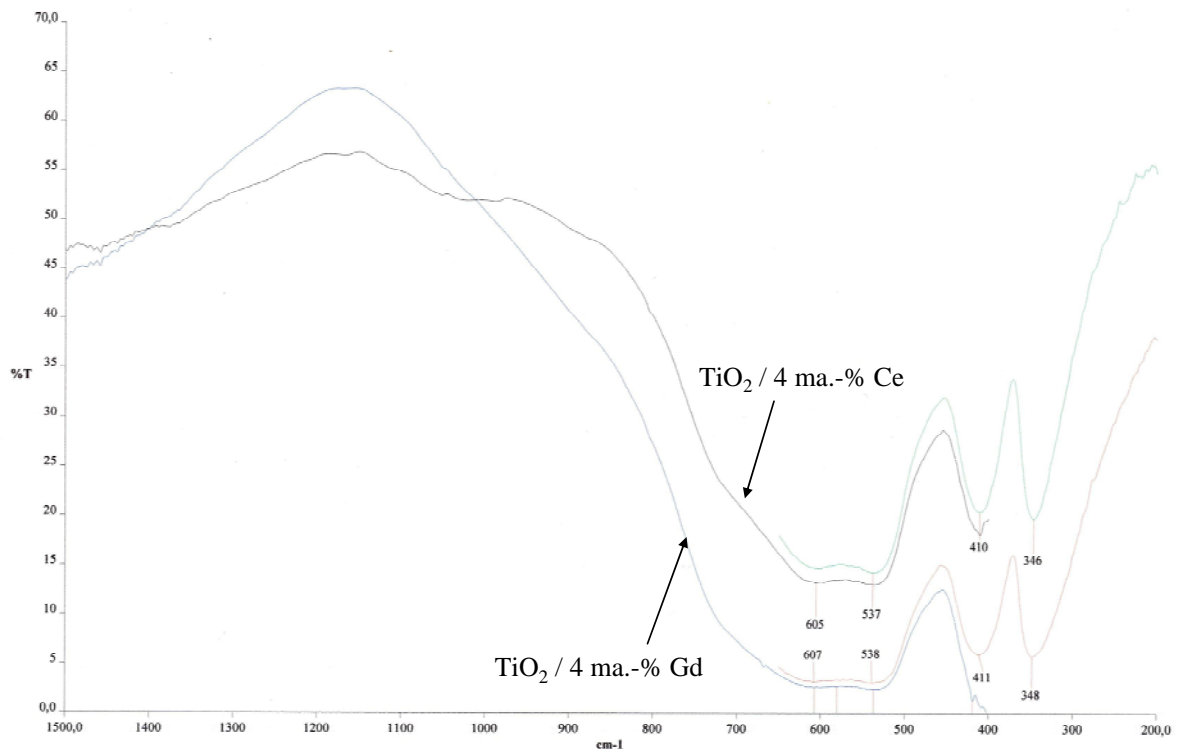


Abbildung 6-14: IR-Spektren der mit jeweils 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten TiO₂-Schichten

Die für die undotierten TiO₂-Schichten erhaltenen Spektren sowie die Referenzspektren befinden sich im Anhang B, Abbildung 0-11 und Abbildung 0-12.

Die drei zu erwartenden Banden für CeO₂ liegen im Wellenzahlbereich von 1100 – 500 cm⁻¹. Hierbei sind die Banden bei $\nu = 737 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 537 \text{ cm}^{-1}$ jeweils den Grundschrwingungen des CeO-Gerüsts zuzuordnen. Diese Werte stimmen gut mit denen in der Literatur überein [87]. Weiterhin sollte bei der Wellenzahl $\nu = 1025 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande erscheinen, die die erste Obertonschwingung der Grundschrwingung bei 537 cm^{-1} ist. Diese tritt in dem Chromatogramm jedoch nicht auf.

Nach Fuentes et al. [88] können Gd₂Ti₂O₇ folgende Banden zugeordnet werden: $\nu = 552 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 456 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 408 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 293 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 242 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 293 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 136 \text{ cm}^{-1}$. Diese werden in dem Chromatogramm nicht gefunden. Außerdem ist zu bemerken, dass das Chromatogramm für die Cer-dotierte Probe die gleichen Merkmale aufweist wie das der Gadolinium-dotierten Probe. Es muss daher angenommen werden, dass CeO₂ und auch Gd₂Ti₂O₇ in den Proben in zu geringer Konzentration vorliegen, als dass deren Schwingungen erfasst werden könnten. Demzufolge kann anhand der Infrarotspektroskopie keine genaue Aussage bezüglich des Nachweises der Lanthanoid-Verbindung in der SOLECTRO®-TiO₂-Schicht getroffen werden.

Raman

Ähnlich der IR-Spektroskopie liefert auch die Raman-Spektroskopie Aussagen zu Rotations- und Schwingungszuständen von Molekülen. Die Unterschiede liegen jedoch in den physikalischen Grundlagen sowie der Anregung der Probe. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie ist der Ramaneffekt unabhängig von der Wellenlänge der Erregerstrahlung. Die Anregung der Probe erfolgt durch Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Elektronenhülle der Moleküle.

Für die Anregung der Probe wird ein Laser (intensive monochromatische Strahlung) verwendet, der auf die Probe gerichtet wird. Der größte Teil der Laserstrahlung durchdringt die Probe (etwa 99,99 %), und ein geringerer Teil wird von der Probe in alle Raumrichtungen gestreut (elastische Streuung der Lichtquanten an den Molekülen, auch Rayleigh-Streuung genannt; sie hat die gleiche Frequenz wie der Laser). Zu einem sehr viel geringeren Teil (zu etwa 10⁻⁶ %) wird die Laserstrahlung an der Probe unelastisch gestreut (Raman-Streuung; sie enthält die Informationen über die Probe). Dieser Effekt basiert auf der Deformierbarkeit der Elektronenhülle (Polarisierbarkeit) des Moleküls während des Schwingungsvorganges. Aufgrund der anderen Anregungsart stellt die Raman-Spektroskopie eine starke Ergänzung zur Infrarotspektroskopie dar. Deshalb wurde auch mit dieser Methode versucht, die Oxide CeO₂ und Gd₂Ti₂O₇ in den TiO₂-Schichten nachzuweisen.

Der Vergleich mit Referenz-Raman-Spektren der TiO₂-Modifikation Anatas zeigt, dass dieses über Banden bei $\nu = 640 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 515 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 398 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 198 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 147 \text{ cm}^{-1}$ verfügt. CeO₂ hingegen erzeugt nur eine Bande bei $\nu = 460 \text{ cm}^{-1}$, die auf die kubische CaF₂-Struktur zurückzuführen ist [89]. Digadoliniumditanoxid verfügt über stark ausgeprägte Banden bei $\nu = 520 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 310 \text{ cm}^{-1}$. Sehr schwach ausgebildet sind hingegen die Banden bei $\nu = 570 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 470 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 210 \text{ cm}^{-1}$ unter normalen Bedingungen [81].

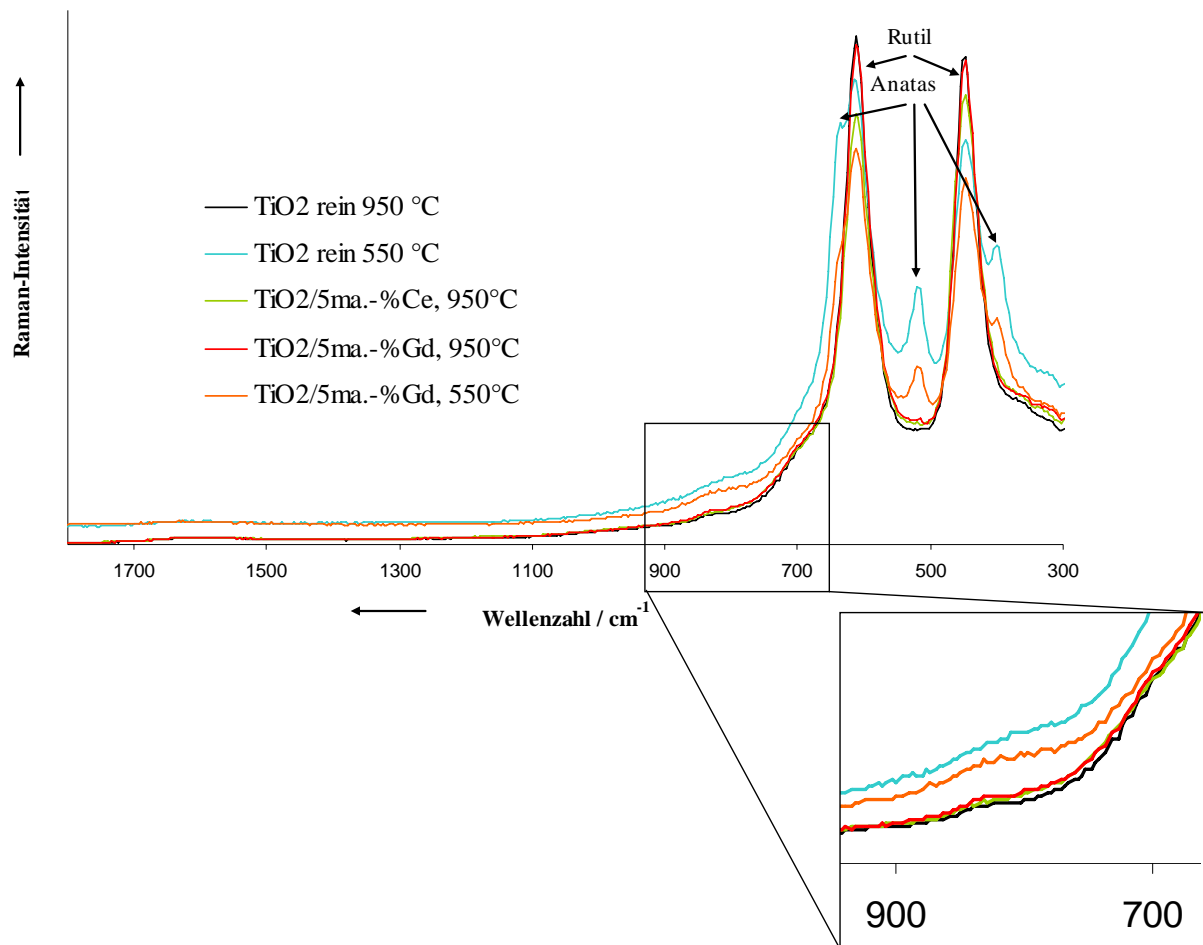


Abbildung 6-15: Raman-Spektren verschiedener SOLECTRO®-TiO₂-Schichten, die zusätzlich unterschiedlichen Glühtemperaturen ausgesetzt wurden

Wie Vergleiche auch mit Raman-Spektren von reinen CeO₂- und Gd₂Ti₂O₇-Phasen zeigen (vgl. Anhang B, Abbildung 0-17), treten Überlagerungen der Banden der Oxide der Seltenen Erden mit den Banden von Rutil bzw. Anatas auf. Demnach sind Cer und Gadolinium mit dieser Bestimmungsmethode nicht eindeutig identifizierbar. Dennoch ist bei $\nu \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ eine kleine Schulter erkennbar, die vermutlich Ti-O-RE-Bindungsstrukturen zugeordnet werden kann. Diese könnten sich aus TiO₂ und CeO₂ bzw. Gd₂Ti₂O₇ gebildet haben. Liu et al. fanden in ihren Untersuchungen ebenfalls eine solche Schulter, allerdings ist diese bereits bei $\nu \sim 580 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert [89].

Weiterhin ist es mithilfe dieser Methode möglich, die Frage zu klären, ob Anatas- und Rutilphasen homogen verteilt in der Schicht vorliegen.

Zu diesem Zweck wurde ein 2D-Scan über eine Fläche einer mit 4 ma.-% dotierten TiO₂-Probe angefertigt, die bei 550 °C geblüht wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-16 dargestellt, wobei hier das Verhältnis der Banden von Anatas und Rutil unterhalb

$\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen ist. Zum Vergleich wurde der 2D-Scan auch über eine Probe angefertigt, die bei 950 °C gegläht wurde (ist hier nicht dargestellt).

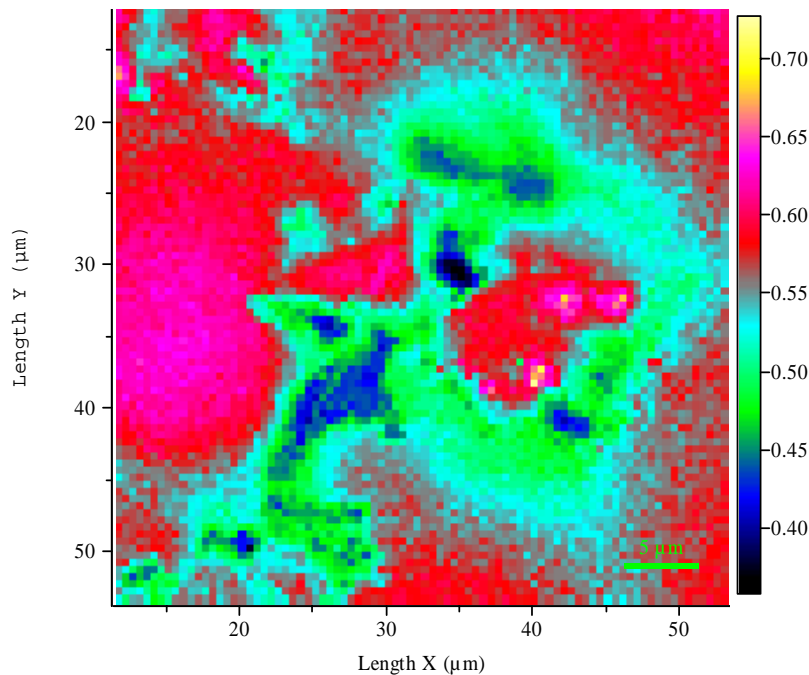


Abbildung 6-16: 2D-Scan über eine mit 4 ma.-% Gd dotierte TiO₂-Schicht, die bei 550 °C gegläht wurde

Die Auswertung beider Scans ergibt, dass bei der bei 950 °C geglähten Probe nur noch Rutil vorhanden ist. Allerdings zeigt die bei 550 °C thermisch behandelte Schicht eindeutig ein simultanes Vorkommen von Anatase und Rutil. Bei eingehender Betrachtung der Abbildung 6-16 liegt die Vermutung nahe, dass Anatase und Rutil nicht gleichmäßig in der Schicht verteilt vorliegen. Es sollten demnach relativ große Gebiete nur aus Anatase, andere hingegen nur aus Rutil bestehen. Meyer [70] stellte fest, dass der Anatase-Anteil in der Schicht bei längeren Beschichtungszeiten zunimmt. Ursache hierfür ist vermutlich die Entfernung der sich abscheidenden Schicht vom Substrat, an dem während des Prozesses Plasmaentladungen und damit hohe Drücke und Temperaturen vorherrschen. Da keine REM-Aufnahme von dieser Stelle existiert, lässt sich nicht sagen, ob morphologische Veränderungen, wie bereits beobachtete kraterähnliche Vertiefungen, zu dieser Verteilung der Anatase- und Rutil-Anteile führen. Es ist ebenso möglich, dass solche partiellen Anhäufungen von Rutil bzw. Anatase über die ganze Schicht verteilt zu finden sind.

6.1.8 Bestimmung der Bandlücke

Ein Maß, das die photokatalytische Aktivität von Halbleitern maßgeblich beeinflusst, ist die Größe der Bandlücke. Sie gibt an, wie viel Energie notwendig ist, um ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband zu transferieren. Für die hier besprochenen Standard-Proben wurde die Bandlücke mittels diffuser Reflexionsspektroskopie in einer Ulbrichtkugel bestimmt. Gleichzeitig sollte ermittelt werden, ob die Glüh Temperatur, der die Schichten ausgesetzt waren, einen Einfluss auf die Größe der Bandlücke hat.

Die Ulbrichtkugel ist eine Hohlkugel, die aufgrund ihrer Geometrie in der Lage ist, kleinste spektrale Signale zu verstärken. Die Innenwand der Kugel ist mit einem hoch reflektierenden und nicht absorbierenden Material beschichtet, beispielsweise BaSO₄ oder Spektral[®]. Tritt ein Lichtstrahl in das Kugellinnere ein, so wird er an der in die Hohlkugel eingebrachten Probe reflektiert. Die reflektierten Strahlen gelangen an den Kugelrand und werden ihrerseits abermals zurück geworfen. Dabei wird jede Wellenlänge gleichmäßig diffus reflektiert. Ein Detektor nimmt dieses Signal auf. Damit kein direktes Licht in den Detektor eindringen kann, ist zwischen Detektor und einfallender Strahlung ein Abschatter positioniert.

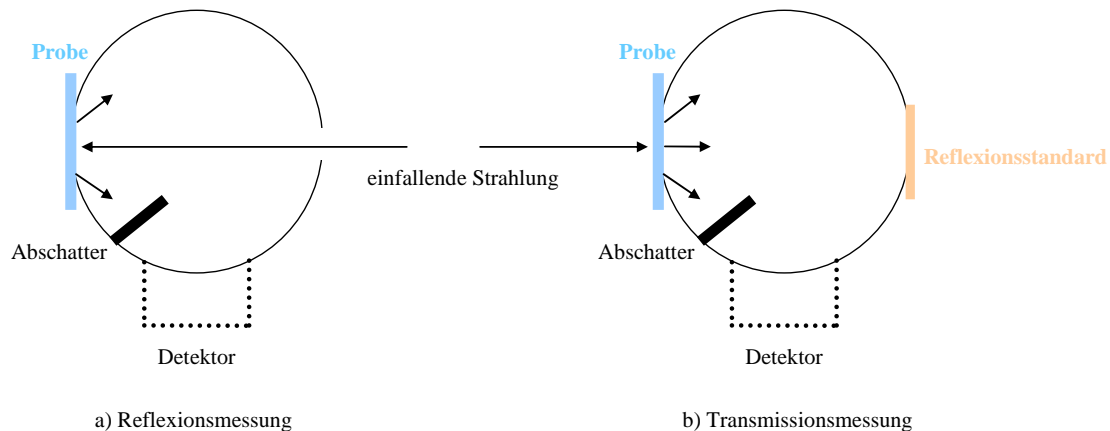


Abbildung 6-17: Schematischer Aufbau einer Ulbrichtkugel und Ablauf von Transmissions- und Reflexionsmessungen

Die Proben wurden auf ihrem Titan-Substrat in die Kugel eingebracht und vermessen, wobei die in folgender Abbildung dargestellten Spektren für die mit jeweils 4 ma.-% Ce bzw. Gd dotierten Proben sowie die reine TiO₂-Schicht erhalten wurden.

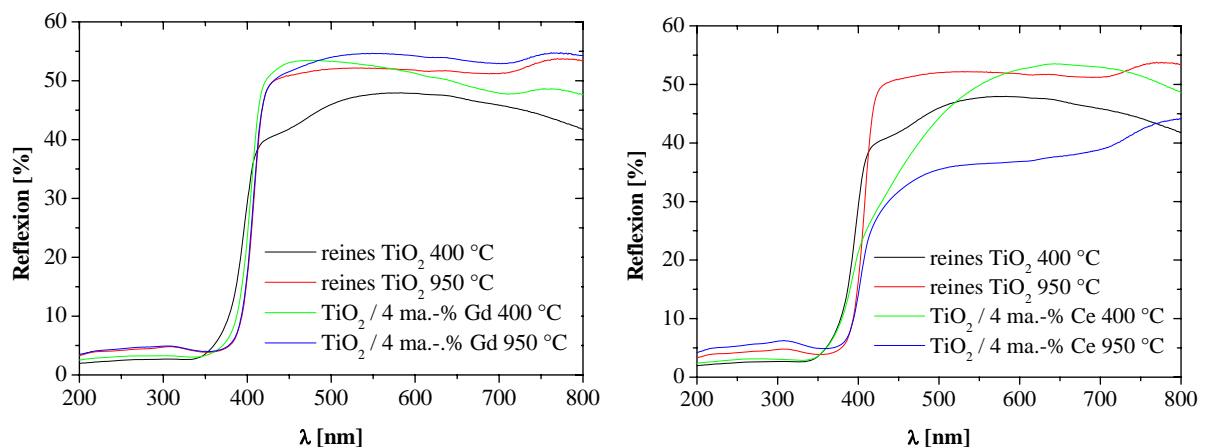


Abbildung 6-18: Erhaltene Spektren der diffusen Reflexionsspektroskopie für die reinen TiO₂-Schichten sowie die Cer- und Gadolinium dotierten TiO₂-Proben

Die Bandlücken der Schichten wurden bestimmt, indem an den linearen Bereich zwischen 200 und 325 nm sowie an den Bereich des linearen Anstiegs des Graphen jeweils eine Trendlinie eingefügt wurde. Der x-Wert des Schnittpunktes beider Trendlinien gibt die Größe der Bandlücke in nm an.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Bandlücken sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Angegeben sind die Werte, die für die gesamten, aus Anatas, Rutil und dem Oxid des Dopanden, zusammengesetzten Proben erhalten wurden.

Tabelle 6-4: Bandlücken der verschiedenen TiO₂-Proben

<i>Probenkennzeichnung</i>	<i>Thermische Behandlung</i>	<i>Bandlücke [nm]</i>	<i>Bandlücke [eV]</i>
TiO ₂ rein	400 °C	369 / 400	3,36 / 3,1 [19]
	950 °C	395	3,14
TiO ₂ / 4 ma.-% Ce	400 °C	370	3,35
	950 °C	388	3,20
TiO ₂ / 4 ma.-% Gd	400 °C	388	3,20
	950 °C	393	3,15

Die Bandlücke für reine Anatas-Phasen liegt bei 3,23 eV, und die für reine Rutil-Phasen bei 3,02 eV. Diese Werte werden vielfach in der Literatur zitiert. Für die in dieser Arbeit präparierten undotierten TiO₂-Schichten wird die Bandlücke der bei 400 °C geblühten Schichten im weitgehend erwarteten Bereich von 3,36 eV gefunden. Bei Fidler [19] hingegen ermittelte unter Verwendung der gleichen Methode eine Bandlücke von 3,1 eV für diese

Proben. Die Bandlücke verkleinert sich durch die thermische Behandlung bei 950 °C. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den 100-%igen Volumenanteil von Rutil zurückzuführen, der in diesen Schichten vorliegt. Bei den Cer- und Gadolinium dotierten Schichten ist dieser Effekt ebenfalls beobachtbar. Die bei 400 °C geätzten TiO₂/Ce-Schichten besitzen die gleiche Bandlücke wie das reine TiO₂, während die gleichen mit Gadolinium dotierten Schichten eine kleinere Bandlücke aufweisen. Für reines Gd₂Ti₂O₇ wird in der Literatur eine Bandlücke von 3,5 eV [90] bzw. 354 nm, und für reines CeO₂ von 2,9 eV [91,92] bzw. 420 nm angegeben. Reddy und Khan [91] ermittelten auch eine Bandlücke von einem Mischoxid CeO₂-TiO₂ mit 2,88 eV.

Obwohl diese Methode einige Unsicherheiten hinsichtlich der Auswertung in sich birgt, ist doch deutlich erkennbar, dass die mit Cer dotierte Probe eine deutlich größere Bandlücke aufweist als die mit Gadolinium dotierte TiO₂-Schicht. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass die Dotierung mit Cer in der Schicht zu einem Mischoxid der Form CeO₂-TiO₂ führt. Dagegen führt der Zusatz von Gadolinium zur Ausbildung einer eigenständigen Phase während des Beschichtungsprozesses. Neben TiO₂ liegt Gd₂Ti₂O₇ vor. Inwieweit sich die ermittelte Größe der Bandlücke auf die photokatalytische Aktivität der Schichten auswirkt ist zu überprüfen.

6.1.9 Bestimmung des Flachbandpotenzials

Wie andere Metalloxide auch besitzt Titandioxid die Eigenschaft, dass sich im wässrigen Medium auf dessen Oberfläche Hydroxylgruppen sorbieren. Diese können ihrerseits protoniert und deprotoniert vorliegen und besitzen demnach Säure-Base-Eigenschaften. Die bei der Dissoziation von Wasser freiwerdenden Hydroxylgruppen binden sich chemisch in Form von Ti-O-Bindungen an die Titandioxidoberfläche. Wohingegen die Protonen an die Sauerstoff-Ionen der Ti-O-Ti-Bindungen chemisorbieren (Brücken-OH-Gruppen, vgl. Abbildung 6-19). Bei den einfach gebundenen Hydroxylgruppen handelt es sich um die basische Spezies, während die Brücken-OH-Gruppen sauer reagieren.

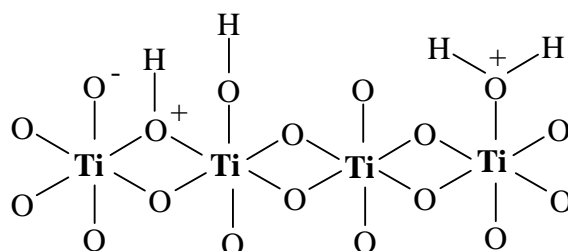


Abbildung 6-19: Verschiedene Möglichkeiten der Adsorption von Oberflächengruppen an TiO₂

Diese Eigenschaft des TiO₂, Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu sorbieren, nutzt man bei der Bestimmung des Flachbandpotenzials^{VI} von Halbleitern aus. Sobald TiO₂ im Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten steht, ist dessen Flachbandpotenzial abhängig vom pH-Wert der Lösung. Hierbei kommt es zu einer spezifischen Adsorption von H⁺- bzw. OH⁻-Gruppen auf der Oberfläche und somit zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. In stark sauren Lösungen ist die Oberfläche positiv, in stark basischem Milieu ist sie negativ geladen. Dies resultiert in einem Potentialabfall in der Doppelschicht, der der Nernst-Gleichung folgt. Hierin bedeuten E_{FB} das Flachbandpotenzial und PZC (point of zero charge) der Ladungsnullpunkt.

$$E_{\text{FB}} = E_{\text{FB(PZC)}} - \frac{2,3RT}{F} (\text{pH} - \text{pH}_{(\text{PZC})}) \quad \text{Gleichung 6-4}$$

Das Flachbandpotenzial ist demnach vom Protonierungsgrad der Oberfläche abhängig, wie es in einigen Veröffentlichungen bereits beschrieben wurde [93,94]. Mit zunehmender Acidität verschiebt sich das Flachbandpotenzial um 59 mV je pH-Einheit in positive Richtung.

Für die Bestimmung des Flachbandpotenzials der SOLECTRO®-TiO₂-Schichten wurde nach Roy et al. [94] vorgegangen (die detaillierte Versuchsvorschrift befindet sich im Anhang C-2). Unter Verwendung einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode sowie eines pH-Meters wurde eine Suspension aus TiO₂ und KNO₃-Lösung zunächst mit Argon gespült, auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und bestrahlt. Durch Zugabe von NaOH-Lösung wurde der pH-Wert schrittweise erhöht und das jeweils zugehörige Potenzial bestimmt. Der einsetzende Potenzi sprung kann durch die Zugabe eines pH-unabhängigen Redoxindikators sichtbar gemacht werden. Während Roy et al. mit Methylviologen (E = -0,455 V) als Redoxindikator arbeiteten, erwies sich dieses wegen des Redoxpotenzials für SOLECTRO®-TiO₂ als ungeeignet. Für diese Arbeit wurde Benzylviologen mit einem Potenzial von -0,359 V herangezogen. Die Visualisierung des Potenzi sprunges basiert darauf, dass die im Photohalbleiter durch Lichtenergie angeregten Elektronen das farblose Benzylviologen (BV²⁺) zu der pinkfarbenen Form BV⁺ reduzieren.

^{VI} Das Flachbandpotenzial stellt den Punkt dar, in dem eine äußere angelegte Spannung keine inneren Potenzialveränderungen im Halbleiter verursacht.

Dieses gelingt nur, wenn das Potenzial des Leitungsbandes größer oder gleich dem Redoxpotenzial des Benzylviologens ist.

Für die Ermittlung des Flachbandpotenzials bei verschiedenen pH-Werten werden zunächst die ermittelten Potenziale über den jeweiligen pH-Werten aufgetragen. Hierbei sollte der Potenzi sprung erkennbar sein. Anschließend wird der Term $0,059 \lg(BV^{2+}/BV^+) - 0,356$ gebildet und über dem pH-Wert aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer Geraden der Form $y = ax - b$. Die Ausgleichsgerade wird benötigt, um die Flachbandpotenziale bei unterschiedlichen pH-Werten zu ermitteln. Wenn die Größe der Bandlücke (E_{BL}) bekannt ist, kann das Potenzial des Valenzbandes (E_{VB}) nach der Beziehung

$$E_{LB} = E_{VB} + E_{BL}$$

Gleichung 6-5

berechnet werden. Die Größe der Bandlücke ist nicht von der Oberflächenladung abhängig, sie ist für jedes TiO₂ bei allen pH-Werten gleich.

In Abbildung 6-20 sind die ermittelten Potenziale des Flachbandes bei verschiedenen pH-Werten für undotiertes [19] wie auch die mit jeweils 4 ma.-% Ce bzw. Gd dotierten SOLECTRO®-TiO₂-Proben dargestellt, wie sie nach der Methode der Titration erhalten wurden.

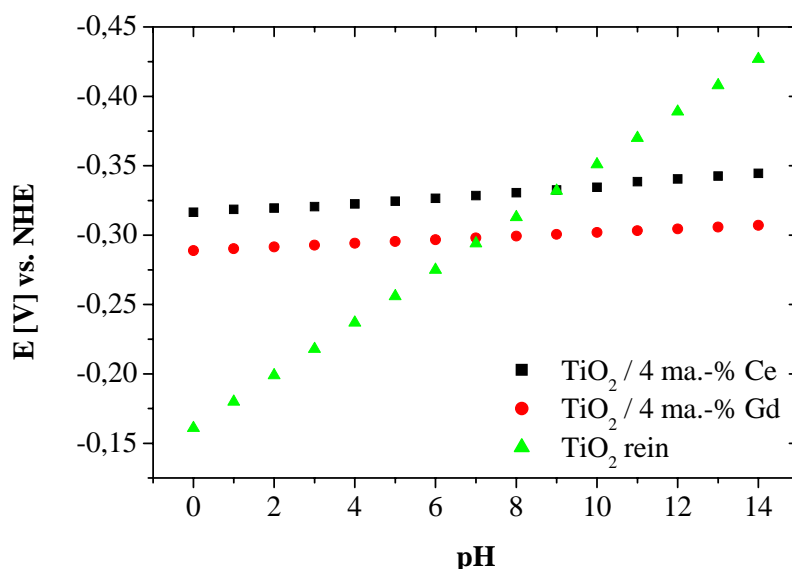


Abbildung 6-20: Verschiebung des Potentials des Leitungsbandes in Abhängigkeit vom pH-Wert. Ergebnisse für die undotierte Probe von Fidler [19].

Es wird deutlich, dass die Lage des Flachbandes des reinen SOLECTRO®-TiO₂ stark vom pH-Wert abhängig ist, denn sie ändert sich pro pH-Einheit um 19 mV. Bei den dotierten Proben hingegen ist eine so starke Abhängigkeit nicht mehr zu erkennen, da sich deren

Flachbandpotenzial je pH-Einheit lediglich um etwa 1,3 mV für die Gadolinium-dotierte Schicht bzw. um 2 mV für die mit Cer dotierte Schicht ändert.

Für die reinen und dotierten SOLECTRO®-Titandioxidschichten sind nachfolgend im Energiediagramm die Lagen der Valenz- und Leitungsbänder bei verschiedenen pH-Werten sowie ihre mittels diffuser Reflexionsspektroskopie ermittelten Bandlücken graphisch dargestellt.

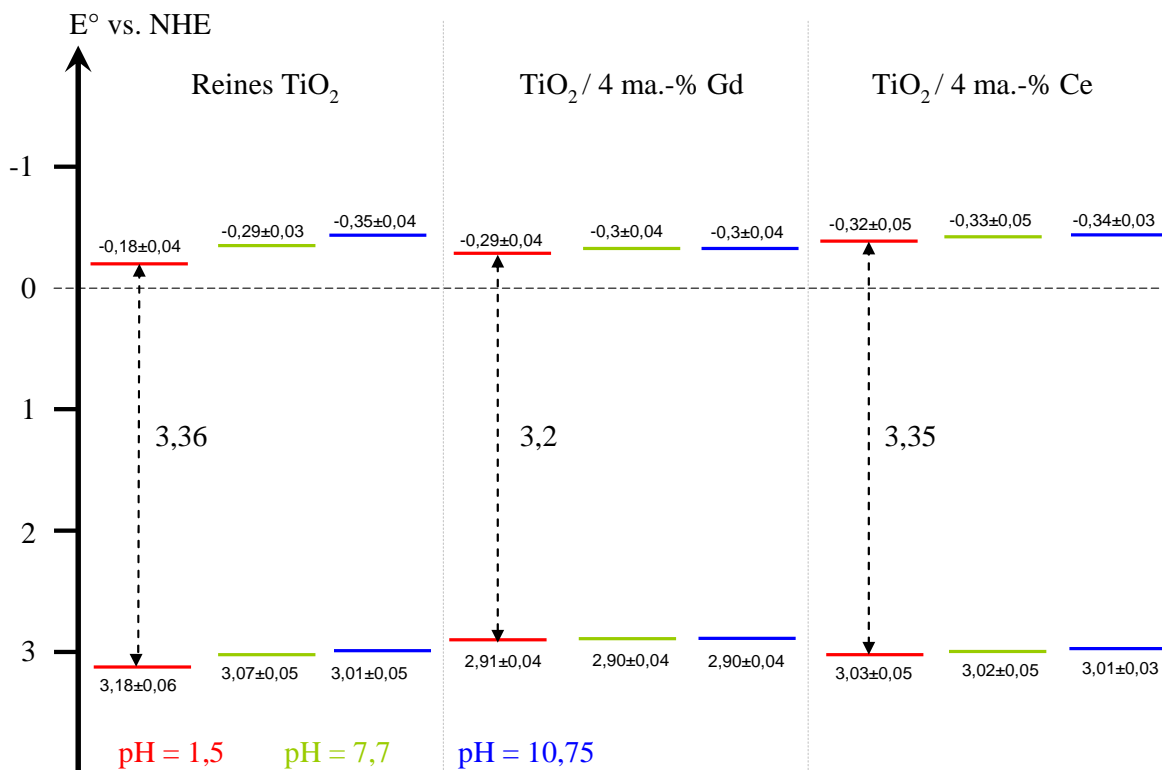


Abbildung 6-21: Lage der Valenz- und Leitungsbänder von undotiertem sowie mit jeweils 4 ma.-% dotiertem SOLECTRO®-TiO₂ (geglüht bei 400 °C)

Im direkten Vergleich der drei Photokatalysatoren zeigt sich, dass durch die Dotierung mit Cer bzw. Gadolinium die Lage der Valenz- und Leitungsbänder sowie auch die Größe der Bandlücke beeinflusst werden. Vergleicht man deren Potenziale bei pH = 1,5, so erfolgt durch die Dotierung eine Anhebung des Potenzials des Leitungsbandes. Gleichzeitig wurde die Lage des Valenzbandes angehoben (resultierend aus der kleineren Bandlücke sowie der Anhebung des Leitungsbandes). Bei pH = 7,7 wurde durch die Dotierung mit Gadolinium das Leitungsbandband nur um 0,01 V (von 0,29 V für reines TiO₂ auf 0,3 V für Gd-dotiertes) angehoben, während durch die Dotierung mit Cer eine Anhebung um 0,04 V resultierte. Das Potenzial des Valenzbandes änderte sich durch die Dotierung mit Cer um 0,05 V und wurde somit gegenüber dem Valenzband vom undotierten TiO₂ bei diesem pH-Wert angehoben. Die

Dotierung mit Gadolinium resultierte in einer noch stärkeren Anhebung des Leitungsbandes um etwa 0,28 V gegenüber dem undotierten TiO₂.

Bei basischen pH-Werten werden unterschiedliche Lagen des Leitungsbandes der dotierten TiO₂-Proben im Vergleich zu den reinen Schichten gefunden. So liegt das Leitungsband der Gadolinium-dotierten Probe niedriger als das des reinen TiO₂, während das der Cer-dotierten Schicht etwa das gleiche Potenzial besitzt. Durch die kleinere Bandlücke der Gadolinium-dotierten Schichten bzw. der etwa gleich großen Bandlücke der Cer-dotierten Proben kommt es allerdings dazu, dass deren Valenzbänder gegenüber den reinen Proben und bei diesem pH-Wert angehoben sind.

Die starke pH-Wert-Abhängigkeit der undotierten SOLECTRO®-TiO₂-Schicht spiegelt sich in einer höheren Aktivität bei niedrigen pH-Werten wider. Diese Abhängigkeit konnte für die mit Cer und Gadolinium dotierten Proben nicht gefunden werden. Aus diesem Grund wird angenommen, dass deren photokatalytische Aktivität mit abnehmendem pH-Wert nicht signifikant zunehmen wird. Diese These gilt es allerdings bei den photokatalytischen Untersuchungen zu prüfen.

6.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtcharakterisierung

Im Folgenden sollen die bestimmten Eigenschaften für die Schichten die aus den Standard-Elektrolyten präpariert wurden, nochmals kurz tabellarisch zusammengefasst werden. Diese stellen den Ausgangspunkt für die unter Punkt 7 erläuterten photokatalytischen Untersuchungen dar.

Tabelle 6-5: Zusammenfassung der bestimmten Schichteigenschaften

<i>Parameter</i> (Beschichtungsbedingungen in Tabelle 5-2)	<i>Temp</i> [°C]	<i>Probenbezeichnung</i>					
		<i>reines TiO₂</i>		<i>TiO₂/4 ma.-% Ce</i>		<i>TiO₂/4 ma.-% Gd</i>	
Dopand-konzentration im Elektrolyt [mol/l]		-		$2,5 \times 10^{-3}$		$2,5 \times 10^{-3}$	
Dopand-konzentration in der Schicht [ma.-%]		-		4		4	
Mittlere Schichtdicke [µm]		24		27		33	
Mittlere Masse der Schicht [g/m ²]		16		22		27	
BET-Oberfläche [m ² /g]	400	55		43		35	
Bandlücke [nm] / [eV]	400	369 / 3,36		370 / 3,35		388 / 3,20	
Ladungsnullpunkt bei pH _{pzc}	400	5,8		5,68		5,35	
		<i>Anatas</i>	<i>Rutil</i>	<i>Anatas</i>	<i>Rutil</i>	<i>Anatas</i>	<i>Rutil</i>
Phasenanalyse [ma.-%]	400	21	79	46	54	43	57
	550	17	83	48	52	37	63
	750	4	96	10	87	24	76
	950	0	100	0	95	0	94
Mittlere Partikelgröße [nm]	400	17	22	11	16	13	22
	550	28	25	9	13	20	17
	750	-	43	32	43	34	27
	950	-	234	-	161	-	99

6.3 Beitrag zur Theorie der Schichtbildung

6.3.1 Beobachtungen zur Schichtausbildung in Abhängigkeit von den Eigenschaften der gewählten Dopandverbindung

Der Schichtbildung beim SOLECTRO[®]-Verfahren liegt ein postulierter schrittweiser Dehydratisierungsprozess zugrunde [70], der letztendlich in der Ausbildung einer kristallinen TiO₂-Schicht endet. Dieses aufgestellte Postulat kann erhärtet werden, wenn man die Ergebnisse folgender Untersuchungen berücksichtigt:

























Für die Präparation der Elektrolyte wurden unterschiedliche Verbindungen gewählt, wobei die Konzentration des Dopanden stets die gleiche war. Die Konzentrationen der anderen Elektrolytbestandteile entsprachen denen des Standardelektrolyt E01. Einige der Elektrolyte sind in Abbildung 6-22 veranschaulicht.



Abbildung 6-22: Elektrolytgemische, die mit unterschiedlichen Verbindungen dotiert wurden. Die Konzentration des jeweiligen Dopanden beträgt 0,001 mol/l.

Es wurden Titansubstrate der Größe 1 × 1 cm² unter den in Tabelle 5-2 angegebenen Bedingungen beschichtet und anschließend an der Luft getrocknet. Die erhaltenen Schichten sowie die zugesetzte Dopandverbindung und eine Wertung der Schichtbildung gibt Tabelle 6-6 wieder.

Tabelle 6-6: Elektrolyte sowie Ansicht der Schichten, die aus diesen Elektrolyten unter Verwendung verschiedener Beschichtungszeiten erzeugt wurden.

<i>Elektrolyt</i>	<i>Beschichtungszeiten</i>			<i>Schichtausbildung</i> <i>Ja / Nein</i>	<i>Dopandverbindung</i> <i>c = 0,001 mol/l</i>
	<i>60 s</i>	<i>90 s</i>	<i>120 s</i>		
<i>E01</i>				Ja, sehr gut	
<i>ENi01c</i>				Ja, aber undicht	Ni(II)-acetat-Tetrahydrat
<i>ENb01</i>				Ja, gut	Nb(V)-n-butoxid
<i>ETa01</i>				Ja, gut	Ta(V)-n-butoxid
<i>ECr01</i>				Keine Schicht	Cr(III)-acetylacetonat (Elektrolyt nicht geeignet, Bildung unlöslicher Niederschlag)
<i>EV01a</i>				Keine Schicht	V-n-propoxid (Elektrolyt ungeeignet, Bildung unlöslicher Niederschlag)
<i>EV01b</i>				Ja, aber undicht	V(III)-acetylacetonat
<i>ERu01</i>				Ja, sehr gut	Ru(III)-acetylacetonat

Bei Auswahl der Dopandverbindungen wurde darauf geachtet, sowohl wasserhaltige wie auch wasserfreie Verbindungen zu verwenden. Der mit Nickel dotierte Elektrolyt konnte sowohl mit dem wasserhaltigen wie auch dem wasserfreien Nickel(II)-acetylacetonat dargestellt werden. Die Präparation beider Substanzen geschah im Vorfeld (Versuchsvorschrift Anhang C-2 und [95]). Die anderen Verbindungen waren kommerziell erhältlich (Sigma-Aldrich). Bevorzugt wurden Acetylacetonate ausgewählt, doch auch Alkoxide kamen zur Anwendung, sofern bei deren Verwendung klare Elektrolyte erzeugbar waren (d.h., es durfte sich während des Herstellungsprozesses kein unlöslicher Niederschlag ausbilden).

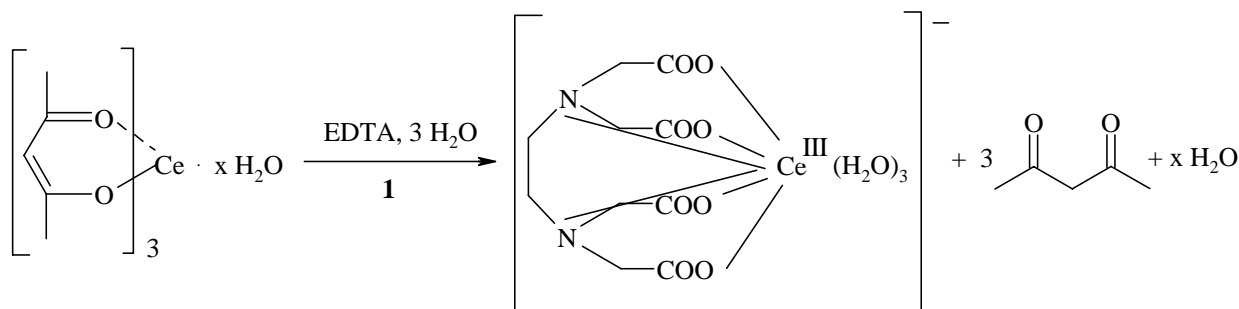
Wie der Tabelle und der Abbildung zu entnehmen sind, tragen vor allem wasserhaltige Dopandverbindungen zur Schichtausbildung bei. Dieses belegen vorrangig die Ergebnisse, die mit dem wasserhaltigen Nickel(II)-acetylacetonatdihydrat wie auch dem wasserfreien erhalten

wurden. Während des Präparationsprozesses des Elektrolyten wird die wasserfreie Verbindung hydratisiert. Dennoch ist diese nicht in dem Maße zu einer guten Schichtausbildung befähigt, wie es das bereits wasserhaltige Nickel(II)-acetylacetonatdihydrat vermag. Dies lässt den Schluss zu, dass durch die in dem Nickel(III)-acetylacetonatdihydrat eingelagerten Wassermoleküle möglicherweise die Abspaltung des Acetylacetons während der Elektrolytpräparation (vgl. Gleichung 3-2) verbessert wird. Dadurch kann eine größere Anzahl Ionen der Form $\text{TiO}(\text{OH})_3^-$ entstehen. Diese sind in der Lage, während der Beschichtung durch sukzessive Dehydratisierung zu einer verbesserten Schichtbildung beizutragen.

6.3.2 Beitrag zur Theorie der Schichtausbildung mit Fokus auf das mögliche Verhalten der Lanthanoide während des Beschichtungsprozesses

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen belegen zweifelsfrei die Existenz gebildeter Dopandverbindungen, wobei CeO_2 und $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in den jeweiligen Schichten identifiziert werden konnten. Wie aber kommt es zur Ausbildung dieser Verbindungen während des Beschichtungsprozesses? Eine Hypothese sei im Nachfolgenden am Beispiel des mit Cer dotierten Elektrolyten erläutert.

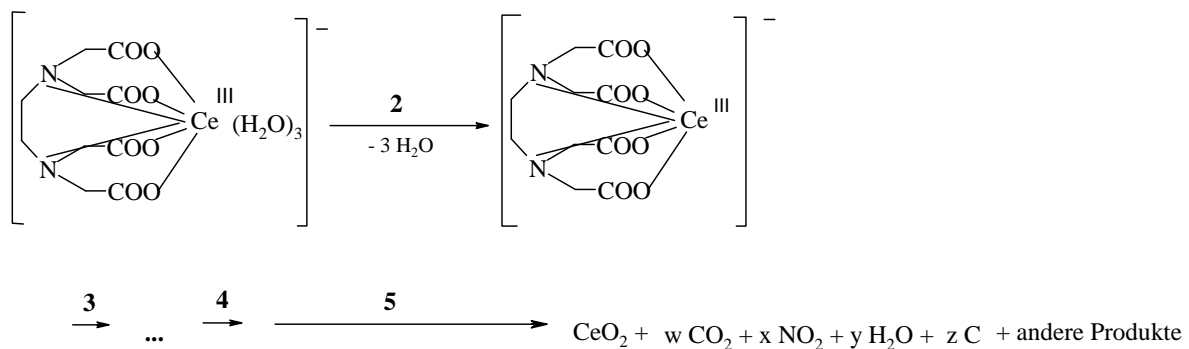
Betrachtet man einen gebrauchsfertigen Elektrolyt, so liegen neben dem Cer(III)-acetylacetonathydrat zeitnah auch das Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA- Na_2) sowie Wasser im Überschuss vor. Der acyclische mehrzählige Ligand EDTA kann im wässrigen Medium Komplexe der Form $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}$ ausbilden [96]. Die Entstehung des Komplexes (Reaktionsschritt 1) lehnt sich an die Theorie von Meyer an und ist in der folgenden Gleichung am Beispiel für den Cer-dotierten Elektrolyt dargestellt.



Gleichung 6-6

Die Bildung des Komplexes $[\text{Ce}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ sollte unter Abspaltung von 3 Molekülen Acetylaceton sowie x Molekülen Wasser erfolgen. Die große Anzahl frei werdender Moleküle trägt zur Triebkraft dieses Prozesses bei. Die obige dargestellte Gleichung soll eine Möglichkeit der Reaktionen aufzeigen, die während der Elektrolytpräparation auftreten können und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Allerdings sollte dieser gebildete Komplex aufgrund seiner Ladung prädestiniert sein, innerhalb eines angelegten elektrischen Feldes zur Anode zu gelangen, um sich dort in der abscheidenden Titandioxidschicht einzulagern

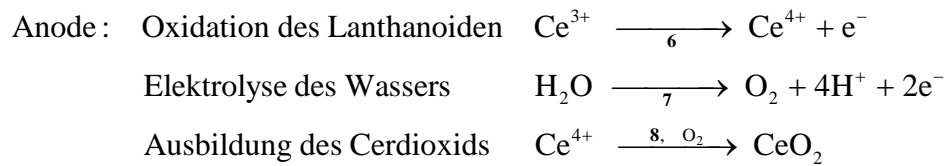
Wird dieser Elektrolyt nachfolgend einem Beschichtungsprozess unterzogen, so bildet sich an der Anode, an der das zu beschichtende Substrat kontaktiert ist, der plasmaartige Zustand aus. Demzufolge kann es zunächst zu Dehydratisierungsprozessen (Schritt 2) an den sich einlagernden Cer-Verbindungen kommen.



Gleichung 6-7

Nachfolgend oder bereits simultan zu dem Reaktionsschritt 2 können Oxidationsprozesse (Schritte 3 – 5) an dem $[\text{Ce}(\text{EDTA})]^-$ - Komplex stattfinden, so dass es zur (vollständigen oder teilweisen) Zersetzung des EDTA-Moleküls kommen kann. Letztendlich wird definitiv CeO_2 in der TiO_2 -Schicht ausgebildet. Es wird vermutet, dass sich daneben Kohlendioxid, Stickstoffoxide, Wasser, möglicherweise Kohlenstoff sowie weitere, bislang unbekannte Produkte bilden.

Durch die Kontaktierung des Titan-Substrates an der Anode wird das Ce^{3+} aus dem oben dargestellten Komplex zu Ce^{4+} oxidiert, wobei ein Elektron freigesetzt wird. Daneben erfolgt durch den Energieeintrag auch die Elektrolyse des Wassers, wobei Sauerstoffmoleküle freigesetzt werden. Diese können in einem nachgelagerten Schritt mit dem Cer(IV)-Ion zu dem kubischen Cerdioxid reagieren.



Gleichung 6-8

Mangels geeigneter Messmethoden kann diese Annahme nicht hinreichend bewiesen werden. Daher können nur häufige Beobachtungen sowie die Erfahrung bei der Elektrolytpräparation als Grundlage dieser These dienen. Allerdings führen diese Überlegungen sowie die Erörterung der erhaltenen Resultate zu einer Erhärtung des von Meyer postulierten Mechanismus der Schichtabscheidung durch Deposition und schrittweiser Dehydratisierung und tragen auch zum Verständnis der simultanen Abscheidung bei.

7 Lichtgetriebene Reaktionen an TiO₂

7.1 Herstellung von dotiertem Titandioxid mittels Sol-Gel-Verfahren als Referenz zu Solectro[®]-TiO₂ und Fixierung mittels Dip-Coating

Für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse für die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten mit anderen dotierten und undotierten Titandioxidproben wurden Referenzsubstanzen benötigt. Als reines, undotiertes TiO₂ kam P25 der Fa. Degussa (seit 2003 unter dem Namen AEROXID vertrieben) zum Einsatz. Daneben wurden mit Cer und Gadolinium dotierte Proben nach Xu et al. [59] auf der Basis des Sol-Gel-Verfahren hergestellt, deren detaillierte Herstellungsvorschrift im Anhang C-2 zu finden ist.



Abbildung 7-1: Mit Cer und Gadolinium dotiertes Titandioxid, das nach Xu et al. [59] auf Basis der Sol-Gel-Methode hergestellt wurde

P25 besitzt definierte Eigenschaften wie eine Partikelgröße von 21 nm und ein Anatas-zu-Rutil – Verhältnis von 70 : 30.

Die Sol-Gel-Proben hingegen sind nach allen absolvierten Präparationsschritten grobkörnig (~1 – 2 mm) und werden vor dem Gebrauch mittels Mörser und Pistill 10 min intensiv gemahlen. Die Abbildung 7-1 veranschaulicht, dass auch hier die mit Cer dotierte Probe eine intensiv gelbe Farbe besitzt, während die reine sowie die mit Gadolinium dotierte TiO₂-Probe weiß sind. Wie bei Xu et al. beschrieben, werden den Röntgenmessungen nach zu schließen bei diesen Proben lediglich reine Anatas-Phasen erhalten. Phasen, in denen Cer bzw. Gadolinium vorhanden sind, werden nicht erwähnt. Dennoch kommt es bei der Bestimmung der Bandlücke zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Zudem kristallisiert sich heraus, dass die mit Gadolinium dotierte Probe den photoinduzierten Nitrit-Abbau am besten

katalysiert. Die mit Cer versetzte Probe hingegen ist unreaktiver. Beide Dopanden bewirken eine Zunahme der Aktivität gegenüber dem reinen TiO₂.

Die Fixierung der Referenz-TiO₂-Proben erfolgte nach dem Dip-Coating-Verfahren. Dabei dienten dickliche Suspensionen von P25 (etwa 5 g in 10 ml destilliertem Wasser) und den Sol-Gel-Proben in Wasser als Basis, in die man einen Titanträger (2 × 5 cm² für die Untersuchungen zum Abbau von 4-Chlorphenol bzw. 1 × 3 cm² für die Methanolkonversion) eintauchte. Die haftenden Partikel trockneten an der Luft, ehe der Vorgang wiederholt wurde, bis die Schichten eine Dicke von etwa 25 - 30 µm aufwiesen (die Messung der Schichtdicke erfolgte stets in der Mitte des Substrates). Die Abscheidung des SOLECTRO[®]-TiO₂ erfolgte auf den gleichen Titan-Trägern, wobei die Schichten äquivalente Dicken aufwiesen. Vor dem Gebrauch wurden diese Proben 1 h bei 400 °C bzw. auch bei höheren Temperaturen gegläht. Welche thermische Behandlung für die Proben angewendet wurde, wird unter den nächsten Punkten erläutert.

7.2 *Heterogene Photokatalyse*

Für die Bestimmung der Aktivität von Photokatalysatoren werden verschiedene Verbindungen herangezogen, deren Umwandlung (oftmals wird eine vollständige Mineralisierung zu H₂O, CO₂ und eventuell Mineralsäuren angestrebt) über die Zeit beobachtet wird. Hierzu wird der Katalysator meist in wässriger Suspension mit dem Stoff in Kontakt gebracht und mit einer Lichtquelle bestrahlt. Als Modellsubstanzen finden hier einfache Alkohole und Ketone [97] Anwendung, aber auch Farbstoffe wie Methylblau [98,99], Methylorange [100] oder der Nitrit-Abbau [101] werden untersucht. Weiterhin werden Vertreter der Chlorphenole als Modellsubstanzen herangezogen [102].

Im Hinblick auf die in der Literatur verwendeten Modellsubstanzen ist es bemerkenswert, welch breites Spektrum TiO₂ photokatalytisch zu oxidieren vermag. Allerdings erschwert es die Vielzahl eingesetzter Reaktionen zunehmend, die Aktivität von Photokatalysatoren objektiv einzuschätzen, da den jeweiligen Stoffen auch unterschiedliche Abbaumechanismen zugrunde liegen. Zudem werden, wie unter Punkt 2.2.3 bereits angeführt, auch verschiedene Lampen und Bestrahlungsstärken verwendet. Es existiert keine „Standard-Reaktion“, und auch Standardbedingungen für die Durchführung einer Bestrahlung (vor allem die Festlegung von Bestrahlungsstärken) sind nicht definiert.

Um dennoch zumindest die nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellten TiO₂-Schichten untereinander vergleichen zu können, wurde auf zwei Methoden zurückgegriffen. Zum einen wurde die Reaktion des photokatalytischen Abbaus von 4-Chlorphenol mittels HPLC-Analyse untersucht, zum anderen kam die indirekte Bestimmung der gebildeten OH-Radikale durch Methanolkonversion zur Anwendung. Beide Methoden wurden bereits von Meyer [70] und Gorges [103] eingesetzt. Sie charakterisierten damit die in ihren Arbeiten eingesetzten TiO₂-Schichten, so dass auf Vergleichsdaten zurückgegriffen werden konnte.

Im Folgenden werden sowohl die Herstellung der dotierten Referenzsubstanzen wie auch die Durchführung der Modellreaktionen einschließlich Versuchsaufbau erläutert.

7.2.1 Abbau von 4-Chlorphenol an dotierten SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten

Versuchsaufbau

4-Chlorphenol und dessen Verwandte werden vielfach in der Literatur als Modellschubstanzen herangezogen, um die photokatalytische Aktivität von neuen bzw. neuartigen Katalysatoren zu untersuchen [104,105,106,107]. Für die Untersuchungen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, wurde der in Abbildung 7-2 schematisch dargestellte Versuchsaufbau herangezogen.

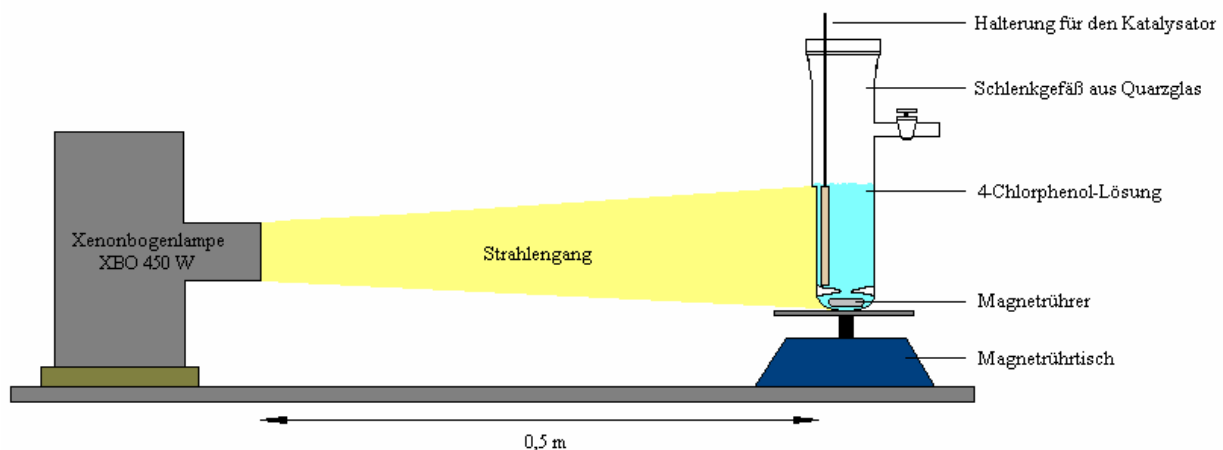


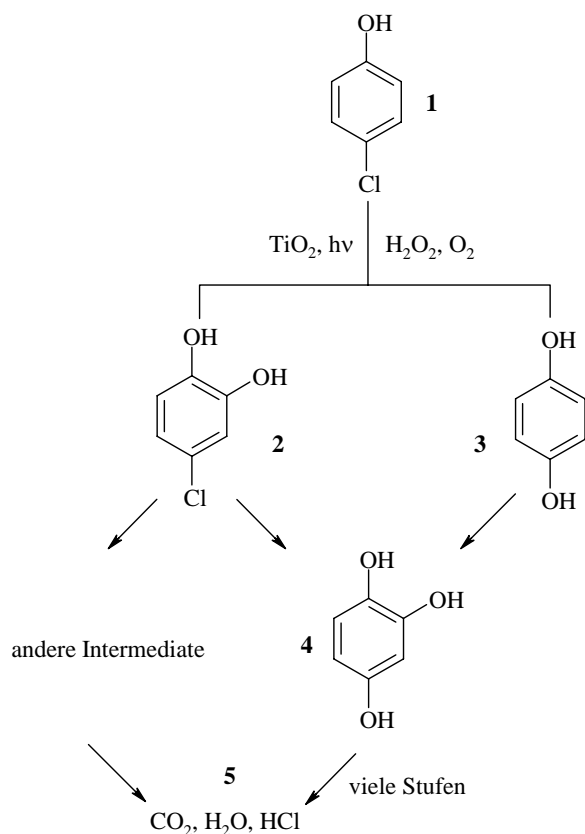
Abbildung 7-2: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestrahlung von 4-Chlorphenol in Anwesenheit des Solectro[®]-TiO₂

Die Probelösung mit 4-Chlorphenol und dem Katalysator befand sich 0,5 m von der Strahlungsquelle, einer Xenonbogenlampe XBO 450 W mit Wasserfilter (zur Filterung der IR-Strahlung) der Fa. Müller Elektronik Optik GmbH entfernt. Die Strahlungsstärke des Lichtes betrug in dieser Entfernung für den UV-A-Anteil $B_{UV-A}=1,8 \text{ mW/cm}^2$ (gemessen mit dem Photometer UVM-CP der Firma A.C.Peschl) und für den sichtbaren $B_{vis}=150 \text{ mW/cm}^2$

(Verwendung des NIST Traceable PHOTOMETER Model IL1400A, International Light). Diese Einstellung wurde für *ALLE* photokatalytischen Untersuchungen, auch die der Methanolkonversion, beibehalten. Die verwendeten Werte gehen mit den Strahlungsstärken konform, die auch praktisch eingesetzt werden, wobei oftmals noch höhere Bestrahlungsstärken eingesetzt werden [108]. Wurden Untersuchungen nur mit dem sichtbaren Anteil des Lichts der Xenonbogenlampe durchgeführt, so wurden die Wellenlängen $\lambda < 400$ nm mittels eines UV 4 Prinz Filter ausgeblendet (cut-off-Filter, Absorptionsspektrum des Filters befindet sich im Anhang B, Abbildung 0-13).

Analyse der Nebenprodukte

Die Gruppe um Li und Cabbage [104] befasste sich eingehend mit dem Abbaumechanismus von 4-Chlorphenol (**1**). Für die photokatalytische Abbaureaktion an dem Katalysator P25 TiO₂ konnten sie eine Vielzahl von Zwischenprodukten identifizieren. Als die bedeutendsten seien Benzochinon, 4-Chlorcatechol (**2**) und Hydrochinon (**3**) genannt. In dem im Folgenden dargestellten Schema 6-1 ist nur ein verkürzter Mechanismus des Abbaus von 4-Chlorphenol angegeben. Der postulierte ausführliche Abbaumechanismus befindet sich im Anhang B, Abbildung 0-19.



Schema 7-1

Die Zwischenprodukte Benzochinon, Hydrochinon und 4-Chlorcatechol sind mittels HPLC und Diodenarraydetektor bestimmbar. Durch die anschließende Spaltung des Benzolringes ist es auf diesem Wege allerdings nicht möglich, deren Folgeprodukte zu erfassen. Daher sollte sich auf die quantitative Bestimmung des 4-Chlorphenols konzentriert werden, dessen Konzentrationsabnahme über die Zeit verfolgt wurde. Die Darstellung der Ergebnisse des 4-Chlorphenolabbaus erfolgte in Raum-Zeit-Umsätzen (RZU), die gleichzeitig als Maß für die photokatalytische Aktivität dienen. Daneben geschah auch die Erfassung der Zwischenprodukte Benzochinon, Hydrochinon und 4-Chlorcatechol. Die Auswertung der Chromatogramme ergab allerdings eine extrem niedrige Konzentration dieser Stoffe, so dass deren quantitative Analyse unterblieb.

Präsentation und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden sollen verschiedene Abhängigkeiten des lichtinduzierten Abbaus von 4-Chlorphenol untersucht werden. Zum einen stand im Fokus zu untersuchen, ob Cer oder Gadolinium die Modellsubstanz besser zu mineralisieren vermag, zum anderen welcher optimale Gehalt an Dopand dafür in der Schicht vorliegen sollte. Die Basis stellt hierbei die unter Punkt 6.1.9 aufgestellte These dar, dass die photokatalytische Aktivität nicht signifikant vom pH-Wert der Lösung abhängig sein sollte, da während der Reaktion Salzsäure freigesetzt wird.

Weiterhin wurde der Einfluss der thermischen Behandlung des Katalysators auf den Abbau untersucht. Daneben erfolgte die Variation der Konzentration an 4-Chlorphenol, wobei der Dopandgehalt des Katalysators konstant blieb. Außerdem wurde der Dopandgehalt bei konstanter 4-Chlorphenol-Konzentration variiert. Für die Auswertung der Abbaukurven mussten die dargestellten Messwerte um den Blindwert bereinigt werden. Das detaillierte Vorgehen zur Bestimmung des Blindwertes befindet sich im Anhang C-2. Die Abbaukurven sind im Anhang A-2, Abbildung 0-6 und Abbildung 0-7 dargestellt. Zur Veranschaulichung und Diskussion der Ergebnisse wird der Abbau von 4-Chlorphenol in Raum-Zeit-Umsätzen dargestellt.

Abhängigkeit von der Art des Dopanden

Zunächst wurde die Abhängigkeit des 4-Chlorphenolabbaus von der Art des Dopanden untersucht. Hierzu wurde eine 0,5 mM Lösung gewählt, die in Gegenwart der Katalysatoren P25, reines TiO₂, TiO₂ / 4 ma.-% Ce, TiO₂ / 4 ma.-% Gd über eine Zeit von 2 h bestrahlt wurden. Die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten wurden bei 400 °C geglüht, wobei die thermische

Behandlung der Sol-Gel-Proben nach Vorschrift bei 550 °C erfolgte. In Abbildung 7-3 sind die erhaltenen Raum-Zeit-Umsätze, die aus den Abbaukurven zugrunde liegenden Gehaltsbestimmungen ermittelt wurden, für die Bestrahlung mit UVA/Vis- sowie nur Vis-Strahlung (Verwendung des cut-off-Filters) dargestellt.

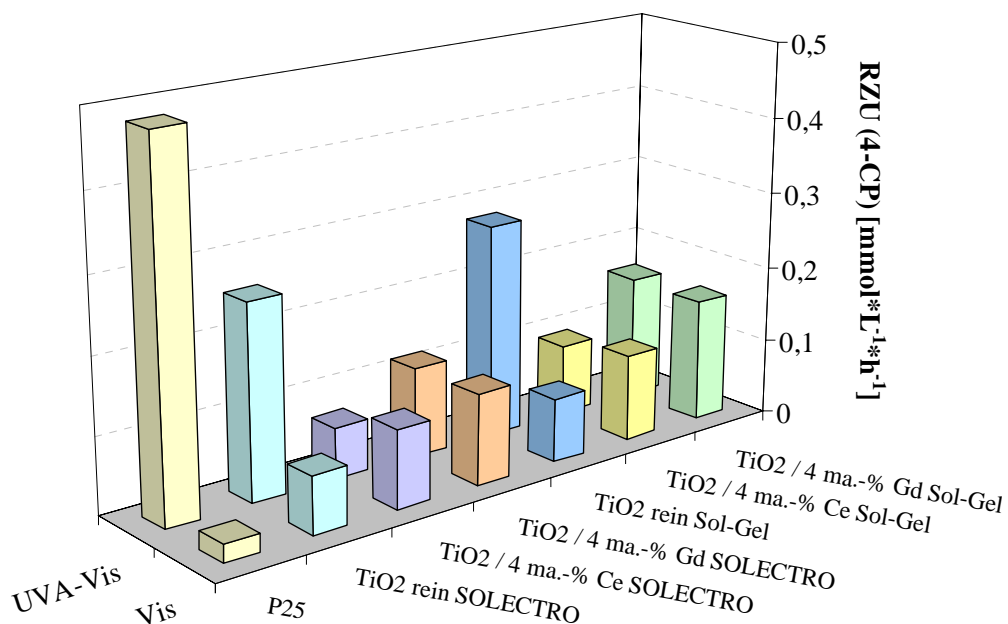


Abbildung 7-3: Darstellung der Raum-Zeit-Umsätze bei der Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung dotierter TiO₂-Katalysatoren sowie UVA/Vis-Strahlung sowie nur unter Verwendung sichtbarer Strahlung.

Ein direkter Vergleich der nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellten Schichten mit den Sol-Gel-Proben ergibt keinen signifikanten Unterschied des Abbauverhaltens bezüglich der Herstellungsverfahren (die Standardabweichung der Messungen betrug 0,34 %). Allerdings ist bei beiden der gleiche Trend zu verzeichnen: P25 baut 4-Chlorphenol unter Verwendung von UVA- und Vis-Strahlung schneller ab als die anderen Katalysatoren. Auch die jeweiligen undotierten Titandioxide sind dazu besser in der Lage. Betrachtet man die dotierten Katalysatoren, so ist die mit jeweils 4 ma.-% Gadolinium dotierte Probe aktiver wie die mit dem gleichen Gehalt an Cer versetzte Probe.

Wird die gleiche Lösung von 4-Chlorphenol allerdings unter Verwendung des cut-off-Filters bestrahlt, so ergibt sich ein anderes Bild. P25 ist unter diesen Bedingungen kaum in der Lage, die Modellsubstanz nennenswert abzubauen. Die nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren bzw. der Sol-Gel-Methode hergestellten Proben dagegen schon. Die Tendenz, dass die mit Cer und Gadolinium dotierten Proben besser als P25 in der Lage sind, 4-Chlorphenol nur mit sichtbarem Licht zu mineralisieren, ist deutlich erkennbar. Werden die dotierten Proben des SOLECTRO[®]-Prozesses betrachtet, so findet man keinen signifikanten Unterschied zwischen

den Cer- und Gadolinium-dotierten Proben. Die nach der Sol-Gel-Methode präparierten Substanzen hingegen zeigen zum einen ein geringfügig besseres Bestreben, 4-Chlorphenol abzubauen, wobei die mit 4 ma.-% Gadolinium dotierte Probe die ausgeprägteste Fähigkeit besitzt.

Abhängigkeit von der Dopandkonzentration

Für diese Untersuchungen wurden nur die nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellten Schichten untersucht und einander gegenübergestellt. Es wurde hierbei in einem Konzentrationsbereich des Dopanden in der Schicht von 0,01 – 0,1 ma.-% gearbeitet. Die Proben wurden nach der Präparation bei 550 °C geglüht und in einer Lösung mit 0,5 mmol/l 4-Chlorphenol der UVA-Vis-Strahlung der Xenonbogenlampe ausgesetzt. Anschließend wurde dieser Versuch unter Verwendung des cut-off-Filters wiederholt. Die Raum-Zeit-Umsätze für die mit Cer und Gadolinium dotierten Schichten sind in Abbildung 7-4 wiedergegeben. Die Standardabweichung der Messungen wurde mit 0,35 % ermittelt.

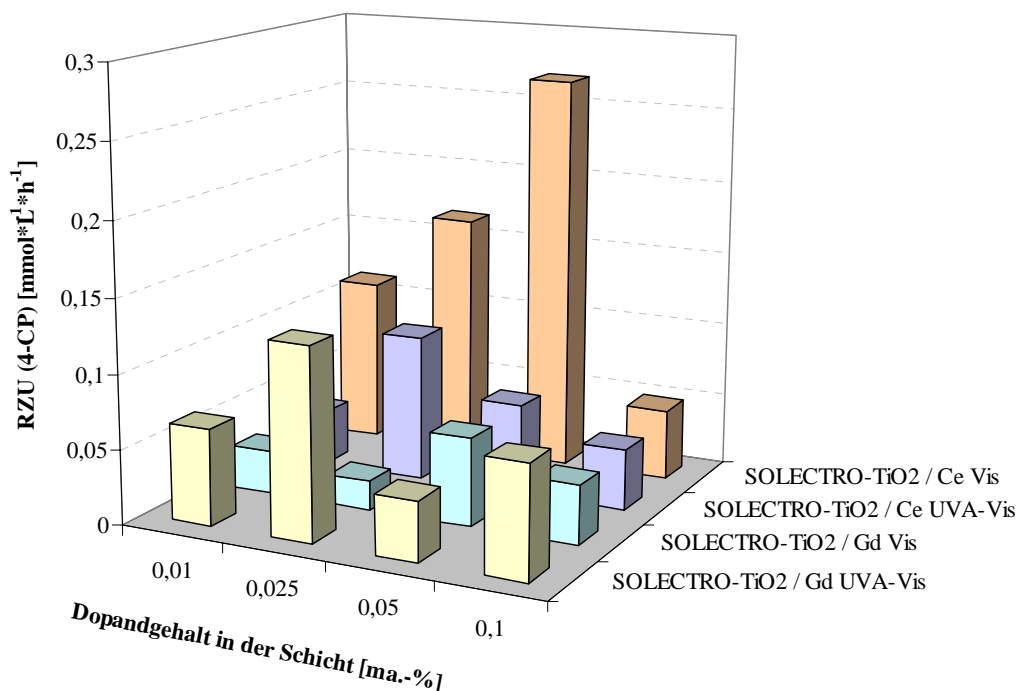


Abbildung 7-4: Abbau einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung dotierter SOLECTRO[®]-TiO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen Dopandgehalten sowie UVA- und sichtbarer Strahlung sowie nur mit Strahlung mit $\lambda > 400$ nm.

Der direkte Vergleich der Ergebnisse beider Dopanden gestattet die Aussage, dass beide Proben einen unterschiedlichen Einfluss auf den Abbau von 4-Chlorphenol haben. Unter Verwendung von Strahlung des UVA- und Vis-Bereiches besitzt die mit 0,025 ma.-% Gd

dotierte Probe die größte und die mit 0,025 ma.-% Ce dotierte Schicht eine leicht geringere Aktivität. Wird der cut-off-Filter ($\lambda > 400$ nm) verwendet, so erhält man ein anderes Ergebnis. Hier werden mit Cer als Dopanden größere Raum-Zeit-Umsätze als im UVA/Vis- Licht erzielt. Das beste Resultat liefert die mit 0,05 ma.-% Cer dotierte Schicht, gefolgt von der mit 0,025 ma.-% Ce dotierten Schicht. Die Gadolinium-dotierten Proben verzeichneten hier nur geringe Umsatzraten.

Abhängigkeit von der thermischen Behandlung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität der SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten wurden mit 0,05 ma.-% Dopand versehene Proben verwendet. Diese Proben wurden nach der Präparation bei 500 °C, 750 °C und 950 °C gegläht und anschließend in einer 0,5 mM 4-Chlorphenol-Lösung sowohl mit wie auch ohne cut-off-Filter bestrahlt. In Abbildung 7-5 sind die erhaltenen Raum-Zeit-Umsätze für die jeweils mit 0,05 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten Proben ohne Verwendung des Filters dargestellt.

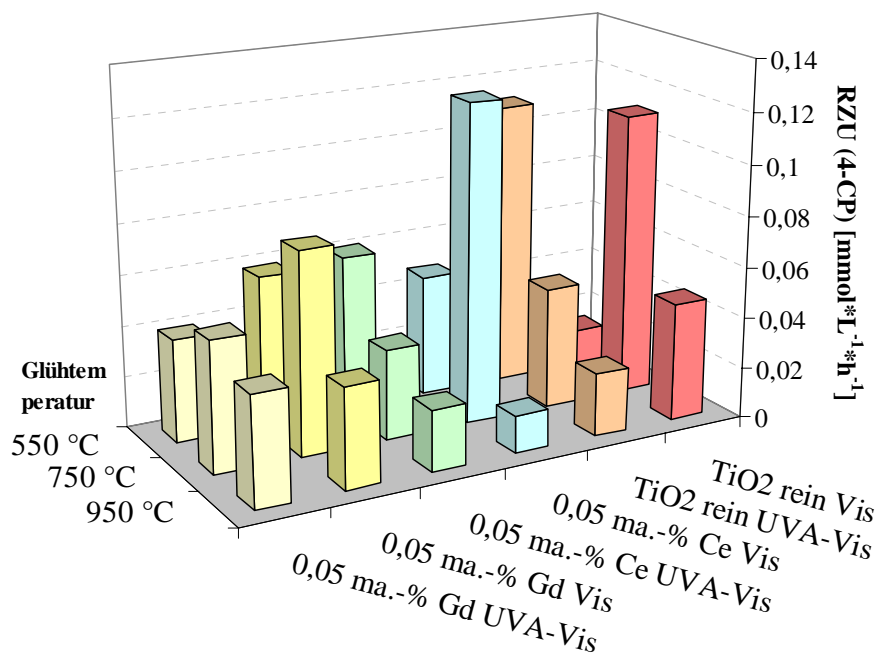


Abbildung 7-5: Abbau einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung mit 0,05 ma.-% Ce bzw. Gd dotierter TiO₂-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht wurden, und unter Verwendung von mit UVA/Vis bzw. nur Vis-Strahlung.

Der Vergleich der reinen mit den dotierten Proben zeigt, dass zum Teil signifikante Veränderung der photokatalytischen Aktivität mit zunehmender Glühtemperatur erzielt werden können. Wird reines SOLECTRO[®]-Titandioxid bei 750 °C gegläht und anschließend

mit sichtbarem Licht bestrahlt, so ist dessen Raum-Zeit-Umsatz mehr als doppelt so hoch wie bei anderen Glühtemperaturen. Eine mögliche Ursache stellt die Tatsache dar, dass dieses reine TiO₂ nach dem Glühen bei 750 °C bereits vollständig aus Rutil besteht. Dessen Bandlücke liegt bei 3,1 eV und ist demzufolge leichter mit sichtbarem Licht anzuregen, als es für das Anatas-Rutil-Gemisch der Fall ist, welches bei Temperaturen $T < 750$ °C vorliegt. Bei 950 °C hingegen führte vermutlich die durch das Glühen hervorgerufene künstlich induzierte Hydrophobie der Oberfläche dazu, dass die Lösung mit der Modellsubstanz an der Oberfläche nicht adsorbiert und somit auch nur ein geringer Raum-Zeit-Umsatz erreicht werden konnte. Werden dagegen die Ergebnisse für die mit Gadolinium dotierten Proben herangezogen, so zeigt sich, dass hier die auch bei 750 °C geprüfte Schicht die aktivste ist. Sie vermag 4-CP sogar besser abzubauen als die mit Cer dotierte Schicht.

Abhängigkeit von der 4-Chlorphenolkonzentration

Die für diese Untersuchung verwendeten SOLECTRO[®]-Schichten enthielten 4 ma.-% Dopand und wurden bei 400 °C geprüf. Die Bestrahlung erfolgte in Anwesenheit unterschiedlich konzentrierter 4-Chlorphenol-Lösungen (0,1 – 1,0 mmol/l). Es wurde sowohl mit wie auch ohne cut-off-Filter gearbeitet. In der folgenden Abbildung 7-6 sind die Raum-Zeit-Umsätze dargestellt.

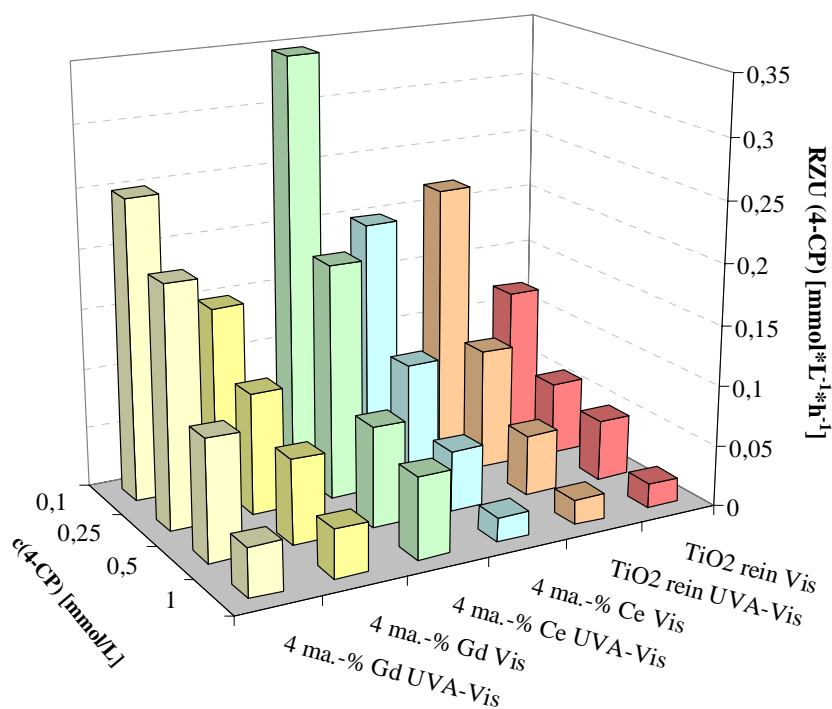


Abbildung 7-6: Abhängigkeit des photokatalytischen Abbaus von 4-Chlorphenol von der Konzentration unter Verwendung von UVA-Vis-Strahlung

Ein Vergleich der Photokatalysatoren zeigt die Abhängigkeit des Abbaus von 4-Chlorphenol von der Konzentration. Je weniger konzentriert die Lösung ist, umso schneller erfolgt ihr Abbau, unabhängig davon, welcher Katalysator während der Bestrahlung vorliegt. Dennoch ist ein leichter Trend zu verzeichnen. Die mit Cer dotierten Schichten besitzen offenbar eine etwas ausgeprägtere Fähigkeit, die Lösungen zu mineralisieren, wie vor allem bei der 0,1 mmolaren Lösungen deutlich wird. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine Blockierung der Oberfläche durch die große Anzahl von 4-Chlorphenol-Molekülen bei hochkonzentrierten Lösungen sein. Die weiteren Konzentrationen werden von beiden Katalysatoren unter Verwendung von UVA-Vis-Strahlung etwa gleich gut abgebaut. Die mit 4 ma.-% Gadolinium bzw. Cer dotierten Katalysatoren sind allerdings beide wesentlich besser in der Lage, 4-Chlorphenol abzubauen als der reine SOLECTRO[®]-TiO₂-Katalysator. Wird nur Strahlung mit Wellenlängen $\lambda > 400$ nm verwendet, so findet man auch hier den Sachverhalt wieder, dass schwach konzentrierte Lösungen schneller photokatalytisch abgebaut werden wie stärker konzentrierte Lösungen. Zudem zeigen die dotierten TiO₂-Proben die gleiche ausgeprägte Fähigkeit des Abbaus von 4-Chlorphenol.

Wie zu erwarten erfolgt die Abbaureaktion mit sichtbarem Licht nicht so gut wie unter zusätzlicher Verwendung der UVA-Strahlung. Es ist allerdings bemerkenswert, dass der Abbau vergleichsweise gut abläuft. Betrachtet man die Abbaukurve der 0,1 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung (siehe Anhang A-4), die in Anwesenheit des Cer-dotierten Katalysators der Vis-Strahlung ausgesetzt wurde, so sind nach 120 min 25 % der Ausgangskonzentration abgebaut. Wird mit UVA-Vis-Strahlung die Photokatalyse initiiert, so erhält man ebenfalls nach 120 min einen Abbau von etwa 55 %.

Messung von Leitfähigkeit und pH-Wert während einer Bestrahlung ohne cut-off-Filter

Während der Bestrahlung von 4-Chlorphenol erfolgten neben der Untersuchung der Abbauraten auch Messungen des pH-Wertes (Verwendung des pH-Meters MP220 der Firma Mettler Toledo sowie der Elektrode InLab 419) und der Leitfähigkeit (Nutzung des Messgerätes SevenEasy der Firma Mettler Toledo mit der Elektrode Inlab 730). Wie die in Abbildung 7-7 dargestellten Ergebnisse zeigen, nimmt der pH-Wert in den ersten Minuten einer zweistündigen Bestrahlung rapide ab, um nach etwa 40 Minuten ein etwa konstantes Niveau von pH = 2,9 zu erreichen. Zeitnah mit der Abnahme des pH-Wertes steigt die Leitfähigkeit stark an. Beide Parameterveränderungen sollten hauptsächlich auf die Bildung von Salzsäure HCl zurückzuführen sein und geben einen positiven Hinweis darauf, dass der lichtinduzierte Abbau von 4-Chlorphenol initiiert wurde.

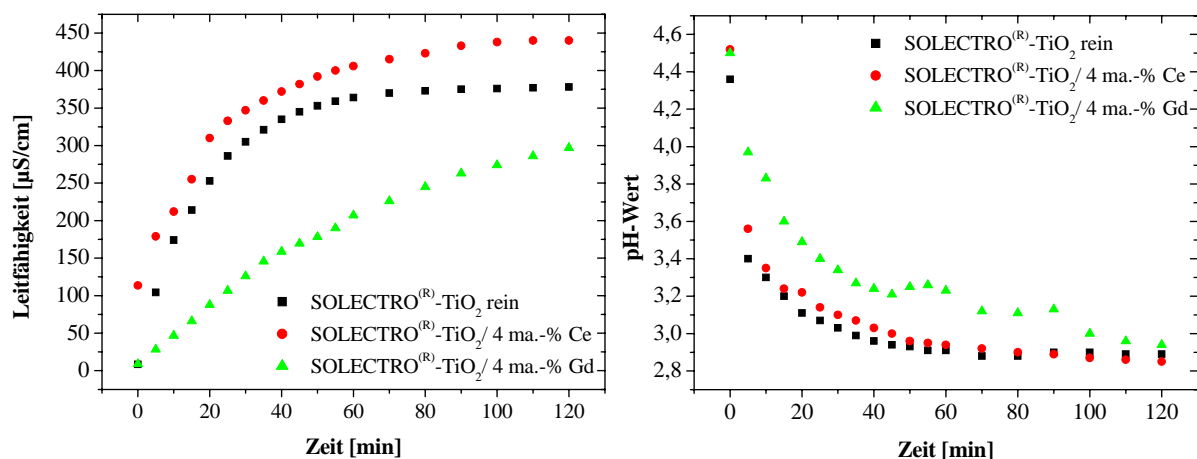


Abbildung 7-7: Bestimmung von pH-Wert und Leitfähigkeit während der Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung

Der nähere Vergleich der dargestellten Verläufe zeigt, dass die mit Gadolinium dotierten Schichten den pH-Wert der Lösung während der Reaktion weniger stark absenken bzw. die Leitfähigkeit nicht so stark erhöhen wie dies bei den anderen beiden Schichten der Fall ist. Dennoch werden für diese Schichten mindestens ebenso gute Abbauraten gefunden.

Die Abstraktion von Cl⁻ sowie die Absenkung des pH-Wertes können sich allerdings negativ auf die Photokatalyse auswirken. Wie Wang et al. [109] berichten, sind Chlorid-Ionen im sauren Milieu in der Lage, sich stark an die TiO₂-Oberfläche zu adsorbieren und so den Abbau einer organischen Substanz reduzieren. Unter neutralen oder basischen Bedingungen übt die Chloridkonzentration keinen Einfluss auf die Reaktion aus. Es existieren zudem Unterschiede, in welchem Maße der Abbau der gewählten Modellsubstanz durch pH-Wert oder Chlorid-Ionen-Konzentration beeinflusst wird. Dies kann je nach Substanz unterschiedlich sein [110]. In welchem Maße diese Forschungen auch auf den Abbau von 4-Chlorphenol durch die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten zutreffen, konnte in dieser Arbeit nicht ermittelt werden und bietet Raum für weiterführende Untersuchungen.

Die Fähigkeit der dotierten SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten, 4-Chlorphenol abzubauen, konnte bis an die Fähigkeit des P25 herangeführt werden. Zudem zeigen diese dotierten Schichten eine wesentlich bessere Fähigkeit des 4-CP-Abbaus, wie es bei P25 bzw. den undotierten SOLECTRO[®]-Schichten der Fall ist. Dennoch gibt diese Reaktion keine Auskunft darüber, welche Konzentration an Hydroxyl-Radikalen, also der eigentlichen reaktiven Spezies bei einer Abbaureaktion, der eingesetzte Katalysator in einer festgesetzten Zeit zu generieren vermag. Dieser Fragestellung soll unter Verwendung der Reaktion der Methanolkonversion

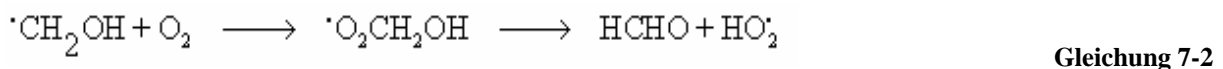
nachgegangen werden. Im Anschluss daran sollen beide Reaktionen hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität der Katalysatoren miteinander verglichen werden

7.2.2 Methanolkonversion

Um die katalytische Aktivität von Photokatalysatoren auf der Basis der an dem Photokatalysator generierten Hydroxyl-Radikale untersuchen zu können, wurde in der Arbeit von Käßbohrer [111] eine Screeningmethode entwickelt. Sie beruht darauf, dass Hydroxyl-Radikale mit aliphatischen Alkoholen durch Wasserstoffabstraktion einer C-H-Bindung reagieren. Bei Methanol können OH-Radikale nur das α -Wasserstoffatom abstrahieren, wobei das Hydroxymethyl-Radikal gebildet wird:



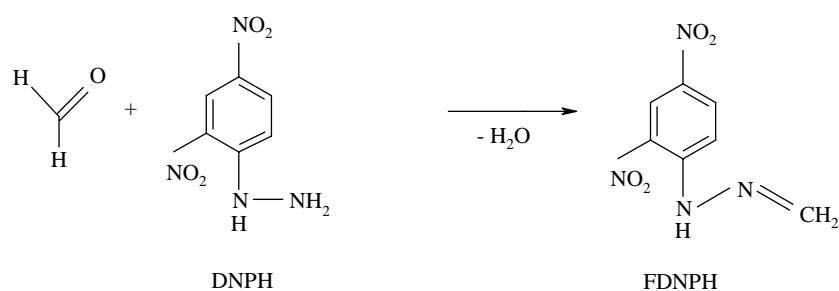
Das gebildete Hydroxymethylradikal reagiert anschließend mit dem gelösten Sauerstoff der Lösung quantitativ zu Formaldehyd:



Es sei anzumerken, dass nach Asmus et al. [112] Methanol nur zu 93 % von den OH-Radikalen am α -Wasserstoff angegriffen wird. Zu 7 % erfolgt der Angriff am Hydroxyl-Wasserstoff des Methanols. Da für die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten keine anderen Untersuchungen vorliegen, wird das oben dargelegte Verhältnis auch für die Wasserstoffabstraktion an heterogenen Systemen zugrunde gelegt. Demzufolge ergibt sich für die Konzentration an OH-Radikalen:

$$[\text{OH}^\bullet][\text{mmol/l}] = \frac{c(\text{HCHO})[\text{mmol/l}]}{0,93} \quad \text{Gleichung 7-3}$$

Weil Formaldehyd in der Flüssigphase schlecht erfassbar ist, wird es mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) zum entsprechenden Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon (FDNPH) laut Gleichung 7-4 derivatisiert. Beide Spezies, sowohl DNPH wie auch FDNPH, sind mittels HPLC bei 360 nm detektierbar.



Gleichung 7-4

Für die Durchführung der dargestellten Reaktion wurde wie in Anhang C-2 dargelegt vorgegangen, wobei stets 7 min bestrahlt wurde. Die Untersuchungen unter Verwendung von sichtbarem Licht erfolgten abermals unter Verwendung des UV 4 Prinz cut-off-Filters. Nach der Bestrahlung und der Derivatisierung der Proben wurde die Analyse mittels HPLC durchgeführt. Je Probe erfolgte eine Doppelbestimmung. Die Wiederholstandardabweichung betrug hierbei 5 %, welches als hinreichend genau erachtet wurde [111].

Es sollte untersucht werden, welche Konzentration an OH-Radikalen von den Katalysatoren generiert werden, wenn unterschiedliche Dopandkonzentrationen im Photokatalysator vorliegen. Zudem sollte am Beispiel der mit 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten Schichten der Einfluss der Glüh Temperatur auf die photokatalytische Aktivität untersucht werden. Hierbei bedeutet photokatalytische Aktivität den Raum-Zeit-Umsatz (RZU) an generierten Hydroxyl-Radikalen, normiert auf 1 h Bestrahlungszeit.

Die herangezogenen SOLECTRO[®]-Schichten hatten die Abmessungen 1 × 1 cm² und wurden nach dem Beschichtungsprozess einer definierten thermischen Behandlung unterzogen, wie sie in Tabelle 5-3 dargestellt ist.

Zum Vergleich der SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten mit anderen Titandioxidprodukten wurden wie beim 4-Chlorphenolabbau Dip-Coat-Proben auf Titansubstrat von P25 und dem Sol-Gel-TiO₂ mit unterschiedlichen Dopandgehalten hergestellt (vgl. Punkt 7.1). Die Referenzsubstanzen wurden allerdings keiner weiterer thermischer Behandlung zugeführt. Die Dip-Coat-Proben wurden so präpariert, dass sie die gleiche Schichtdicke und auch mit Katalysator belegte Fläche wie die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten aufwiesen. Es sei anzumerken, dass die Schichten der Dip-Coat-Proben aufgrund der Präparationsweise nicht so homogen ausgebildet waren, wie dies bei den SOLECTRO[®]-Schichten der Fall ist.

Abhängigkeit von der Dopandkonzentration

Mithilfe verschiedener Dopandkonzentrationen im TiO₂ sollte diejenige ermittelt werden, die die größte Konzentration an Hydroxyl-Radikalen zu generieren vermag. Die verwendeten SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten (dotiert und undotiert) wurden bei 400 °C gegläht. Die Sol-Gel-Proben wurden nach Vorschrift dargestellt und somit bei 550 °C gegläht. Sie enthielten die gleichen Dopandgehalte wie die SOLECTRO[®]-Schichten. Anschließend erfolgte die Präparation der Dip-Coats, wobei zum Vergleich auch Schichten von P25 angefertigt wurden. Anschließend wurde die Bestrahlung der Proben in methanolischer Lösung mit und ohne cut-off-Filter durchgeführt. Nach der Derivatisierung und der Analyse mittels HPLC, wurden folgende in Abbildung 7-8 dargestellten Ergebnisse erhalten. Zum direkten Vergleich sind die Raum-Zeit-Umsätze für P25 ebenfalls mit angegeben.

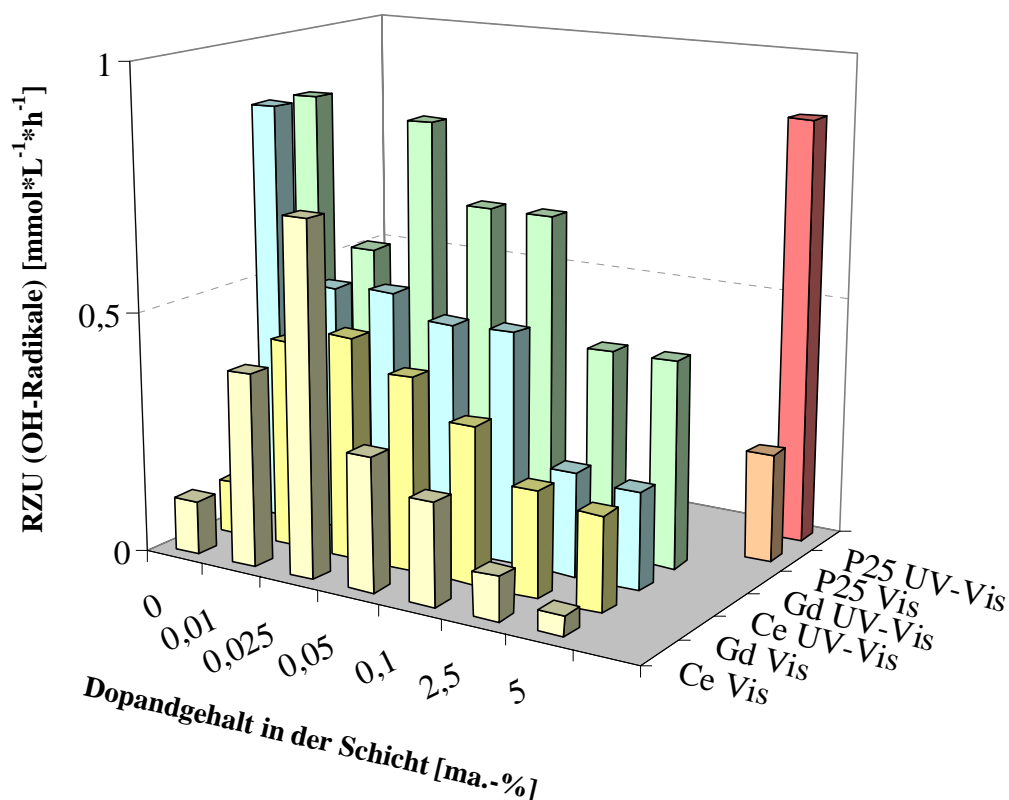


Abbildung 7-8: Raum-Zeit-Umsätze für die Generierung von OH-Radikalen in Abhängigkeit von der Dopandkonzentration für die nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellten Schichten

Betrachtet man die Ergebnisse der Raum-Zeit-Umsätze für die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten, so sind mehrere Dinge bemerkenswert. Zum einen sind die mit Gadolinium dotierten Proben photokatalytisch aktiver als die, die mit Cer dotiert wurden. Zum anderen wurde mit einer Gadolinium-dotierten Schicht (0,025 ma.-% Gd) beinahe die gleiche Konzentration an

Hydroxyl-Radikale generiert wie mit P25 Titandioxid (unter Verwendung von UVA-Vis-Strahlung).

Daneben konnte für die mit Cer dotierten Proben gezeigt werden, dass diese, wenn sie mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 400$ nm bestrahlt werden, bei einem Dopandgehalt von 0,025 ma.-% sehr hohe Raum-Zeit-Umsätze bei der Generierung von Hydroxyl-Radikalen aufweisen.

Die Gadolinium-dotierten Schichten sind hingegen im sichtbaren Bereich des Lichts nicht so reaktiv. Diese Ergebnisse für die qualitative Angabe der Aktivitäten decken sich mit denen, die für den 4-CP-Abbau erhalten wurden, auch wenn die Werte für den Raum-Zeit-Umsatz für 4-CP nicht direkt mit denen der Methanolkonversion vergleichbar sind.

Die als Referenz zu den SOLECTRO[®]-Schichten hergestellten Sol-Gel-Proben als Dip-Coates zeigen dagegen ein gänzlich anderes Verhalten, wie die folgende Darstellung der Raum-Zeit-Umsätze verdeutlichen soll.

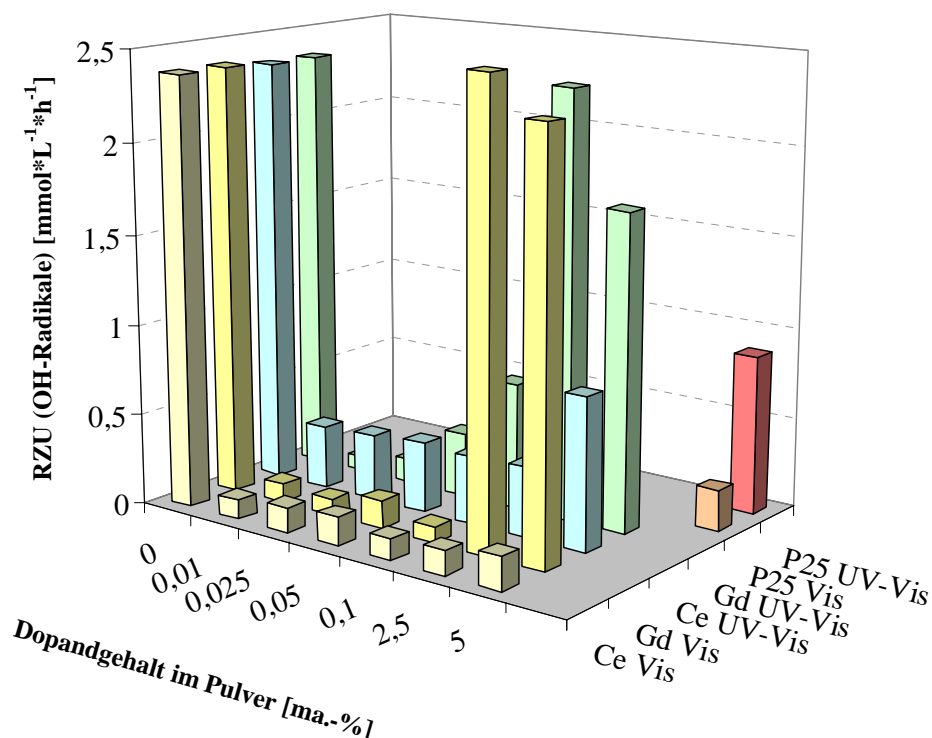


Abbildung 7-9: Raum-Zeit-Umsätze bei der Generierung von OH-Radikalen unter Verwendung der Sol-Gel-Proben sowie UVA/Vis-Strahlung bzw. nur Vis-Strahlung

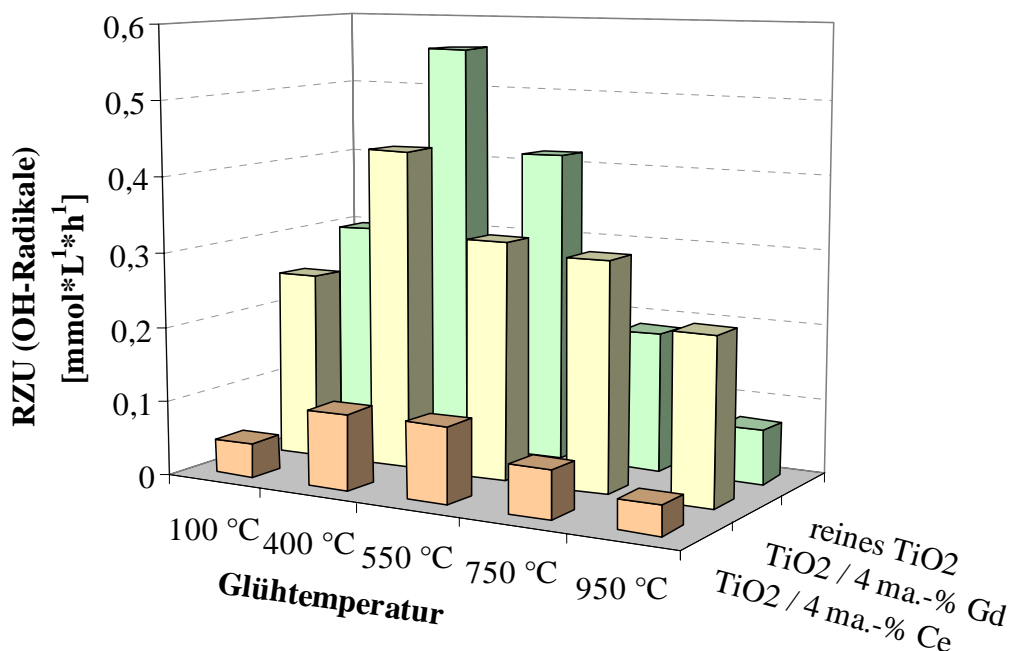
Zunächst fällt auf, dass das reine TiO₂ wesentlich mehr Hydroxyl-Radikale zu generieren vermag als die dotierten Proben. Erfolgt der Zusatz sehr geringer Dopandgehalte, so werden nur noch sehr wenige Hydroxyl-Radikale generiert. Betrachtet man das Verhalten von Gadolinium, so muss erst ein Mindestgehalt an Dopand erreicht werden, damit die

photokatalytische Aktivität wieder zunimmt. Bei einem Gadoliniumgehalt von 2,5 ma.-% werden so viele OH-Radikale generiert wie bei dem reinen Sol-Gel-TiO₂. Cer hingegen scheint in den untersuchten Konzentrationsbereichen lediglich eine Inhibierung der photokatalytischen Aktivität zu bewirken.

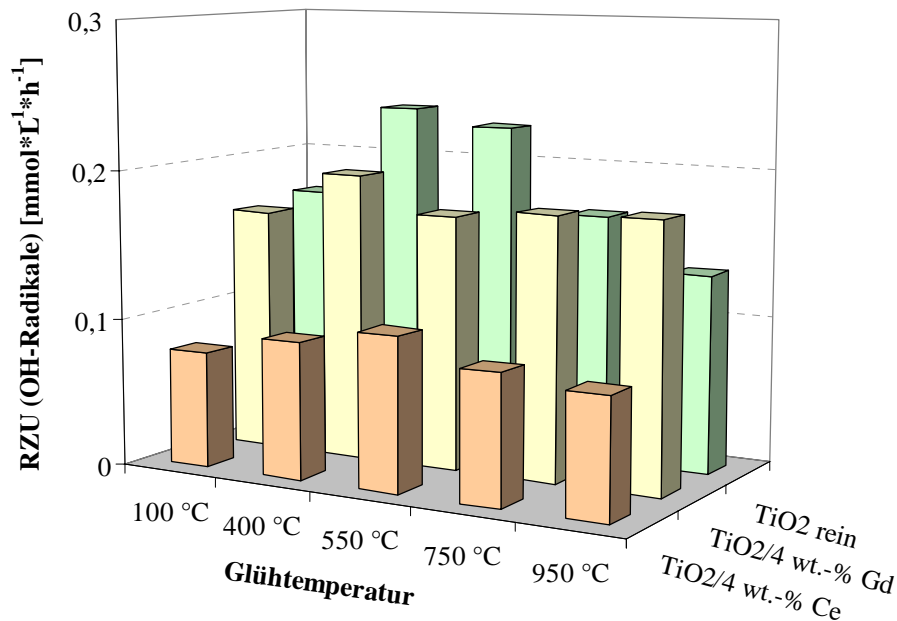
Vergleicht man das Verhalten beider dotierter Sol-Gel-Proben, so ist die photokatalytische Aktivität im UVA-Vis-Bereich wesentlich ausgeprägter als im untersuchten Vis-Bereich. Werden allerdings die Ergebnisse der Bestrahlung mit Licht $\lambda > 400$ nm einander gegenüber gestellt, so wird ersichtlich, dass die SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten in diesem Bereich eine höhere photokatalytische Aktivität besitzen als die nach der Sol-Gel-Methode hergestellten Proben.

Abhängigkeit von der thermischen Behandlung

Am Beispiel der mit 4 ma.-% dotierten Cer- und Gadolinium-Schichten soll der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Generierung von OH-Radikalen untersucht werden. In Abbildung 7-10 a) sind die Ergebnisse dargestellt, die für die Bestrahlung der Schichten ohne Filter erzielt wurden, und in Abbildung 7-10 b) finden sich die Resultate für die Bestrahlung unter Verwendung des cut-off-Filters wieder.



a) UVA-Vis-Strahlung



b) Vis-Strahlung (mit cut-off-Filter)

Abbildung 7-10: Bildung von OH-Radikale an undotierten bzw. mit jeweils 4 ma.-% Cer und Gadolinium dotierten SOLECTRO[®]-TiO₂-Katalysatoren unter Verwendung von a) UVA-Vis-Strahlung und b) Vis-Strahlung.

Es ist zweifelsfrei ersichtlich, dass die TiO₂-Schichten, die bei 400 °C geätzt wurden, die größte Fähigkeit besitzen, Hydroxyl-Radikale zu generieren. Dieser Sachverhalt trifft im Großen und Ganzen sowohl auf die Bestrahlung mit UVA-Vis-Licht zu wie auch auf die unter Verwendung des Filters. Werden die SOLECTRO[®]-Schichten dagegen bei höheren oder niedrigeren Temperaturen geätzt, so verringert sich insbesondere bei der Bestrahlung mit UVA- und Vis-Strahlung die photokatalytische Aktivität.

Die mit Cer-dotierten Schichten lassen bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine minimal höhere Aktivität vermuten, wenn sie bei 550 °C geätzt werden. Gadolinium-dotierte Schichten zeigen hingegen im sichtbaren Bereich kaum eine Veränderungen hinsichtlich der Menge an generierten Hydroxyl-Radikalen unter Variation der Ätztemperatur.

Daneben kristallisiert sich nochmals deutlich heraus, dass die mit 4 ma.-% Gadolinium dotierten Schichten mehr Hydroxyl-Radikale generieren als die die mit Cer dotierten Schichten.

7.2.3 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse des Abbaus von 4-Chlorphenol und der Methanolkonversion

Allgemein konnte festgestellt werden, dass Titandioxide, die auf unterschiedlichen Darstellungswegen hergestellt werden, hinsichtlich der Photokatalyse (Untersuchung der photokatalytischen Aktivität anhand einer Modellreaktion) nur begrenzt miteinander vergleichbar sind. Dies wurde bereits von Palmisano und Sclafani [113] gefunden. Weiterhin werden auch, wenn alle anderen Parameter konstant gehalten werden, unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten (ermittelt anhand der Raum-Zeit-Umsätze) bei der verwendeten Modellreaktion erzielt. Dies wurde bisher nur vermutet, konnte aber in dieser Arbeit belegt werden. Allerdings zeigen dieselben Katalysatoren bei den beiden Reaktionen auch dieselbe Tendenz bezüglich der Raum-Zeit-Umsätze.

Die Fähigkeit der SOLECTRO[®]-TiO₂-Katalysatoren, 4-Chlorphenol abzubauen, konnte durch die Dotierung mit Gadolinium bis nahe an die Eigenschaft von P25 herangeführt werden. Vor allem die Fähigkeit des 4-Chlorphenol-Abbaus unter Verwendung des sichtbaren Strahlungsanteils konnte durch die Dotierung mit Gadolinium wesentlich verbessert werden. Dies ist ein großer Fortschritt gegenüber dem reinen TiO₂, obwohl die Bestimmung der Bandlücken der Proben diese Eigenschaft nicht vermuten ließ. Zudem lässt sich grob abschätzen, dass die Gadolinium-dotierten Proben 4-Chlorphenol besser abzubauen vermögen, als es bei den mit Cer dotierten Schichten der Fall ist. Nachteilig für den Abbau der gewählten Modellsubstanz könnte im Fall des Gadoliniums die Art der Dotierung sein. Durch das Einbringen eines Ions mit Valenzen kleiner denen von Ti⁴⁺ (Gd³⁺) werden zusätzliche negative Ladungen in dem Kristallgefüge induziert. Diese können an der Oberfläche durch positive Gruppen wie Protonen H⁺ wieder kompensiert werden. Durch die Anlagerung des 4-Chlorphenol-Moleküls an diese Protonen kann es zur Abspaltung von HCl kommen, und infolge dessen wird der weitere Umwandlungs- und Abbauprozess eingeleitet. Die signifikante Abnahme des pH-Wertes während der Reaktion sowie die Zunahme der Leitfähigkeit stützen diese These. Andererseits ist es möglich, dass die negativen Zentren am dotierten TiO₂ abstoßend auf Nukleophile wie 4-Chlorphenol wirken, so dass es nur bedingt zu einem direkten Angriff der am TiO₂ gebildeten Hydroxyl-Radikale an das 4-Chlorphenol-Molekül kommen kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass für einige TiO₂-Schichten eine Abhängigkeit des 4-Chlorphenolabbaus von der Glühtemperatur der Proben besteht. Es wurde festgestellt, dass die bei 750 °C geglühten undotierten Probe unter Verwendung von Strahlung mit Wellenlängen $\lambda > 400$ nm einen besseren 4-Chlorphenolabbau bewirkten als die undotierte Probe bei Bestrahlung mit UVA/Vis-Strahlung. Reines SOLECTRO[®]-TiO₂

bewirkt mit zunehmender Glühtemperatur einen abnehmenden 4-Chlorphenolabbau. Dagegen ist eine sehr deutliche Abhängigkeit der Generierung von OH-Radikalen durch die Glühtemperatur bei diesen undotierten Proben gegeben. Wurden die SOLECTRO[®]-Schichten bei 400 °C gegläht, so war nach einer Bestrahlungszeit die größte Ausbeute an OH-Radikalen bestimmbar. Mit zunehmender Glühtemperatur wurden weniger OH-Radikale generiert. Für die Cer- bzw. Gadolinium-dotierten Schichten konnte ermittelt werden, dass auch bei diesen Proben die Aktivität beim 4-Chlorphenol-Abbau von der Glühtemperatur sowie der verwendeten Strahlung beeinflusst wird. Cer-dotierte Proben lieferten bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 400$ nm die größten Raum-Zeit-Umsätze.

Die Bestimmung der Abhängigkeit des 4-Chlorphenol-Abbaus von der Dopandkonzentration ergab, dass mit 0,025 ma.-% Gadolinium dotierte SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten den höchsten Abbau bewirkten. Dieses Ergebnis spiegelte sich auch in den Resultaten der Methanolkonversion wieder. Dort erzeugte diese Schicht ebenfalls die höchste Konzentration an OH-Radikalen innerhalb der festgelegten Bestrahlungszeit und erreichte damit nahezu das gleiche Ergebnis wie die Referenzsubstanz P25, die als Dip-Coat vermessen wurde. Gleichzeitig konnte auch die Konzentration an gebildeten OH-Radikalen ausschließlich unter Verwendung von sichtbarem Licht gegenüber P25 deutlich verbessert werden, wenn mit Gadolinium dotierte SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten verwendet werden. Die mit Cer dotierten SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten konnten keine besseren Ergebnisse erzielen und bewirkten in ihrer Gesamtheit kaum eine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.

Werden die Ergebnisse der Bestimmung des Ladungsnulldpunktes der reinen und mit jeweils 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium herangezogen, so ist die erhöhte Tendenz der OH-Radikalbildung der Gadolinium-dotierten Schicht ebenfalls erklärbar. Demnach wurde der Ladungsnulldpunkt dieser Probe bei pH = 5,35 bestimmt, während der für die Cer-dotierte Schicht bei pH = 5,68 ermittelt wurde. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Gadolinium-dotierten Proben eine größere Menge OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche zu adsorbieren vermögen und folglich auch eine höhere Ausbeute bei der Bildung von Hydroxyl-Radikalen erzeugen können. Für die dennoch nicht signifikant gesteigerte Fähigkeit der OH-Radikal-Bildung muss man gleichzeitig die Verringerung der BET-Oberfläche beachten, die durch die Dotierung im Vergleich zu den reinen Proben eingetreten ist.

Es ist bemerkenswert, dass die Proben, in denen nachweislich keine kristallinen Formen von CeO₂ bzw. Gd₂Ti₂O₇ vorhanden sind, eine derartige photokatalytische Aktivität besitzen. Da die Lanthanoide aber mittels ICP-MS-Analyse bestimmt werden konnten, können die Verbindungen beispielsweise in amorpher Form in der TiO₂-Schicht vorliegen. Wie den

Untersuchungen mittels Raman zu entnehmen ist, könnte es zur Ausbildung von Bindungen der Form Ti-O-RE (RE = Ce, Gd) gekommen sein, die aus der bloßen Anwesenheit von TiO₂ und CeO₂ bzw. Gd₂Ti₂O₇ resultiert. Diese „Bindungen“ bewirken zum einen die katalytische Aktivität, zum anderen können sie die Phasentransformation von Anatas zu Rutil inhibieren. Dies führt zu einem höheren Anatas-Anteil in der Schicht, der wiederum ebenfalls die erhöhte Aktivität verursachen könnte.

Die leicht gesteigerte Aktivität des Gadoliniums gegenüber der des Cers ist ebenso durch dessen Elektronenkonfiguration begründbar. Gadolinium besitzt die Elektronenkonfiguration [Xe] 4f⁷ 5d¹ 6s². Bei der Ionisierung zum Gd³⁺ werden die beiden Elektronen aus dem 6s-Orbital sowie 1 Elektron aus dem 5d-Orbital abgegeben. Damit verbleiben 7 Außenelektronen im 4f-Orbital und füllen dieses zur Hälfte. Aufgrund dessen ist das Gadolinium-Ion sehr stabil. Durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons in das f-Orbital oder die freien s- und d-Orbitale durch photoinduzierte Elektronentransferprozesse würde die stabile Elektronenkonfiguration gestört werden. Deshalb werden induzierte Elektronen leicht wieder abgegeben, um die besondere Stabilität wiederzuerlangen.

Neben den SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten wurden auch nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Referenz-Substanzen photokatalytisch untersucht. Prinzipiell zeigten die Sol-Gel-Proben unter Bestrahlung die Fähigkeit, sowohl 4-Chlorphenol abzubauen wie auch Formaldehyd aus Methanol zu bilden. Es ist allerdings bemerkenswert, dass hierbei die undotierte Probe eine sehr ausgeprägte photokatalytische Aktivität besitzt, die auch die der mit geringen Gehalten an Cer bzw. Gadolinium dotierten Proben sowie die P25-Proben bei weitem übertrifft. Schichten mit einem sehr geringem Dopand-Gehalt (0,01 – 0,1 ma.-%) sind allerdings kaum in der Lage, OH-Radikale zu generieren. Bei diesen geringen Konzentrationen scheint die Dotierung einen inhibierenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zu haben. Die photokatalytische Aktivität der dotierten Sol-Gel-Proben nimmt erst ab einem Gehalt > 0,1 ma.-% zu und zeigt beispielsweise bei 2,5 ma.-% Gadolinium eine ausgeprägte Fähigkeit der Generierung von OH-Radikalen. Cer hingegen vermag nur sehr geringe OH-Konzentrationen zu erzeugen, auch unter Verwendung hoher Dopandkonzentrationen.

Weitere Einflussgrößen auf die photokatalytische Aktivität von Katalysatoren stellen das bereits erläuterte Anatas-zu-Rutil-Verhältnis, die mittlere Teilchengröße und möglicherweise die BET-Oberfläche dar. Diese Parameter wurden durch die Dotierung ebenfalls verändert und greifen in die photokatalytische Aktivität mit ein. In welcher Größenordnung dies der Fall ist, lässt sich aufgrund der Herstellungsmethode nur schwierig quantifizieren. Denn durch die

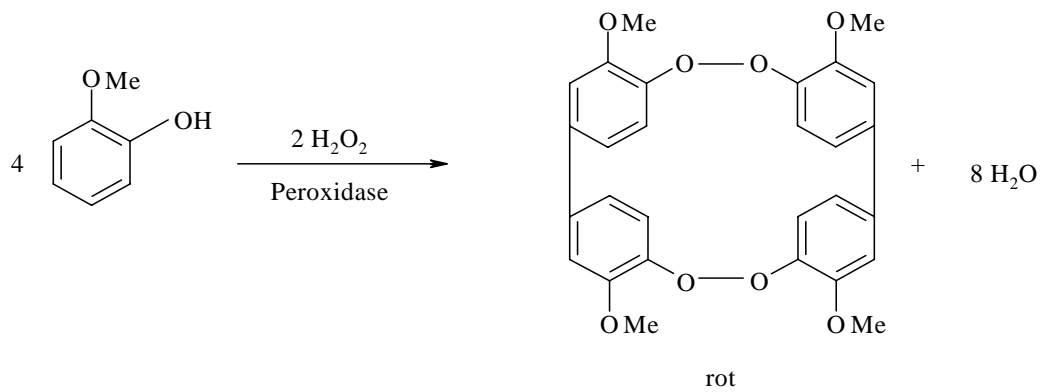
Zugabe einer geringen Konzentration einer Lanthanoid-Verbindung sind beinahe alle denkbaren Parameter des Schichtcharakters verändert worden. Möglich sind daher nur richtungsweisende Aussagen, die kurz dargestellt werden.

Mit zunehmender Dopand-Konzentration erhöht sich der Anatas-Anteil in den TiO₂-Proben, allerdings verringert sich auch die photokatalytische Aktivität. Die höchste Aktivität besitzen Proben, die einen sehr geringen Dopand-Gehalt haben und ein Anatas-zu-Rutil-Verhältnis von etwa 20 : 80 aufweisen. Weiterhin verringert sich mit zunehmendem Dopandgehalt die BET-Oberfläche, so dass auch dieser Umstand zur geringeren photokatalytischen Aktivität der SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten beitragen könnte. Die Aktivität der Schichten kann zudem durch eine geschickte Wahl der Glüh Temperatur erhöht werden.

7.2.4 Entwicklung eines optischen Schnelltests zum Screening von Photokatalysatoren auf Basis einer biochemischen Reaktion mittels Guajacol und Peroxidase

Es existieren bereits einige Reaktionen, die dafür genutzt werden, um die katalytische Aktivität von Photokatalysatoren wie TiO₂ zu bestimmen. Als ein Beispiel dafür sei die bereits unter Punkt 7.2.2 erläuterte und angewandte Methanolkonversion erwähnt.

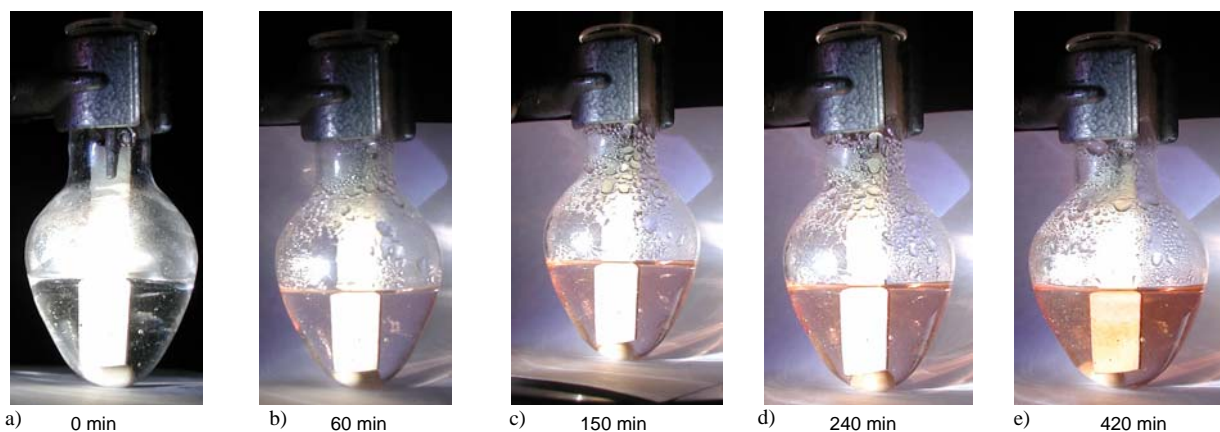
In der Biochemie und den Ernährungswissenschaften wird ein Farbttest verwendet, um Peroxidase in Meerrettich nachzuweisen. Hierbei wird auf frischen Meerrettich etwas Wasserstoffperoxid und eine Lösung aus Guajacol in einem Citrat / Phosphatpuffer (pH = 5) gegeben. Ist das Enzym Peroxidase anwesend, so katalysiert es die in Gleichung 7-5 dargestellte ablaufende Kondensation von je vier Äquivalenten Guajacol und Wasserstoffperoxid zu Tetraguajacol und Wasser unter Ringschluss und Bildung von zwei Etherbrücken.



Gleichung 7-5

Bei dem optischen Schnelltest für das Screening der Photokatalysatoren wird auf diese Reaktion zurückgegriffen. Allerdings wird in diesem Fall nicht Wasserstoffperoxid zugegeben, um die Peroxidase nachzuweisen, sondern es erfolgt die Zugabe von Peroxidase, um sich bildende Hydroxyl-Radikale durch die Anregung des Photokatalysators mit Strahlung zu erfassen. Die Entstehung von Wasserstoffperoxid während der Bestrahlung eines Photokatalysators konnte bereits von Shiraishi et al. [114] bewiesen werden.

Für die biochemische Reaktion wurden in einem Kolben aus Quarzglas der Citrat / Phosphat-Puffer (pH = 5) und Guajacol vorgelegt und mit katalytischen Mengen Meerrettich-Peroxidase versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe des fixierten TiO₂-Katalysators. Unter Rühren wird dieser Versuchsaufbau vor eine Xenon-Bogenlampe XBO 450 W gestellt und über einen bestimmten Zeitraum bestrahlt (die detaillierte Versuchsvorschrift befindet sich im Anhang C-2). Bereits nach etwa einer Stunde ist die Rotfärbung des Tetragujacols deutlich erkennbar, wie auch die Abbildung 7-11 veranschaulicht.

Abbildung 7-11: Bildung von Tetragujacol aus Guajacol durch Bestrahlung eines TiO₂-Katalysators.

Der Grad der Rotfärbung zu einem bestimmten Zeitpunkt, beispielsweise nach 30 min, wird mittels UV-Vis-Spektrometer quantifiziert und sollte einen Aufschluss darüber geben, wie aktiv ein Photokatalysator ist. Je aktiver der Katalysator, umso schneller sollte die Rotfärbung auftreten. Das wäre ein Maß dafür, wie viele Hydroxyl-Radikale durch die Aktivierung des Photokatalysators gebildet werden und somit gleichbedeutend mit der Aktivität.

Diese Methodenentwicklung wurde nur unter Verwendung der SOLECTRO[®]-TiO₂-Katalysatoren durchgeführt, da diese in genügend fixierter Form vorlagen. Bei den Dip-Coate-Proben der Sol-Gel-Referenzsubstanzen sowie des P25 wurde beobachtet, dass sich diese Schichten durch den Rührvorgang zunehmend vom Träger ablösten und anschließend suspendiert in der Lösung vorlagen. Somit waren diese Proben mit denen von SOLECTRO[®]-TiO₂ nicht mehr vergleichbar. Deshalb wurde von der Bestimmung dieser Proben Abstand genommen.

Es erfolgten die Untersuchungen von jeweils mit 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium dotierten TiO₂-Schichten sowie der Vergleich mit einer undotierten Schicht. Die Abmessung der beschichteten Substrate betrug 2 × 5 cm². Sie wurden entsprechend Tabelle 5-2 beschichtet. In der folgenden Abbildung 7-12 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung den Ergebnissen der Methanolkonversion gegenüber gestellt, da beide Reaktionen auf der Bildung von Hydroxyl-Radikalen beruhen.

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die gebildete Menge an Hydroxyl-Radikalen bei beiden Reaktionen nicht gleich ist. Durch die biochemische Reaktion können anhand des Tetraguajacols wesentlich weniger OH-Radikale erfasst werden als dies bei der Methanolkonversion der Fall ist.

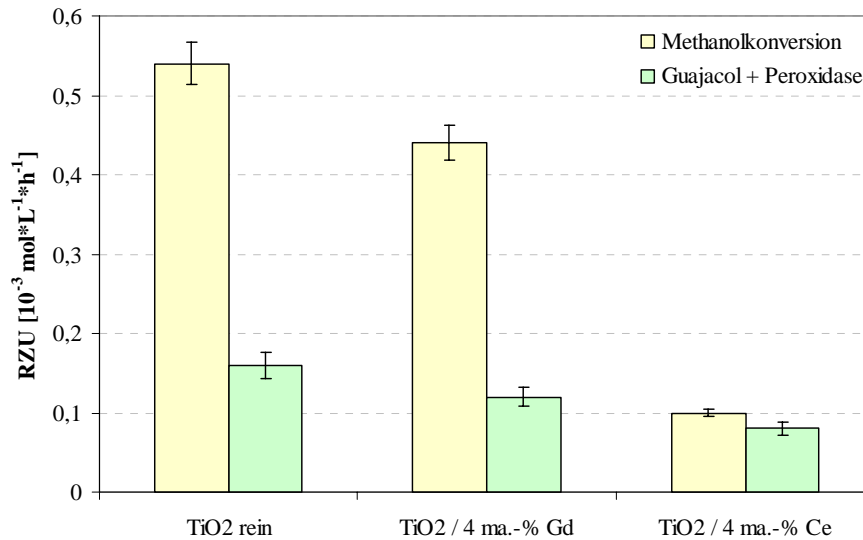


Abbildung 7-12: Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Bildung von OH-Radikalen nach der Methode mit Guajacol und Peroxidase und nach der Methode der Methanolkonversion, jeweils bestimmt nach einer Bestrahlungszeit von 30 min.

Dennoch zeichnet sich innerhalb der Katalysatoren ein Trend ab. Die in der gewählten Konzentration dotierten TiO₂-Schichten generieren auch bei dieser Reaktion weniger OH-Radikale als die undotierten Proben. Dieser Sachverhalt wurde schon bei der Methanolkonversion festgestellt.

Die Wiederholstandardabweichung der Bestimmung beträgt bei der Methanolkonversion 5 %. Bei der Reaktion mit Guajacol und Peroxidase wurde diese allerdings zu 10 % ermittelt. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass während der lichtinduzierten biochemischen Reaktion komplexere Prozesse auftreten. Während bei der Methanolkonversion hauptsächlich die Bildung von Formaldehyd erfolgt (zu 93 %), können bei der Reaktion des Guajacols Nebenreaktionen wie beispielsweise der photokatalytische Abbau der Verbindung erfolgen.

Fazit: Die entwickelte biochemische Reaktion mittels Guajacol und Peroxidase ist eine attraktive und kostengünstige Methode für einen ersten, qualitativen Überblick über die Fähigkeit der Photokatalysatoren, Hydroxyl-Radikale durch Bestrahlung zu generieren. Für eine quantitative Aussage über die tatsächliche Menge der gebildeten OH-Radikale sollte aber weiterhin die Methanolkonversion herangezogen werden.

Im Folgenden werden weiterführende Untersuchungen dargelegt, die sich mit der Anwendung der dotierten TiO₂-Schichten in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (FSSZ) beschäftigen. Dabei wurde weniger Augenmerk auf die vollständige Charakterisierung der FSSZ gelegt als vielmehr auf die Messung von Strom-Spannungs-Kurven. Diese wurden ermittelt, indem die TiO₂-Schicht, mit und ohne Farbstoff belegt, mit Licht der Xenonbogenlampe unter Verwendung der bereits genannten Bestrahlungsstärken bestrahlt wurde.

7.3 Photostrom-Messungen

Grundlagen

Wie im Kapitel 2.2.1 in der Abbildung 2-2 dargelegt, können durch das Auftreffen von Licht einer geeigneten Wellenlänge die Titandioxidpartikel angeregt werden, d.h. es werden Elektronen aus den Valenzbändern über die Bandlücken hinweg in das Leitungsband des Halbleiters transferiert. Es kommt somit zu einer Separation von Ladungen, da das Valenzband vermehrt positive und das Leitungsband negative Ladungen trägt, und zur Induktion einer Spannung, die mithilfe eines Multimeters (Strom- und Spannungsmessgerät) gemessen werden kann. Für Degussa P25 in Suspension (50 ml 1 molare KCl-Lösung in deionisiertem Wasser, 0,6 g TiO₂) wird hierfür ein Wert von -0,59 V erreicht, der auch für SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten gefunden wird. Dieser resultierende Strom wird Photostrom genannt und ist ein Maß dafür, wie viele Elektronen während der Bestrahlung vom Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Ein hoher Photostrom bedeutet demnach eine große Anzahl von transferierenden Ladungsträgern.

Versuchsaufbau

Um den Photostrom unter reproduzierbaren Bedingungen messen zu können, wurde in Abbildung 7-13 dargestellter Versuchsaufbau realisiert.

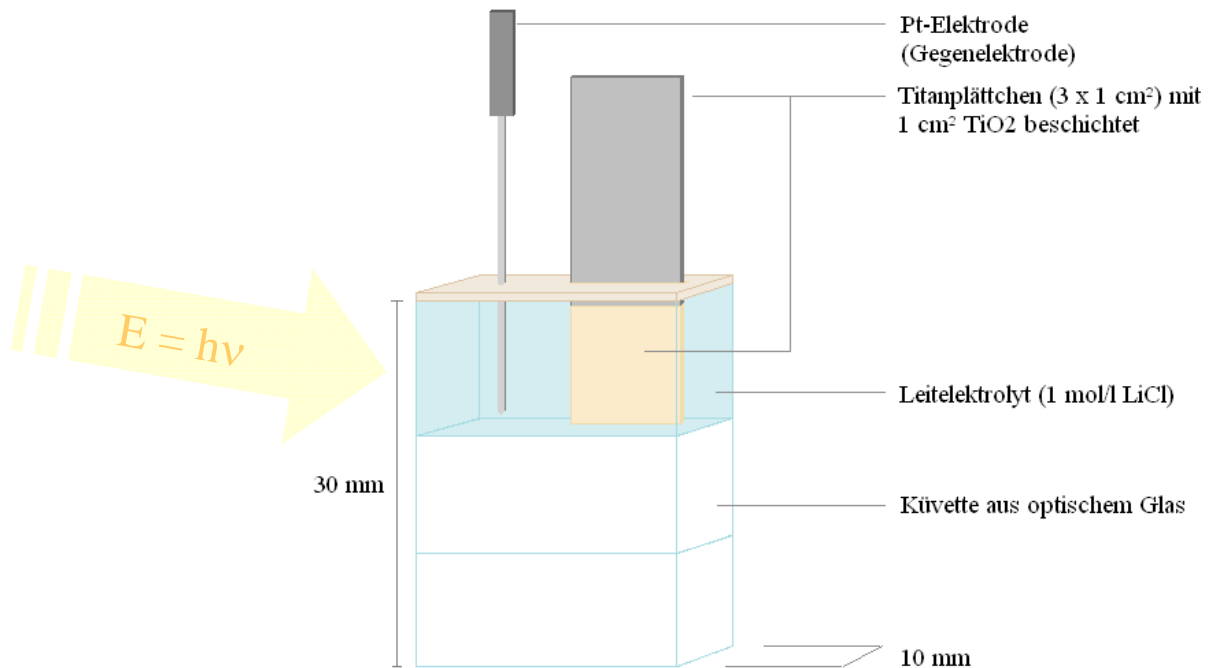


Abbildung 7-13: Aufbau zur Messung des Photostroms

In einer Küvette aus optischem Glas befindet sich ein Leitelektrolyt, in den neben dem zu untersuchenden haftenden TiO₂ (Titandioxid-Elektrode) eine Platin-Referenzelektrode eintaucht. Das 1 × 3 cm² messende Titan-Substrat wurde nur auf einer Fläche von 1 × 1 cm² mit TiO₂ nach besonderer Vorschrift versehen [19] (vgl. auch Anhang C-2). Das frei bleibende Metall des Substrates wird wie die Platin-Elektrode elektrisch leitend kontaktiert und mit der Messeinheit Autolab der Fa. eco chemie verbunden, die sowohl Photospannung wie auch Photostrom mittels GPES-Software messen und graphisch darstellen kann. In folgender Abbildung ist der Verlauf einer solchen Strom-Spannungs-Kurve dargestellt. Sie unterscheiden sich lediglich in dem voreingestellten Potenzial, dass zum einen kathodisch und zum anderen anodisch sein kann.

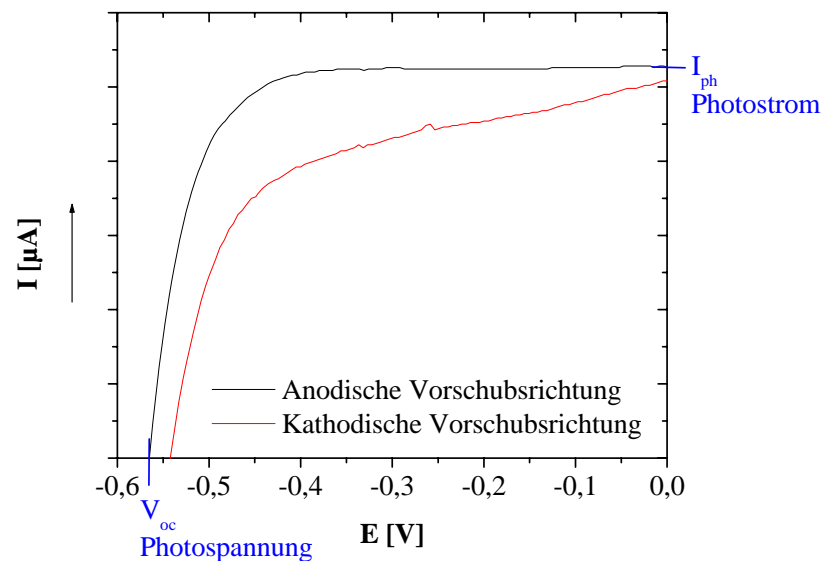


Abbildung 7-14: Verlauf von Photostrom-Photospannungskurven in anodischer und kathodischer Vorschubsrichtung

Unter Kurzschlussbedingungen (die Spannung beträgt Null) wird der maximale Strom erreicht (I_{ph} , Photostrom). Befindet sich das System unter Leerlaufbedingungen (dann ist der generierte Photostrom gleich dem Rekombinationsstrom und der Gesamtstrom der Zelle beträgt Null), so wird die maximale Spannung erhalten. Definiert wird er als Leerlaufspannung oder Photospannung V_{oc} (open circuit potential).

Durchführung und Ergebnisse

Für die reinen wie auch die dotierten Titandioxidproben wurden die Messungen des Photostroms und der Photospannung durchgeführt. Die Ergebnisse des Photostroms sind im Folgenden den Ergebnissen der lichtinduzierten OH-Radikalbildung der Methanolkonversion gegenüber gestellt. Es zeigte sich eine bemerkenswerte Korrelation der Ergebnisse zwischen den beiden Messmethoden.

In Abbildung 7-15 angegeben sind zunächst die Proben sowie deren Dopand und dessen Konzentration. So besagt beispielsweise die Bezeichnung Gd0,025, dass die verwendete SOLECTRO[®]-TiO₂-Schicht mit 0,025 ma.-% Gadolinium dotiert war. Daneben wurden reine TiO₂-Schichten untersucht, nämlich die nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren hergestellte sowie eine mittels Dip-Coating produzierte Schicht von P25. Alle Proben wiesen eine Schichtdicke von rund 30 μm und die Abmessungen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ auf, wobei die Dip-Coat-Schicht von P25 sehr ungleichmäßig ausgebildet war. Unter Zuhilfenahme des oben vorgestellten Versuchsaufbaus wurden die Proben mit der Xenonbogenlampe ($B_{UVA} = 1,8 \text{ mW/cm}^2$,

$B_{\text{vis}} = 150 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt und die Photospannungs-Photostrom-Kurven aufgenommen. Die Werte für den Photostrom jeder Schicht sind in roten Punkten dargestellt, während die Ergebnisse für die Konzentration der generierten Hydroxyl-Radikale derselben Schicht in blauen Säulen wiedergegeben sind.

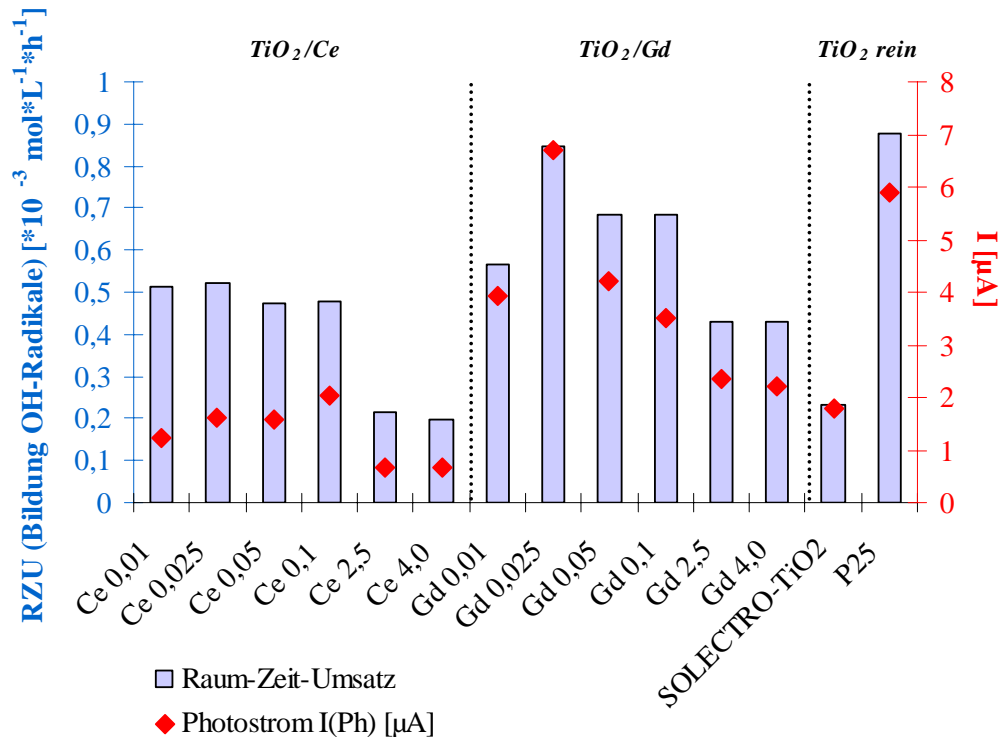


Abbildung 7-15: Korrelation des Photostroms mit dem Raum-Zeit-Umsatz generierter OH-Radikale

Es ist ersichtlich, dass die erhaltenen Photoströme den gleichen Trend aufweisen wie die Ergebnisse der gebildeten Hydroxyl-Radikale. Beispielsweise generiert die mit 0,025 ma.-% Gadolinium dotierte Schicht einen Photostrom von rund 7 µA. Gleichzeitig werden bei dieser Schicht Raum-Zeit-Umsätze von 0,85 mmol·L⁻¹·h⁻¹ erzielt. Dagegen bildeten höher und niedriger an Gadolinium konzentrierte Schichten weniger Hydroxyl-Radikale, und sie generierten auch einen geringeren Photostrom.

Wie Fidler [19] in ihrer Arbeit darlegte, können undotierte SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten für den Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (FSSZ) dienen. Ziel ist es hierbei, das Licht der Sonne (oder einer geeigneten künstlichen Strahlungsquelle) effizient in elektrische Energie umzuwandeln. Dafür wird das Titandioxid mit einem Metallpolypyridylkomplex versehen, der über Carboxylat-Ankergruppen an der Titandioxidoberfläche fixiert ist. Hauptsächlich kommen Komplexe mit Ruthenium als Metallzentrum zum Einsatz, aber auch Osmium ist beschrieben. Daneben wird die Anzahl der Ankergruppen variiert sowie auch die

Art und Anzahl der Substituenten. Bei Fidler kristallisierte sich der Komplex Di-(2,2'-bipyridyl)-4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridyl-Ruthenium(II) (Abkürzung: (bpy)₂Ru(dcbpy)) als der geeignetste Farbstoff heraus. Der Komplex wurde in Form seines Hexafluorophosphat-Salzes dargestellt, in Acetonitril gelöst und anschließend eingesetzt.

Die Anbindung des Komplexes geschieht über Sorptionsprozesse (die detaillierte Versuchsvorschrift ist Anhang C-2 zu entnehmen). Hierfür wird die Schicht über 24 h in einer 3×10^{-4} molaren Lösung des Farbstoffes in Acetonitril belassen. Anschließend kann auch von dieser mit Farbstoff beladenen Schicht die Photostrom-Photospannungs-Kurve unter Bestrahlung mit der Xenonbogenlampe aufgenommen werden. Dazu ist allerdings ein modifizierter Elektrolyt notwendig, dessen Zusammensetzung im Anhang A-3, Tabelle 0-12 wiedergegeben ist.

In Abbildung 7-16 sind die Ergebnisse der Ermittlung des Photostromes für reine und mit 0,025 ma.-% Dopand versetzte SOLECTRO[®]-TiO₂-Proben mit und ohne Farbstoff dargestellt, wie sie für eine Bestrahlung mit der Xenonbogenlampe (es wurde nur sichtbares Licht mit einer Bestrahlungsstärke von $B_{\text{vis}} = 150 \text{ mW/cm}^2$ verwendet) erhalten wurden.

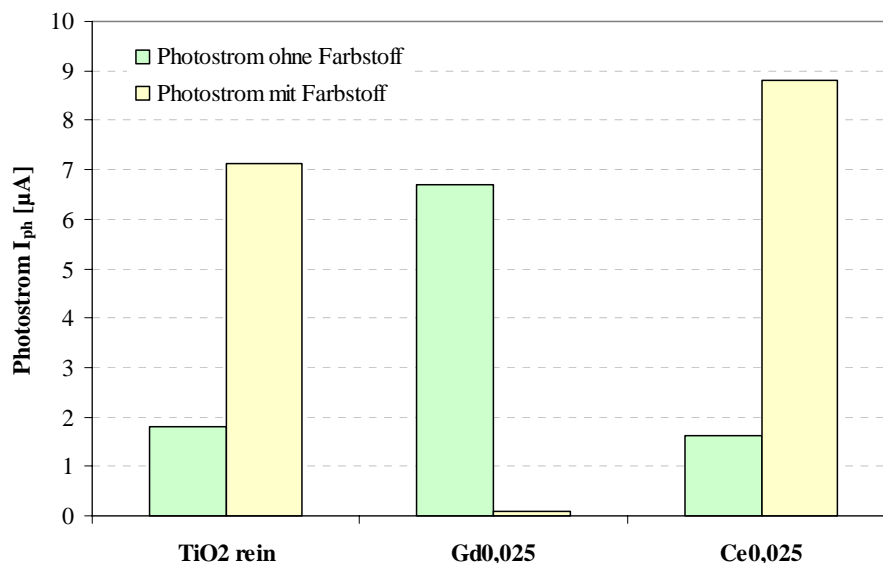


Abbildung 7-16: Werte für die erhaltenen Photoströme von SOLECTRO[®]-Schichten, die mit und ohne Farbstoff versehen durch die Bestrahlung mittels XBO450 W generiert wurden.

Für die undotierten TiO₂-Schichten wird ein mehr als dreimal so hoher Photostrom gefunden, wenn die Schichten mit dem Farbstoff [(bpy)₂Ru(dcbpy)] belegt werden. Dies ist nach Fidler [19] auch zu erwarten gewesen. Betrachtet man hingegen die dotierten TiO₂-Proben, so werden für die Schichten ohne Farbstoff sehr unterschiedliche Photoströme erzielt. Die Gadolinium-dotierte Schicht generiert einen hohen Strom, während die Cer-dotierte Schicht

einen geringeren Strom liefert. Die Belegung der Schichten mit dem genannten Farbstoff bewirkt im Anschluss allerdings eine Umkehrung der Verhältnisse: Der vormals hohe Photostrom der Gadolinium-dotierten Schicht vermindert sich extrem, während der Strom der Cer-dotierten Schicht signifikant ansteigt.

Die Erklärung für diese Ergebnisse könnte in der Theorie der farbstoffsensibilisierten Solarzelle sowie der Verschiebung der Leitungsbänder durch die Dotierung begründet liegen. Hierzu muss kurz auf die Funktionsweise der FSSZ eingegangen werden, wobei die energetischen Vorgänge schemenhaft in Abbildung 7-17 dargestellt sind.

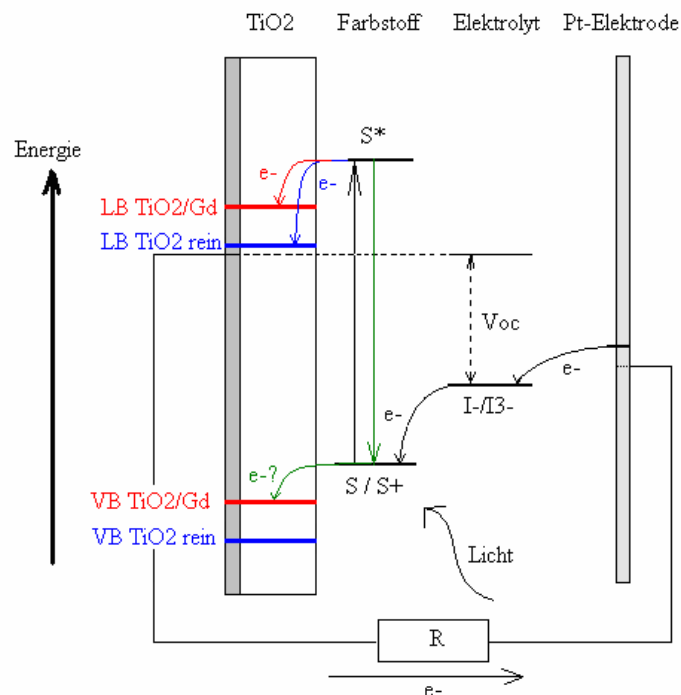


Abbildung 7-17: Arbeitsweise und Energiebänder einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Bei der Arbeitsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle wird durch die Beleuchtung zunächst am Farbstoff ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), das am Ruthenium lokalisiert ist, zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Bipyridyl-Liganden angehoben. Da das LUMO energiereicher ist als das Leitungsband des reinen Titandioxids (blau dargestellt), wird ein Elektronenübergang auf den Halbleiter möglich. Der Farbstoff wird oxidiert, der Halbleiter reduziert. Je größer die energetische Triebkraft für diesen interfacialen Elektronentransfer ist, desto größer wird der Photostrom. Durch Änderungen der Lage des Leitungsbandes sowie durch Änderung der Protonenkonzentration an der Titandioxidoberfläche ändert sich auch die elektronische Struktur des Titandioxids. Über einen elektrischen Kontakt kann das injizierte Elektron in

eine Platin-Elektrode geleitet werden, wo es anschließend in einen Elektrolyten abgegeben wird, der ein I/I₃⁻ - Redoxpaar enthält. Dieses trägt über Redoxprozesse zur Weiterleitung des Elektrons an den Farbstoff bei, der seinerseits wieder reduziert wird, so dass ein geschlossener Kreislauf entsteht.

Die Ergebnisse der mit Cer dotierten Schichten ähneln denen, die mit der undotierten TiO₂-Schicht erhalten werden. Das kann seine Ursache darin haben, dass die Valenz- und Leitungsbänder beider Proben sehr ähnliche Niveaus besitzen (resultierend auch aus einer ähnlichen Größe der Bandlücke), so dass auch analoge Ergebnisse bezüglich des gemessenen Photostroms erhalten werden. Der Elektronentransfer vom Farbstoff auf den dotierten Halbleiter sollte folglich eine ähnlich große Triebkraft aufweisen, wie es für die undotierten TiO₂-Schichten der Fall ist.

Durch die Dotierung mit Gadolinium wurden allerdings andere Bedingungen hinsichtlich der Lage von Valenz- und Leitungsband induziert, da sich die Leitungsbänder (für Gd rot dargestellt) im Vergleich zur undotierten TiO₂-Schicht angehoben haben. Daneben sind aber auch die Valenzbänder der Gadolinium-dotierten Probe durch deren verminderte Bandlücke gegenüber den reinen TiO₂-Proben angehoben. Dies könnte dazu führen, dass die Elektronen, die über das Iodid-Triiodid-Redoxpaar zum Farbstoff transportiert werden, zwar zu einer vollständigen Reduktion des Farbstoffmoleküls führen, dabei aber in einem nächsten Schritt die Elektronen in das Valenzband des Halbleiters (grün dargestellt) weiterleiten.

Weiterhin ist es ebenso denkbar, dass die Anwesenheit des Gadoliniums den Rekombinationsprozess vom Farbstoff (Übergang des Farbstoffes vom angeregten Zustand in den Grundzustand) fördert, verursacht durch die Elektronenkonfiguration des Gadoliniums. Wie bereits erwähnt besitzt Gd³⁺ ein halb gefülltes 4f-Orbital, während die s- und d-Orbitale leer sind, worin dessen hohe Stabilität begründet liegt. Ein zusätzlich von dem Farbstoff induziertes Elektron würde diese Stabilität zerstören, so dass eine große Triebkraft für diesen Prozessschritt benötigt wird. Da das Leitungsband allerdings gegenüber dem vom reinen TiO₂ angehoben ist, reicht diese Energiedifferenz des Übergangs vom Niveau des angeregten Farbstoffs zum Leitungsband des dotierten Halbleiters als Triebkraft möglicherweise nicht mehr aus, so dass Rekombinationsprozesse im Farbstoffmolekül bevorzugt ablaufen (grün dargestellt). Als Konsequenz ist daher nur ein stark verminderter Photostrom ermittelbar.

Ebenso ist es möglich, dass durch die hohe Konzentration an Dopand keine ausreichende Separation der Elektron-Loch-Paare stattfindet und deshalb kein genügender Photostrom generiert werden kann. Für Dotierungen existiert oftmals ein Optimum der Dopand-Konzentration. Pleskov [115] beschreibt, dass das Potenzial für eine Raumladungszone, die

Elektronen und Löcher effizient separieren soll, nicht weniger als 0,2 V betragen darf. Ist die Dopand-Konzentration hoch, so ist die Raumladungsregion sehr begrenzt, und die Eindringtiefe des Lichtes in TiO₂ überschreitet bei weitem die Raumladungszone. Dadurch wird die Rekombination von photogenerierten Elektron-Loch-Paaren begünstigt bzw. die Separation inhibiert. Aus diesem Grund existiert eine optimale Dopand-Konzentration, die die gleiche Dicke an ausgebildeter Raumladungsschicht und der Eindringtiefe des Lichtes bewirkt.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Modifizierung von SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten durch die *in-situ* Dotierung mit Vertretern der Lanthanoide zu leisten. Untersucht werden sollten die Änderung struktureller und morphologischer Eigenschaften sowie die Zusammensetzung der Schichten unter Variation verschiedener Parameter im Hinblick auf die Photokatalyseaktivität dieser Schichten. Des Weiteren wurden Photostrom-Messungen mit den dotierten SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten durchgeführt, sowohl mit wie auch ohne adsorbiertem Farbstoffkomplex. Daneben erfolgte die Entwicklung eines optischen Schnelltests zum Screening von Photokatalysatoren.

Es ist in dieser Arbeit gelungen, mit den Lanthanoiden Cer und Gadolinium dotierte Titan-basierte Elektrolyte herzustellen und aus diesen heraus haftfeste Titandioxidschichten abzuscheiden. Durch die Variation der Konzentration der Dopanden im Elektrolyt kann der Dopandgehalt in der Schicht eingestellt werden, wobei eine lineare Korrelation ermittelt wurde.

Zudem konnten allgemeine Eigenschaften potenziell geeigneter Dopand-Verbindungen, die dem Elektrolytbad zugesetzt werden können, ermittelt werden. Daneben wurden die Größenordnungen von Parameter bestimmt, die zur Ausbildung von dichten, rissfreien Schichten führen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Cer und Gadolinium in Form eines ihrer Oxide in die TiO₂-Schicht einbauen und dabei die charakteristische Oberflächenmorphologie erhalten bleibt. Allerdings wurde belegt, dass aus dieser Dotierung weitere wesentliche Veränderungen der Schichteigenschaften resultieren, wobei hier auch der Dopand-Gehalt in der Schicht eine Rolle spielt. Für die weitergehende Analytik der festen TiO₂-Schichten wurde eine Standard-Konzentration an Dopand in der Schicht von 4 ma.-% gewählt. Folgende Schichteigenschaften standen hierbei im Fokus:

Durch die Dotierung wird eine Zunahme der **Masse der Schichten** gegenüber den reinen TiO₂-Schichten bewirkt, wenn dieselbe Substratgröße unter identischen Bedingungen mit TiO₂ beschichtet wird. Gleichzeitig nimmt auch die **Schichtdicke** zu.

Die **BET-Oberfläche** wird durch die Dotierung gegenüber dem undotierten TiO₂ verringert, und sie nimmt zusätzlich mit steigendem Dopand-Gehalt ab. Der gleiche Trend ist auch für das spezifische Porenvolumen sowie die Monoschichtkapazität zu verzeichnen.

Die Ermittlung des **Ladungsnullpunktes** zeigte, dass mit Cer und Gadolinium dotierte SOLECTRO[®]-TiO₂-Proben eine größere Anzahl OH-Gruppen auf der Oberfläche zu adsorbieren vermögen wie die undotierten SOLECTRO[®]-TiO₂-Proben.

Mittels Röntgendiffraktometrie konnten **Phasenanalysen** der dotierten und undotierten Proben durchgeführt werden. Sie belegen, dass es durch die Dotierung zu einer Erhöhung des Anatas-Anteils in den Schichten kommt. Dadurch wird ein Phasenverhältnis von Anatas : Rutil von 1 für die mit 4 ma.-% Cer bzw. Gadolinium versetzten Proben erhalten. Dieses Verhältnis ist zusätzlich abhängig von der Dopand-Konzentration in der Schicht.

Mittels Raman-Spektroskopie konnte ermittelt werden, dass die **Verteilung von Anatas- und Rutil-Phasen auf der TiO₂-Schicht** nur bedingt homogen ist. Es existieren zum einen „Inseln“, in denen ein höherer Anteil an Rutil zu finden ist, und es gibt andere, die mehr Anatas beinhalten. Erst über die gesamte Probe betrachtet ergibt sich somit eine statistische Gleichverteilung von Anatas- und Rutil-Phasen.

Außerdem wurde nachgewiesen, dass sich **Cer als CeO₂** und **Gadolinium als Gd₂Ti₂O₇** in die TiO₂-Schicht einbaut, wobei diese Proben bei 750 °C und 950 °C gegläht wurden. Proben, die dieser Temperatur nicht ausgesetzt waren, enthalten dennoch Ce bzw. Gd, wie mittels Aufschluss der Schichten und ICP-MS-Analyse ermittelt werden konnte. Vermutlich liegen in diesen Proben die Lanthanoid-Oxide in amorpher Form vor. Der zusätzliche Nachweis dieser Verbindungen erfolgte schwingungsspektroskopisch, doch weder Raman noch IR-Spektroskopie lieferten einen eindeutigen Hinweis auf die tatsächliche Anwesenheit amorpher Verbindungen von Cer bzw. Gadolinium.

Die Dotierung mit Lanthanoiden führt zu einer Verkleinerung der **mittleren Teilchengröße** gegenüber den undotierten TiO₂-Proben. Mit steigender Glühtemperatur nimmt die Teilchengröße zu. Allerdings erfolgt dies bei den undotierten Proben in einem stärkeren Maße als es bei den dotierten Schichten der Fall ist.

Die **Bandlücke** von reinem TiO_2 als SOLECTRO[®]-Schicht konnte mit 3,36 eV bestimmt werden. Bei der Dotierung mit Cer wird diese Bandlücke beibehalten, durch die Dotierung mit Gadolinium verkleinert sich diese auf 3,2 eV. Daneben kommt es durch die Dotierung zu einer Anhebung der Leitungsbänder, wie durch die **Bestimmung des Flachbandpotenzials** bestimmt wurde. Weiterhin konnte gefunden werden, dass die Verschiebung der Lage der Energiebänder der dotierten Proben mit Veränderung des pH-Wertes im Gegensatz zu den undotierten TiO_2 -Schichten nicht signifikant ist.

Zur Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften der SOLECTRO[®]- TiO_2 -Schichten wurde auf den **Abbau von 4-Chlorphenol** sowie auf die Reaktion der **Methanolkonversion** zurückgegriffen. Die Fähigkeit des 4-Chlorphenolabbaus ist abhängig von der Art des Dopanden, dessen Gehalt in der Schicht, der thermischen Behandlung, der Verwendung von UVA-Strahlung oder sichtbarem Licht sowie der 4-Chlorphenol-Konzentration. Zudem konnte die Fähigkeit der TiO_2 -Schichten, 4-Chlorphenol mit sichtbarem Licht abzubauen, durch die Dotierung mit Gadolinium deutlich gesteigert werden. Als die aktivste Schicht für diese Reaktion kristallisierte sich die mit einem Gehalt an 0,025 ma.-% Gadolinium heraus. Cer hingegen zeigte eine Verbesserung des Abbaus von 4-Chlorphenol, wenn diese Reaktion unter Verwendung von sichtbarem Licht ohne UVA-Anteil durchgeführt wurde.

Durch die **Reaktion der Methanolkonversion** konnte bestätigt werden, dass die mit 0,025 ma.-% Gd versetzte TiO_2 -Schicht am aktivsten ist. Cer zeigte auch hier eine nennenswerte Steigerung der produzierten OH-Radikal-Konzentration, wenn mit sichtbarem Licht bestrahlt wurde. Daneben konnte gezeigt werden, dass die thermische Behandlung der Schichten einen Einfluss auf die Fähigkeit der Generierung von Hydroxyl-Radikalen hat. Die größte Konzentration an OH-Radikalen wird offenbar erzielt, wenn die Proben bei 400 °C gegläht werden.

Photostrommessungen der dotierten und undotierten Schichten zeigten eine deutliche Korrelation mit den Ergebnissen der Methanolkonversion. Gleiche Photoströme wurden von reinen und mit Cer-dotierten TiO_2 -Schichten generiert. Dies war auch der Fall, wenn auf den Proben zusätzlich der Farbstoff (bpy)₂Ru(dcbpy) verankert wurde. Die Gadolinium-dotierten Schichten hingegen zeigten ohne den Farbstoff sehr gute Photoströme, jedoch bei Zusatz von Farbstoff sanken diese rapide ab. Dieser Sachverhalt wurde auf die Anhebung des

Leitungsbandes durch die Gadolinium-Dotierung zurückgeführt, wodurch eine Verringerung der Triebkraft der Reaktion abgeleitet wurde.

Separat zur Modifizierung der SOLECTRO[®]-Schichten erfolgte die Erarbeitung eines Tests zum **Screening von Photokatalysatoren**, wobei auf eine biochemische Reaktion zurückgegriffen wurde, die wie die Methanolkonversion zum Nachweis der OH-Radikale zum Einsatz kommt. Die Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse mit denen der Methanolkonversion ergab, dass eine exakte Quantifizierung der generierten OH-Radikale durch den Photokatalysator nicht möglich ist. Allerdings stellt sie eine starke Ergänzung zur Reaktion der Methanolkonversion dar, da sie eine erste Abschätzung der Größenordnung photogenerierter Hydroxyl-Radikale mittels UV-Vis-Spektrometer erlaubt.

Diese Arbeit vermochte eine Reihe von Fragestellungen zu klären. Dennoch ergaben sich während der Bearbeitung der vorliegenden Thematik weitere Ansatzpunkte für notwendige Forschungsarbeiten. Einige seien im Anschluss kurz erläutert.

9 Ausblick

Eine Vielzahl neuer Möglichkeiten ergibt sich durch die Dotierung der SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten. So konnte im Abschnitt 0 bereits kurz darauf eingegangen werden, dass der Standardelektrolyt E01 während des Herstellungsprozesses mit diversen Elementen dotiert werden kann. Daneben bietet auch die undotierte TiO₂-Schicht Ansätze zur Modifizierung, beispielsweise die Belegung mit Edelmetallen. Im Folgenden sollen kurz Beispiele aufgezeigt werden, in welche Richtung zukünftige Untersuchungen gehen und welche Anwendungen sie erfahren könnten.

9.1 Elektrolyte mit anderen Dopanden

Eisen und Bor für die Photokatalyse im sichtbaren Bereich des Lichtes

Zum Screening von potenziell einsetzbaren Dopanden für die Photokatalyse im sichtbaren Bereich wurden Elektrolyte mit verschiedenen Dopanden präpariert, die in der Literatur neben den Lanthanoiden häufig verwendet werden, beispielsweise das Eisen [54]. Andere hingegen, wie Bor, werden seltener eingesetzt, und Ergebnisse über die photokatalytischen Eigenschaften Bor-dotierter Titandioxide sind bisher kaum publiziert. Lediglich Moon et al. [116] beschäftigten sich mit der photokatalytischen Wasserstoffproduktion unter Verwendung eines mit Bor dotierten TiO₂-Katalysators.

Für die Darstellung der Elektrolyte (vgl. Anhang C-2) wurde davon ausgegangen, dass sich der Einbau der Dopanden genauso verhält, wie es bei Cer und Gadolinium der Fall ist. Demnach sollten sich nach der TiO₂-Abscheidung eines mit 5×10^{-5} mol/l Dopand versehenen Elektrolyten etwa 0,1 ma.-% des Dopanden in der Schicht wiederfinden. Es wurden Titansubstrate mit den Abmessungen 1×1 cm² mit dem Photokatalysator beschichtet und anschließend 1 h bei 400 °C im Ofen gegläht. Daran an schloss sich die Reaktion der Methanolkonversion durch die Bestrahlung der Substrate mit der Xenonbogenlampe. Hierbei wurde der cut-off-Filter verwendet, der die Wellenlängen des Strahlungsspektrums kleiner 400 nm ausblendet. Die Dauer der Bestrahlung wurde auf 15 min ausgedehnt. Die erhaltenen Ergebnisse der Methanolkonversion sind in Abbildung 9-1 dargestellt.

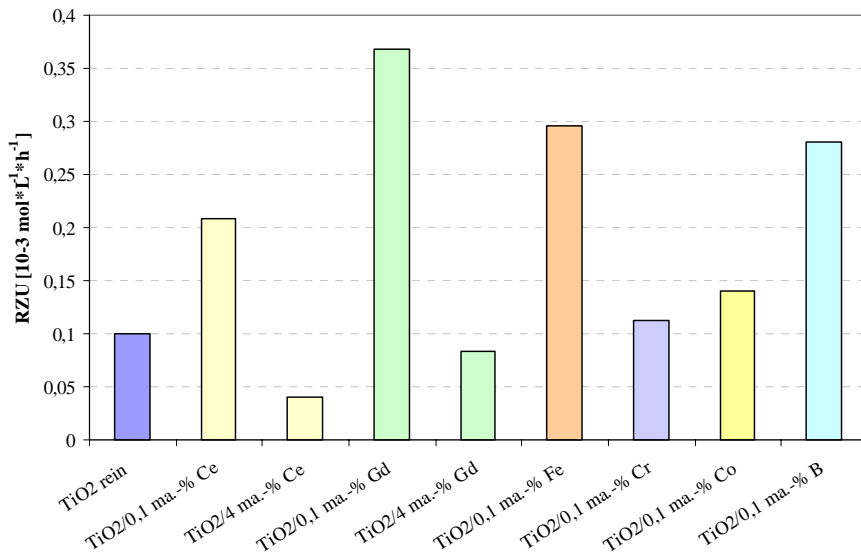


Abbildung 9-1: Bildung von OH-Radikalen

Die Voruntersuchungen zeigen, dass die gewählten Elemente in den vorgegebenen Konzentrationsbereichen unterschiedliche Fähigkeiten besitzen, mit sichtbarem Licht die Photokatalyse voran zu treiben. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der mit Cer und Gadolinium dotierten TiO₂-Schichten dargestellt, die sowohl mit 0,1 ma.-% wie auch mit 4 ma.-% Dopand versetzt sind.

Die Gegenüberstellung zeigt, dass die mit 0,1 ma.-% Gadolinium dotierte TiO₂-Schicht die ausgeprägteste Fähigkeit besitzt, sichtbares Licht photokatalytisch zu nutzen. Etwas weniger OH-Radikale werden von den mit Eisen und Bor versetzten Schichten generiert. Dieses Ergebnis ist von dem Fe-dotierten TiO₂ bereits beschrieben, doch für das bisher nicht beachtete Bor stellt dieses Resultat eine Überraschung dar. Eine Weiterverfolgung dieses Dopanden erscheint im Hinblick auf die Nutzung von Sonnenlicht für die Photokatalyse als sehr viel versprechend. Allerdings gestalten sich die Analysen der Verbindungen des Bors als äußerst schwierig.

Chrom und Cobalt erzielten bei den gewählten Dopandgehalten in der Schicht gegenüber der undotierten TiO₂-Schicht nur geringfügig höhere OH-Radikal-Ausbeuten. Dieses Ergebnis bedeutet allerdings nicht, dass sie für die Photokatalyse ungeeignet sind. Möglicherweise werden mit anderen Dopandgehalten bessere Resultate erzielt. Das gleiche kann auch für die mit Eisen und Bor dotierten Proben gelten, denn die untersuchten Dopandgehalten wurden im Vorfeld nicht optimiert. Auch hier ergibt sich ein weitreichendes Arbeitsfeld, da davon ausgegangen werden muss, dass jeder potenzielle Dopand auch eine bestimmte Konzentration

besitzt, bei der die Photokatalyse optimal abläuft. Wie die Ergebnisse bisher zeigen muss dies für jeden Dopanden für eine potenziell zu katalysierende Reaktion erneut ermittelt werden.

Die Dotierung von TiO_2 mit Eisen kann die photokatalytische Spaltung von Wasser verbessern, sofern sie bei der Abwesenheit von Stickstoff durchgeführt wird. Dieser Prozess wurde erstmals im Jahre 1972 von Fujishima und Honda publiziert [117]. Andere Gruppen beschäftigten sich unter Einsatz dieses modifizierten Katalysators mit der Photoreduktion von Stickstoff zu Ammoniak [118].

Des Weiteren kann theoretisch auch mit Anionen (N^{3+} , C^{4+}) dotiert werden, die den Sauerstoff im Gitter des TiO_2 ersetzen sollen. Allgemein kann für die Dotierung mit Stickstoff die Form $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ausgebildet werden. Diese Art der in-situ Dotierung stellt bei der plasmaelektrochemischen Beschichtung eine große Herausforderung dar, da während des Prozesses Oxidationsreaktionen ablaufen. Es ist naheliegend, dass auch die im Elektrolyt vorliegenden N^{3+} -oder C^{4+} -Ionen zu den flüchtigen Oxiden NO_2 bzw. CO_2 umgewandelt werden können, die aus dem Elektrolytbad entweichen und somit der Abscheidung in der Schicht entgehen.

Eine Möglichkeit, dennoch Stickstoffverbindungen in die TiO_2 -Schicht einzubringen, ist, die Schichten stickstoffhaltigen Substanzen auszusetzen, beispielsweise Aminen oder Ammoniumnitrat mit Flusssäure wie in der Gruppe um Shankar et al. [119] Weiterhin ist es auch denkbar, die Schicht mit konzentrierter Ammoniaklösung zu behandeln. Die TiO_2 -Probe verbleibt dabei über mehrere Stunden (möglicherweise auch unter Anlegung eines Potentials) in einer Lösung aus gewählter Substanz und Lösungsmittel. Während dieser Zeit können die Moleküle der stickstoffhaltigen Verbindung in die Poren der Schicht eindringen und auf der Oberfläche anbinden. Ob diese Methode allerdings zu dem gewünschten Erfolg führt muss überprüft werden.

Eine weitere Möglichkeit der Steigerung der photokatalytischen Aktivität liegt in der Co-Dotierung. Bei geschickter Wahl der Konzentrationen stellt es einen geeigneten Weg dar, um die Ladungstrennung zu verbessern. Dies wurde für ein System aus nanokristallinem Titandioxid, das mit 1 at.-% Fe^{3+} und 0,5 at.-% Eu^{3+} co-dotiert ist, bereits dokumentiert [120]. Die gesteigerte photokatalytische Aktivität ergibt sich durch einen synergistischen Effekt, da Fe^{3+} als Falle für die Elektronenlöcher fungiert, Eu^{3+} hingegen als Elektronenfalle. Dies resultiert in einer Beschleunigung der anodischen und kathodischen Prozesse durch einen verbesserten interfacialen Ladungstransfer.

9.2 Elektrochemische Abscheidung von Edelmetallen auf SOLECTRO®- TiO₂-Schichten

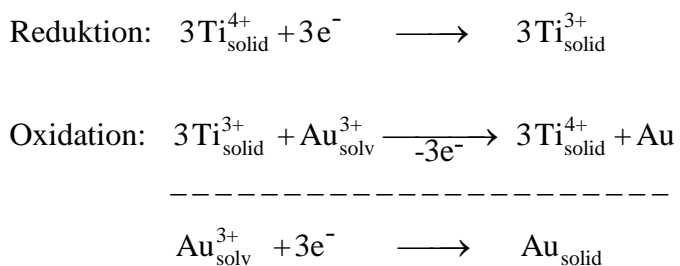
TiO₂ wird bereits seit vielen Jahren als Support für Edelmetalle in der Heterogenen Katalyse eingesetzt. Der Grund hierfür liegt darin, dass auf einer großen TiO₂-Oberfläche das Edelmetall fein verteilt aufgebracht werden kann. Das spart Kosten und erhöht oftmals auch die Aktivität. Doch beschäftigt man sich erst seit einiger Zeit mit den photokatalytischen Eigenschaften solch modifizierter Halbleiter. Neben der Anwendung dieser geträgerten Edelmetall-Katalysatoren bei der Oxidation von Propen zu Propenoxid [121] findet auch die Oxidation von Kohlenmonoxid [122] sowie die selektive Oxidation von Alkoholen [123] Beachtung.

Für die Anwendung der Metalloxide, wie z. B. TiO₂ oder ZnO₂ bzw. Mischmetalloxide, in der heterogenen Photokatalyse, ist es unabdingbar, dass diese in kristalliner Form vorliegen. Wird zusätzlich auf die Metalloxidschicht ein elementares Metall wie beispielsweise Gold aufgebracht, so eignen sie sich als geträgerte (Edel-)Metallkatalysatoren, wenn das Metall die Oberfläche nicht lückenlos bedeckt, unter anderem auch für die Durchführung von lichtgetriebenen Reaktionen. Bei Bowker et al. [124] wird beispielsweise das Methanol-reforming an Gold-Nanopartikeln mittels Photokatalyse durchgeführt. Li et al. hingegen untersuchten die Mineralisierung von Methylenblau [125]. Neuere Arbeiten belegen, dass es während der Reaktion einen kollaborativen Effekt zwischen dem Trägermaterial und dem Edelmetall gibt, der die gewünschte Reaktion fördert [123]. Die Belegung mit Metallpartikeln kann sich auch auf die Photokatalyseaktivität positiv auswirken, wie Carp et al. [54] beschreiben. Den hierbei ablaufenden Prozess stellt man sich wie folgt vor: Durch die Einstrahlung von Licht gehen Elektronen vom TiO₂ über in die Nachbarschaft eines jeden Metallpartikels, sofern dessen Arbeitsfunktion höher ist wie die von TiO₂. An jeder Metall-Halbleiter-Grenzfläche kommt es infolge dessen zur Ausbildung einer Schottky-Barriere, und diese wiederum führt zu einer Abnahme der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren. Oder anders ausgedrückt bewirkt die Schottky-Barriere eine effiziente Trennung der separierten Ladungen. Somit fördert die Metallabscheidung die photokatalytische Reaktion durch einen beschleunigten Transport der Elektronen zum Sauerstoff-Molekül (siehe Abbildung 2-2).

Es gibt allerdings ein Optimum der Menge an aufgebrachtem Metall, denn eine exzessive Bedeckung des TiO₂ mit Metall führt zu einer verminderten Photokatalyseaktivität durch zweierlei Effekte: Zum einen kommt es zur Abnahme der Elektronendichte, denn die Elektronen werden durch die zahlreichen Metallpartikel angezogen und stehen für andere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung. Zum anderen vermindern viele kleine Partikel den

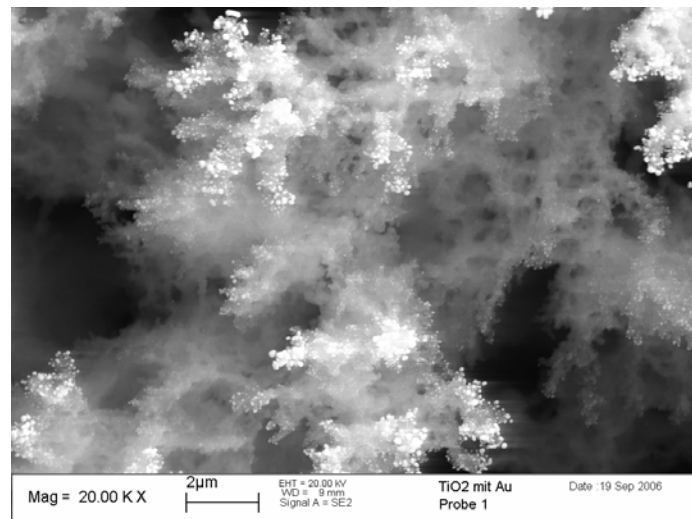
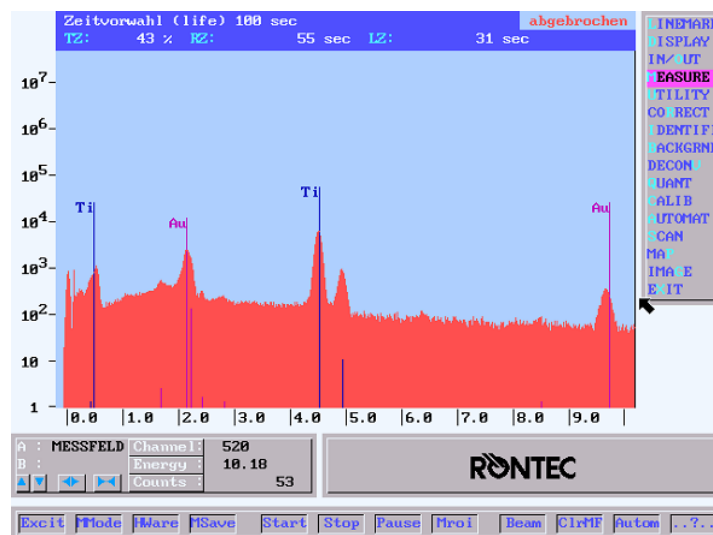
Lichteinfall auf die Titandioxidoberfläche, so dass es zur Reduktion der lichtinduzierten Elektron-Loch-Paare kommt. Weiterhin nimmt die photokatalytisch aktive Oberfläche ab, sobald sich die Partikel berühren. All diese Faktoren setzen die Photoabbaurate herab.

Im Rahmen von Vorversuchen ist es gelungen, Metalle wie Gold, Silber, Kupfer und Palladium auf den undotierten TiO_2 -Schichten abzuscheiden. Bei der Entwicklung der Methode wurde ausgenutzt, dass TiO_2 durch Anlegen einer Spannung elektrochemisch reduzierbar ist. TiO_2 verfärbt sich während der Reduktion von Weiß zu Blau, was einen Hinweis auf die Existenz von Ti^{3+} -Zentren darstellt. Anschließend wurde die reduzierte Schicht stromlos in eine Lösung des abzuscheidenden Metalls gegeben und über eine bestimmte Zeit darin gelassen. Währenddessen schieden sich durch Redoxprozesse (vgl. Gleichung 9-1) Partikel aus elementarem Metall auf der TiO_2 -Oberfläche ab.



Gleichung 9-1

Dies sei Exemplarisch für Gold in Abbildung 9-2 dargestellt. Der Nachweis des Goldes konnte mittels energiedispersiver Analyse am Rasterelektronenmikroskop vorgenommen werden.

a) REM-Aufnahme der mit Goldpartikeln belegten TiO₂-Schicht

b) EDX-Analyse der abgebildeten Schicht

Abbildung 9-2: Ansicht einer mit Goldpartikeln belegten TiO₂-Schicht sowie deren qualitative EDX-Analysenergebnisse

Diese mit Metallpartikeln modifizierten TiO₂-Schichten sollten photokatalytisch charakterisiert werden. Daneben muss geklärt werden, inwieweit die Metallbeladung von der Reduktionszeit des TiO₂ oder aber der Beladungszeit in der Metallsalzlösung abhängig ist. Möglicherweise ist auch die Partikelgröße kontrollierbar, eventuell durch die Zugabe von Substanzen, die eine Art Micellenbildung bewirken und damit das Zusammenlagern größerer Aggregate inhibieren.

Die Anwendungspotenziale von den auf diese Weise modifizierten Schichten könnten in der Heterogenen Katalyse liegen, da Gold-Katalysatoren in der Chemischen Industrie bei Epoxidierungsprozessen eingesetzt werden.

Diese Zusammenstellung einiger Einsatzgebiete von modifiziertem TiO₂ soll zeigen, dass weiterhin ein großer Bedarf an weiterführender Forschungsarbeit bleibt. Die Möglichkeiten, die die SOLECTRO[®]-Schicht bietet, sind wahrscheinlich noch lange nicht erschöpft.

10 Literaturverzeichnis

- [1] http://de.wikipedia.org/wiki/Industrielle_Revolution, Oktober **2006**.
- [2] www.zone10.com/tech/nasa/SICK_BLD.htm, Januar **2004**.
- [3] [http://fachwerkhaus.historisches-fachwerk.com/fachwerk/index.cfm/ly/1/0/Marktplatz/a/showForum/27903\\$.cfm](http://fachwerkhaus.historisches-fachwerk.com/fachwerk/index.cfm/ly/1/0/Marktplatz/a/showForum/27903$.cfm), Oktober **2006**.
- [4] <http://www.innovationsreport.de/html/berichte/materialwissenschaften/bericht-27386.html>, Oktober **2006**.
- [5] <http://www.chemie.de/news/d/48507/?ps=&pw=a&t=&defop=and&wild=yes&sdate=01.01.1995&edate=04.04.2006&sort=1>, September 2006)
- [6] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/lexikon>, Oktober **2006**.
- [7] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/stat/>, Oktober **2006**.
- [8] Hund-Rinke, K., Simon, M., *Environmental Science and Pollution Research* **2006**, 13, 225-236.
- [9] Adams, L. K., Lyon, D. Y., Alvarez, P. J. J., *Water Research* **2006**, 40, 3527-3532.
- [10] Hollemann, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag Berlin, **1995**, S.: 1400, 1404-1407.
- [11] Born, M., Bollnow, O. F., *Naturwissenschaften* **1925**, 13, 559.
- [12] Born, M., Bollnow, O. F., *Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften* **1925**, Göttingen.
- [13] Technische Universität Darmstadt
<http://www.ds.mw.tu-darmstadt.de/services/education/praktikum0506/Phasen-uebergaenge.pdf>
(31.8.2006).
- [14] Pauling, L., *Journal of the American Chemical Society* **1929**, 51, 1010.
- [15] Knoll, H. Kühnhold, U., *Naturwissenschaften* **1957**, 44, 394.
- [16] Knoll, H., *Naturwissenschaften* **1961**, 48, 601.
- [17] Keesmann, I., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1966**, 346, 30-43.
- [18] Oregan, B., Grätzel, M., *Nature* **1991**, 353 737-740.
- [19] Fidler, T., *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.
- [20] Stathatos, E., Lianos, P., *Materials Chemistry* **2003**, 15 (9), 1852-1829.
- [21] Gerischer, H., Heller, A., *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 5261.
- [22] Di Paola, A., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Uosaki, K., Ikeda, S., Ohtani, B., *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 637-645.
- [23] Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K., Fujishima, A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, 98, 79-86.
- [24] Bahnemann, D., Muneer, M., Qamar, M., Rahman, M. A., Singh, H. K., Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of various pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions, ECO-MATERIALS PROCESSING & DESIGN VI Materials science forum, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD. Zürich, 61-64; ISBN: 0255-5476.
- [25] Aramendia, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., Moreno, J. M., Urbano, F. J., *Catalysis Today* **2005**, 101, 187-193.
- [26] Penafiel, R., *Dissertation*, Berlin, **2002**.

- [27] Canela, M. C., Alberici, R. M., Wilson, F. J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, 112, 73-80.
- [28] Nazir, M., Takasaki, J., Kumazawa, H., *Chem. Eng. Comm.* **2003**, 190, 322-333.
- [29] Bonsen, E., *Dissertation*, Dortmund, **1998**.
- [30] Bredemeyer, N., De Buhr, S., Hesse, D., *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23, 527-533.
- [31] Lim, T. H., Jeong, S. M., Kim, S. D., Gyenis, J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, 134, 209-217.
- [32] Yamashita, H., Ichihashi, Y., Anpo, M., *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 16041-16044.
- [33] Ferguson, M. A., Hering, J. G., *Environmental Science & Technology* **2006**, 40, 4261-4267
- [34] Peral, J., Munaz, J., Domenech, X., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1990**, 55, 251.
- [35] Abe, R., Higashi, M., Sayama, K., Abe, Y., Sugihara, H., *Journal of Physical Chemistry* **2006**, 110, 2219-2226.
- [36] Bamwenda, G. R., Uesigi, T., Abe, Y., Sayama, K., Arakawa, H., *Applied Catalysis A* **2001**, 205 (1-2), 117-128.
- [37] Mills, A., Le Hunte, S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 108, 1-35.
- [38] Ollis, D., El-Akabi, H., (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, New York, **1993**.
- [39] Tokuoka, Y., Yamada, M., Kawashima, N., Miyasaka, T., *Chemistry Letters* **2006**, 35, 496-497.
- [40] Vohra, A., Goswami, D. Y., Deshpande, D. A., Block, S. S., *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, 32, 364-370.
- [41] Parmaliana, A., Arena, F., *Journal of Catalysis* **1997**, 167, 57-65.
- [42] Zhang, L., Wang, W., Yang, J., Chen, Z., Zhang, W., Zhou, L., Liu, S., *Applied Catalysis A: General* **2006**, 308, 105-110.
- [43] Hiskia, A.; Troupis, A.; Antonaraki, S.; Gkika, E.; Papaconstantinou, P. K., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2006**, 86, 233-242.
- [44] Zhang, K.-L., Lin, X.-P., Huang, F.-Q., Wang, W.-D., *Journal of Molecular Catalysis* **2006**, 258, 185-190.
- [45] Memming, R., *Topics in Current Chemistry* **1988**, 143, 81-112.
- [46] Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, A. M., Pelizzetti, E., Pichat, P., Serpone, N., *Photocatalytic Treatment of Waters. Aquatic and Surface Photochemistry*, Kapitel 21, Herausgeber: Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G., Lewis Publishers **1994**.
- [47] Valente, J. P. S., Padilha, P. M., Florentino, A. O., *Chemosphere* **2006**, 64, 1128-1133.
- [48] Renewable Resource Data Center, (<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>) 05.09.2006.
- [49] <http://de.wikipedia.org/wiki/Lichtintensit%C3%A4t> (05.10.2006)
- [50] Cabrera, M. I., Alfano, O. M., Cassano, A. E., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 3031-3042.
- [51] Xiao, J., Peng, T., Li, R., Peng, Z., Yan, C., *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 1161-1170.
- [52] Larson, S. A., Widegren, J. A., Falconer, J. L., *Journal of Catalysis* **1995**, 157, 611-625.
- [53] Mohseni, M., Taghipur, F., *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 1601-1609.
- [54] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32, 33-177.

- [55] Pavasupree, S., Suzuki, Y., Pivsa-Art, S., Yoshikawa, S., *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178, 128-134.
- [56] Lin, J., Yu, J.C., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, 116, 63-67.
- [57] Augustynski, J., *Electrochimica Acta* **1993**, 38, 43.
- [58] Li, F. B., Li, X. Z., Cheah, K. R., *Environmental Chemistry* **2005**, 2, 130-137.
- [59] Xu, A.-W., Gao, Y., Liu, H.-Q., *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 151-157.
- [60] Bahnmann, D. W., *Israel Journal of Chemistry* **1993**, 33, 115-136.
- [61] Römpp Online (<http://www.roempp.com/prod/index1.html>; Stichwort: Dotierung; vom 21.08.2006).
- [62] Subramanian, N. S., Santhi, B., Veeraganesh, V., Vinoth, C., Murugan, C., Subbaraj, G. K., *Ionic* **2004**, 10, 56-62.
- [63] Liao, J.-D., Chen, H.-J., Chang, C.-W., Chiu, S.-M., Chen, Z.-S., *Thin Solid Films* **2006**, 515, 176-185.
- [64] Sluginov, N. P., *Zh. Ross fiz. Khim. Obsh.* 1883, 15, 232
- [65] Dittrich, K.-H., Krysmann, W., Kurze, P., Schneider, H. G., *Crystal Research. & Technology* **1984**, 19, 93-99.
- [66] Kurze, P., Krysmann, W., Schneider, H. G., *Crystal Research & Technology* **1986**, 21, 1603-1609.
- [67] Krysmann, W., Kurze, P., Dittrich, K.-H., Schneider, H. G., *Crystal Research & Technology* **1984**, 19, 973-979.
- [68] Hennig, I., *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2000**.
- [69] Käßbohrer, J., *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2002**.
- [70] Meyer, S., *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2003**.
- [71] Meyer, S., Gorges, R., Kreisel, G., *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 3319-3325.
- [72] Graf, C., *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2004**.
- [73] Zimmermann, K., *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2004**.
- [74] Sakata, Y., Hirata, Y., Miyahara, K., Imamura, H., Tsuchiya, S., *Chemistry Letters, The Chemical Society of Japan* **1993**, 391-394.
- [75] Liu, Z., Guo, B., Hong, L., Jiang, H., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, 66, 161-167.
- [76] Zhang, X., Luo, L., Duan, Z., *Reaction. Kinetics & Catalysis Letters* **2006**, 86, 43-50.
- [77] <http://pages.unibas.ch/zmb/rem.html>
- [78] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 373-380.
- [79] Zhou, J., Zhang, Y., Zhao, X. S., Ray, A. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 3503-3511.
- [80] Subramanian, S., Schwarz, J. A., *Journal of Colloidal and Interface Science* **1989**, 130, 157.
- [81] Zhang, F. X., Saxena, S. K., *Chemical Physics Letters* **2005**, 413, 248-251.
- [82] <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/common/STRUCIMAGES/CeO2.gif>, Oktober 2006]
- [83] <http://www.chemie-master.de/pse/pse.php?modul=tab17> [Stand 21.04.2005]
- [84] R. Pagel, *Dissertation* (2005), Berlin
- [85] K. Rosciszewski, K. Doll, B. Paulus, P. Fulde, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 56.
- [86] Jiang, H.-Q., Wang, P., Lu, D.-D., Wu, L.-Y., Xiann, H.-Z., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 22, S. 73.

- [87] Binet, C., Daturi, M., Lavalley, J.-C., *Catalysis Today* **1999**, 50, 207-225.
- [88] Fuentes, A. F., Boulahya, K., Maczka, M., Hanuza, J., Amador, U., *Solid State Science* 2005, 7, 343-353.
- [89] Liu, B., Zhao, X., Zhang, N., Zhao, Q., He, X., Feng, J., *Surface Science* **2005**, 595, 203-211.
- [90] Abe, R., Higasi, M., Sayama, K., Abe, Y., Sugihara, H., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 2219.
- [91] Bamwenda, G. R., Arakawa, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 161, 105-113.
- [92] Reddy, B. M., Khan, A., *Catalysis Surveys from Asia* **2005**, 9, 155-171.
- [93] Gerischer, H., *Electrochimica Acta* **1989**, 34, 1005-1009.
- [94] Roy, A. M., De, G. C., Samsal, N., Bhattacharyya, S. S., *International Journal of Hydrogen Energy* **1995**, 20, 627-630.
- [95] Heyn, B., Hipler, B., Kreisel, G., Schreer, H., Walther, D., *Anorganische Synthesechemie*, 2. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg, **1990**, S.: 120-121
- [96] Hollemann, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Verlag Berlin, **1995**, S.: 1792.
- [97] Peral, Jose, Ollis, David F., *Journal of Catalysis*, **1992**, 136, 554.
- [98] Gnaser, H., Savina, M. R., Calaway, W. F., Tripa, C. E., Veryovkin, I. V., Pellin, M. J., *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, 245, 61-67.
- [99] Mohapatra, P., Parida, K. M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 258, 118-123.
- [100] Ge, L., Xu, M., Fang, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 258, 68-76.
- [101] Gao, Y., Xu, A. W., Zhu, J. Y., Liu, H. Q., *Chinese Journal of Catalysis* **2001**, 53-56.
- [102] Bayarri, B., Gimenez, J., Curco, D., Esplugas, S., *Catalysis Today* **2005**, 101 (3-4), 227.
- [103] Gorges, R., *Dissertation*, Friedrich-Schiller Universität Jena, **2004**.
- [104] Li, X., Cubbage, J. W., Jenks, W. S., *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, 8509-8524.
- [105] Li, X., Cubbage, J. W., Jenks, W. S., *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, 8525-8536.
- [106] Gunlazuardi, J., Lindu, W. A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, 173, 51-55.
- [107] Bayarri, B., Gimenez, J., Curco, D., Esplugas, S., *Catalysis Today* **2005**, 101, 227-236.
- [108] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, 44, 8269-8285.
- [109] Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Wu, C.-H., Chang, C.-Y., *Chemosphere* **2000**, 40, 389-394.
- [110] Piscopo, A., Robert, D., Weber, J. V., *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 35, 117-124.
- [111] Käßbohrer, J., *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **1997**.
- [112] Asmus, K.-D., Möckel, H., Henglein, A., *Journal of Physical Chemistry* **1973**, 10, 1218.
- [113] Palmisano, L., Sclafani, A., "Thermodynamics and Kinetics for Heterogeneous Photocatalytic Processes" aus "Heterogeneous Photocatalysis", Schiavello, M. (Editor), Wiley VCH, **1997**.
- [114] Shiraiishi, F., Nakasako, T., Hua, Z., *Journal of Physical Chemistry A: Chemistry* **2003**, 107, 11072-11081.
- [115] Pleskov, Y. V., *Soviet Electrochemistry* **1981**, 17, 1-25.
- [116] Moon, S.-C., Mametsuka, H., Tabata, S., Suzuki, E., *Catalysis Today* **2000**, 58, 125-132.
- [117] Fujishima, A., Honda, K., *Nature* **1972**, 238, 38.

- [118] Litter, M., Navio, J. A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, 84, 183.
- [119] Shankar, K., Tep, K. C., Mor, G. K., Grimes, C. A., *Journal of Physics D: Applied Physics* 2006, 39, 2361-2366.
- [120] Yang, P., Lu, C., Hua, N., Du, Y., *Materials Letters* **2002**, 57, 794.
- [121] Nijhuis, T. A., Visser, T., Weckhuysen, B. M., *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 1039-1042.
- [122] Gutzman, J., Garretin, S., Fierro-Gonzales, J. C., Hao, Y., Gates, B. C., Corma, A., *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 2-5.
- [123] Abad, A., Concepcion, P., Corma, A., Garcia H., *Angewandte Chemie* **2005**, 17, 4134-4137.
- [124] Bowker, M., Millard, L., Greaves, J., James, D., Soares, J., *Gold Bulletin* **2004**, 37, 170-173.
- [125] Li, F. B., Li, X. Z., Li, X. J., Wan, H. F., *Acta Chimica Sinica* **2001**, 59, 1072-1077.

Anhang

Anhang A: Wertetabellen, Darstellung von Kalibrationen,

Blindwertmessungen und Abbaukurven von 4-Chlorphenol

Anhang A-1: Kalibrationen

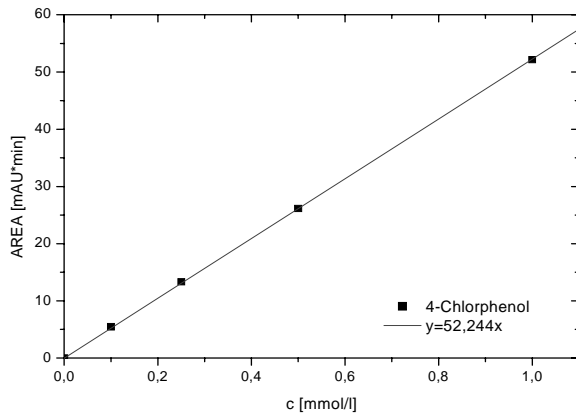


Abbildung 0-1: Kalibriergerade 4-Chlorphenol

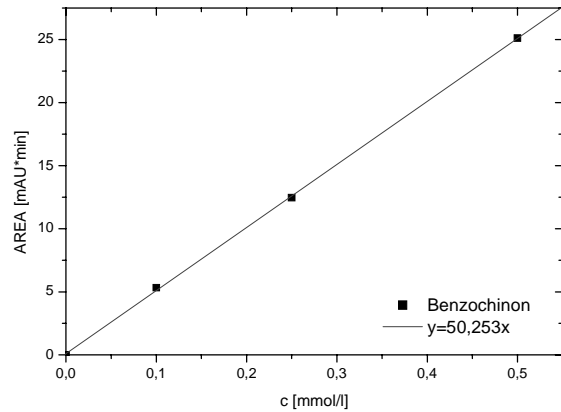


Abbildung 0-2: Kalibriergerade Benzochinon

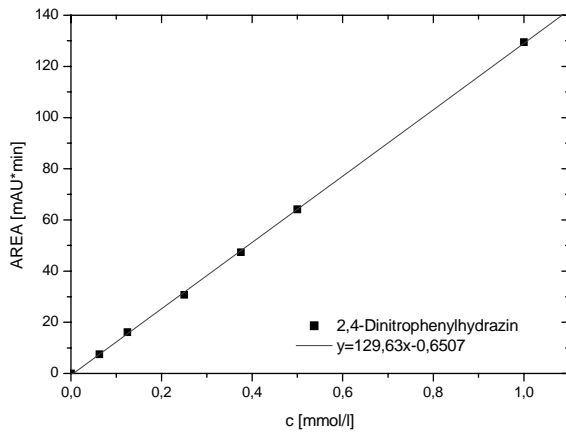


Abbildung 0-3: Kalibriergerade 2,4-Dinitrophenylhydrazin

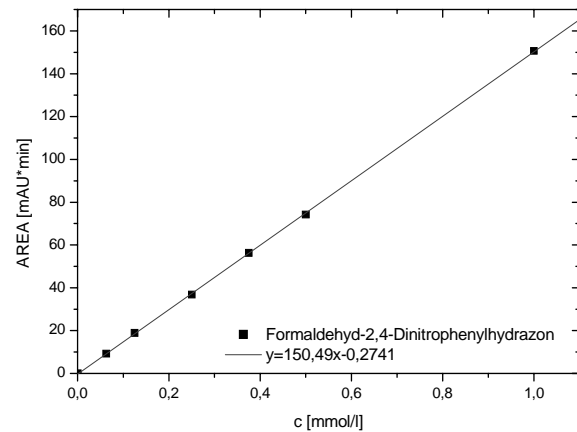


Abbildung 0-4: Kalibriergerade Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon

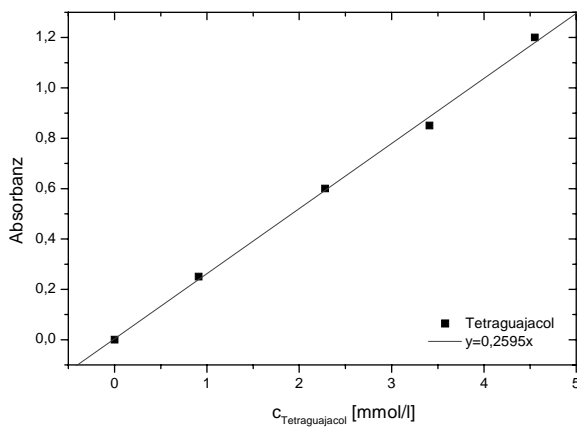


Abbildung 0-5: Kalibriergerade Tetraguajacol

Anhang A-2: Blindwertmessungen zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

Abbau von 4-Chlorphenol

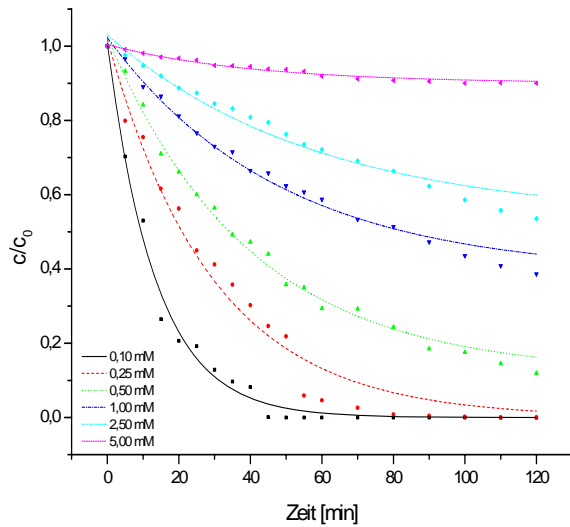


Abbildung 0-6: Abbau von 4-Chlorphenol-Lösungen unter Verwendung der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Fa. Müller GmbH) mit den gemessenen Strahlungsstärken $B_{UVA}=1,8 \text{ mW/cm}^2$ und $B_{vis}=150 \text{ mW/cm}^2$.

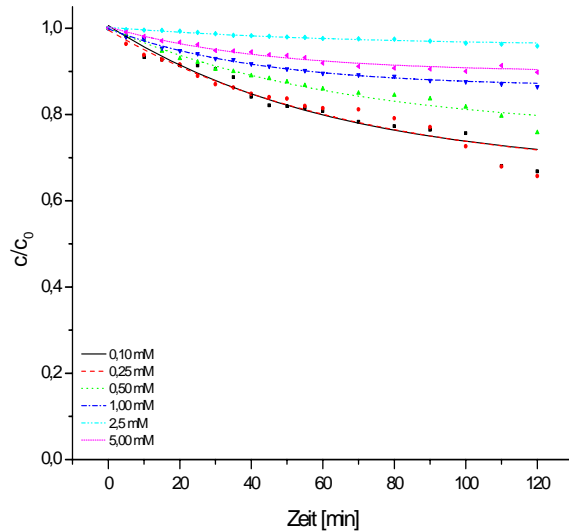


Abbildung 0-7: Abbau von 4-Chlorphenol-Lösungen unter Verwendung der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Fa. Müller GmbH) und des cutt-off-Filters UV 4 Prinz, der die Wellenlängen $< 400 \text{ nm}$ ausblendet. Die gemessene Strahlungsstärke betrug $B_{vis}=150 \text{ mW/cm}^2$.

Methanolkonversion

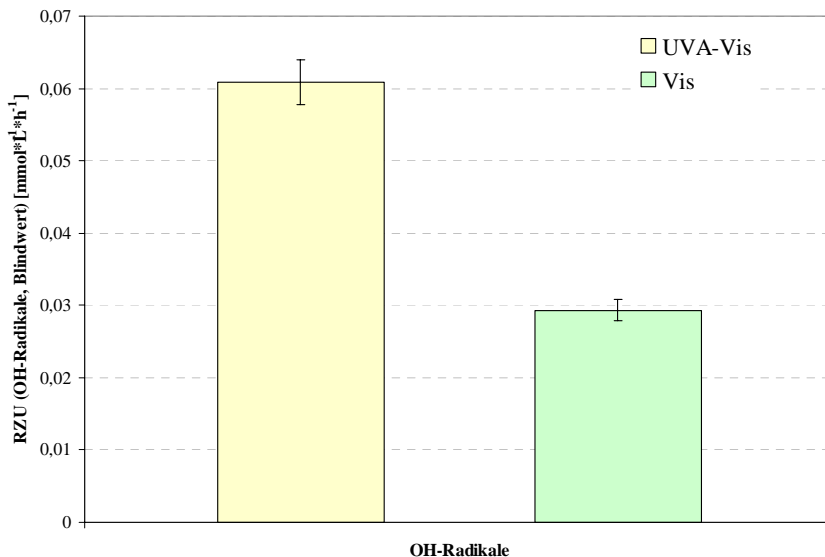


Abbildung 0-8: Blindwert der Methanolkonversion mit anschließender Derivatisierung durch 2,4-DNPH zu 2,4-FDNPH aus 1 vol.-% methanolischer Lösung unter Verwendung der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Fa. Müller GmbH) mit den gemessenen Strahlungsstärken $B_{UVA}=1,8 \text{ mW/cm}^2$ und $B_{vis}=150 \text{ mW/cm}^2$.

Anhang A-3 Wertetabellen**Tabelle 0-1:** Parameter der bisher dargestellten Elektrolyte; die Werte wurden bei einer Raumtemperatur von 21,1 °C ermittelt

<i>Dopand</i>	<i>Elektrolyt</i>	<i>Dopandkonz.</i> <i>mol/l</i>	<i>pH</i>	<i>Leitfähigkeit</i> <i>λ [mS/cm]</i>	<i>Dichte</i> <i>ρ [g/cm³]</i>	<i>Viskosität</i> <i>ν [mm/s²]</i>	<i>Schicht</i> <i>ja/nein</i>
Ce	ECe01	$2,5 \times 10^{-3}$	6,25	12,35	1,017	1,335	ja
	ECe02	$1,0 \times 10^{-3}$	6,48	12,22	1,017	1,335	ja
	ECe03	$2,0 \times 10^{-3}$	6,35	11,71	1,017	1,335	ja
	ECe04	$3,0 \times 10^{-3}$	6,20	10,55	1,016	1,335	ja
	ECe05	$4,0 \times 10^{-3}$	6,41	13,39	1,017	1,335	ja
	ECe06	$5,0 \times 10^{-3}$	6,33	12,75	1,016	1,335	ja
	ECe0,01	$1,0 \times 10^{-5}$	6,70	11,53	1,016	1,336	ja
	ECe0,025	$2,5 \times 10^{-5}$	6,66	11,84	1,017	1,335	ja
	ECe0,05	$5,0 \times 10^{-5}$	6,63	11,53	1,018	1,335	ja
	ECe0,1	$1,0 \times 10^{-4}$	6,70	11,81	1,017	1,335	ja
Gd	EGd01	$5,0 \times 10^{-4}$	6,35	11,92	1,016	1,335	ja
	EGd02	$1,0 \times 10^{-3}$	6,41	11,88	1,017	1,335	ja
	EGd03	$2,5 \times 10^{-3}$	6,89	11,57	1,017	1,335	ja
	EGd04	$3,0 \times 10^{-3}$	6,57	11,43	1,017	1,335	ja
	EGd05	$4,0 \times 10^{-3}$	6,91	11,59	1,018	1,336	ja
	EGd06	$5,0 \times 10^{-3}$	6,67	11,72	1,017	1,335	ja
	EGd0,01	$1,0 \times 10^{-5}$	6,73	11,62	1,017	1,335	ja
	EGd0,025	$2,5 \times 10^{-5}$	6,82	11,35	1,017	1,335	ja
	EGd0,05	$5,0 \times 10^{-5}$	6,67	11,68	1,017	1,335	ja
	EGd0,1	$1,0 \times 10^{-4}$	6,81	11,69	1,017	1,335	ja
Sm	ESm01	$1,0 \times 10^{-4}$	5,77	9,82	1,017	1,335	nein
Lu	ELu01	$1,0 \times 10^{-4}$	6,26	11,78	1,017	1,335	ja
Ho	EHo01	$1,0 \times 10^{-4}$	5,91	7,26	1,018	1,336	nein
Pr	EPr01	$1,0 \times 10^{-4}$	5,68	4,97	1,017	1,335	nein
Tl	ETl01	$1,0 \times 10^{-4}$	6,40	15,35	1,017	1,335	ja
Fe	EFe01	$1,0 \times 10^{-4}$	6,61	12,66	1,018	1,336	ja
Co	ECo01	$1,0 \times 10^{-4}$	6,70	11,53	1,017	1,335	ja
Cr	ECr01	$1,0 \times 10^{-4}$	6,58	11,98	1,017	1,335	ja
B	EB01	$1,0 \times 10^{-4}$	6,79	12,04	1,018	1,336	ja

Tabelle 0-2: Eingesetzte Verbindungen zur Dotierung der Elektrolyte

<i>Elektrolytbezeichnung</i>	<i>Eingesetzte Dopandverbindung</i>
ECe01	Cer(III)-acetylacetonat-hydrat
EGd03	Gadolinium(III)-acetylacetonat-hydrat
ESm01	Samarium(III)-acetat-hydrat
ELu01	Lutetium(III)-acetylacetonat-hydrat
EHo01	Holmium(III)-acetylacetonat-hydrat
EPr01	Praseodymium(III)-acetylacetonat-hydrat
ETl01	Thallium(III)-acetylacetonat
EFe01	Ethylendiammintetraessigsäure-Natriumsalz mit 12 – 14 % Eisen
ECo01	Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat
ECr01	Chrom(III)-acetat-hydroxid
EB01	Triethylborat

Tabelle 0-3: Darstellung der Abhängigkeit der Schichtdicke vom eingestellten Spannungsvorschub.

<i>Probennummer</i>	<i>Spannungsvorschub dU/dt [V/s]</i>	<i>Schichtdicke d [μm]</i>
E01a	1	28
E01b	3	25
E01c	10	30
EGd03a	1	41
EGd03b	3	38
EGd03c	10	45

Tabelle 0-4: Ausgewählte Werte für die Ermittlung der Schichtdicke und der Masse der Schichten

<i>Verwendete r Elektrolyt</i>	<i>Proben- nummer</i> ($A = 10 \text{ cm}^2$)	<i>Schichtdicke</i> [μm]	<i>Mittelwert Schichtdicke</i> [μm]	<i>Masse der Schicht</i> [g]	<i>Mittelwert der Masse</i> [g]
E01	(1a)	25		0,0140	
	(1b)	25		0,0168	
	(1c)	23	24	0,0175	0,0159
	(1d)	24		0,0155	
	(1e)	25		0,0159	
ECe01	(2a)	29		0,0216	
	(2b)	26		0,0237	
	(2c)	27	27	0,0218	0,0222
	(2d)	26		0,0216	
	(2e)	27		0,0223	
EGd03	(3a)	33		0,0284	
	(3b)	35		0,0260	
	(3c)	32	34	0,0262	0,0270
	(3d)	34		0,0277	
	(3e)	35		0,0267	

Tabelle 0-5: Ermittelte Gehalte von Cer in der Schicht bei unterschiedlichen vorgelegten Konzentrationen im Elektrolyt

$c(\text{Cer})_{\text{Elektrolyt}} [\times 10^{-3} \text{ mol/l}]$	$c(\text{Cer})_{\text{Schicht}} [\text{ma.-%}]$ <i>bestimmt mittels EDX</i>	$c(\text{Cer})_{\text{Schicht}} [\text{ma.-%}]$ <i>bestimmt mittels ICP-MS</i>
0,01	0,024	0,02
0,025	0,049	0,04
0,05	0,091	0,09
0,1	0,221	0,2
0,5	1,00	0,9
1	2,10	2,1
2	3,42	3,3
3	4,62	4,5
4	5,99	5,7

Tabelle 0-6: Ermittelte Gehalte von Gadolinium in der Schicht bei unterschiedlichen vorgelegten Konzentrationen im Elektrolyt

<i>c(Gadolinium)_{Elektrolyt}</i> [$\times 10^{-3}$ mol/l]	<i>c(Gadolinium)_{Schicht}</i> [ma.-%] bestimmt mittels ICP-MS
0,010	0,021
0,025	0,051
0,050	0,089
0,100	0,198
0,500	0,995
1,000	1,839
2,000	0,4012
3,000	5,453
4,000	6,175

Tabelle 0-7: Änderung der BET-Oberfläche mit Variation der Glühtemperatur bei Cer-dotierten TiO₂-Schichten

<i>Dopandkonzentration (Ce)</i> <i>in der Schicht [ma.-%]</i>	<i>BET-Oberfläche bei 100 °C</i> [m ² /g]	<i>BET-Oberfläche bei 400 °C</i> [m ² /g]
0,00	55	43
1,25	40	38
2,50	35	36
4,00	33	35

Tabelle 0-8: Änderung der BET-Oberfläche mit Variation der Glühtemperatur bei Gadolinium-dotierten TiO₂-Schichten

<i>Dopandkonzentration (Gd)</i> <i>in der Schicht [ma.-%]</i>	<i>BET-Oberfläche bei 100 °C</i> [m ² /g]	<i>BET-Oberfläche bei 400 °C</i> [m ² /g]
0,00	55	43
1,25	48	41
2,50	42	35
4,00	35	31

Tabelle 0-9: Phasenanalyse der mit 4 ma.-% Dopand versehenen Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht wurden

• <i>Probenbezeichnung</i>	• <i>Glühtemperatur [°C]</i>	• <i>Volumenanteil [%]</i>		
		• <i>Anatas</i>	• <i>Rutil</i>	• <i>Ce- / Gd-Verbindung</i>
• TiO ₂ rein	• 400	• 21	• 79	• -
•	• 550	• 17	• 83	• -
•	• 750	• 4	• 96	• -
•	• 950	• 0	• 100	• -
• TiO ₂ / 4 ma.-% Ce	• 400	• 46	• 54	• 0
•	• 550	• 48	• 52	• 0
•	• 750	• 10	• 87	• 3
•	• 950	• 0	• 95	• 5
• TiO ₂ / 4 ma.-% Gd	• 400	• 43	• 57	• 0
•	• 550	• 37	• 63	• 0
•	• 750	• 24	• 76	• 0
•	• 950	• 0	• 94	• 6

Tabelle 0-10: Ergebnisse der Bestimmung des Ladungsnulldpunktes

• <i>SOLECTRO[®]-TiO₂ rein</i>		• <i>SOLECTRO[®]-TiO₂ 4 ma.-% Ce</i>		• <i>SOLECTRO[®]-TiO₂ 4 ma.-% Gd</i>		• <i>Degussa P25</i>	
• <i>Massenanteil [ma.-%]</i>	• <i>pH-Wert</i>	• <i>Massenanteil [ma.-%]</i>	• <i>pH-Wert</i>	• <i>Massenanteil [ma.-%]</i>	• <i>pH-Wert</i>	• <i>Massenanteil [ma.-%]</i>	• <i>pH-Wert</i>
• 0	• 6,5	• 0	• 6,31	• 0	• 6,32	• 0	• 6,3
• 0,017	• 6,3	• 0,015	• 6,01	• 0,018	• 5,7	• 0,019	• 5,95
• 0,03	• 6,1	• 0,031	• 5,68	• 0,034	• 5,61	• 0,03	• 5,91
• 0,106	• 5,95	• 0,498	• 5,54	• 0,106	• 5,35	• 0,11	• 4,96
• 0,496	• 5,8	• 1,000	• 5,54	• 1,084	• 5,23	• 0,499	• 3,67
• 1,003	• 5,75	• 1,398	• 5,54	• 1,501	• 5,19	• 1,011	• 3,59
• 1,399	• 5,76	• 2,502	• 5,53	• 2,984	• 5,19	• 2,552	• 3,38
• 2,499	• 5,76	•	•	• 4,6501	• 5,19	• 5,012	• 3,32

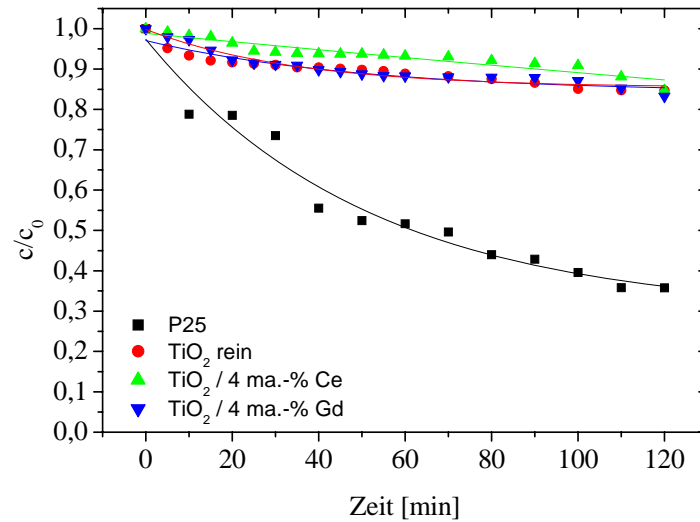
Tabelle 0-11: Ergebnisse der ICP-MS-Analyse, die an dotierten SOLECTRO®-TiO₂-Proben durchgeführt wurde, die vor dem Aufschluss bei 400 °C gegläht wurden. Die Beschichtungsbedingungen entsprechen denen aus Tabelle 5-2 im Text für Proben der Größe 1 × 1 cm².

<i>Elektrolyt / Dopand-Konzentration [mol/l]</i>	<i>Masse abgekratzte Schicht [µg]</i>	<i>ICP-MS Bestimmung Dopandgehalt [µg]</i>	<i>Dopandgehalt in der Schicht [ma.-%]</i>
ECe01 / 0,0025	1500	61,5	4,1
	2600	101,4	3,9
	3100	124,0	4,0
	2600	98,8	3,8
EGd03 / 0,0025	1800	75,8	4,2
	2200	85,8	3,9
	2600	106,6	4,1
	2400	96	4,0

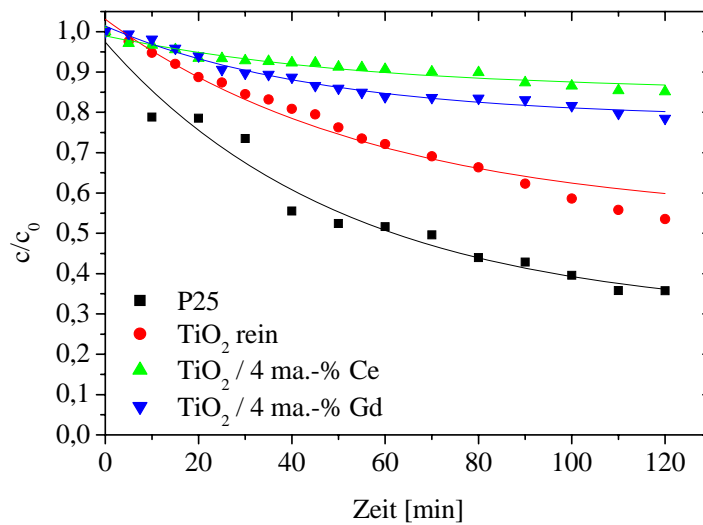
Tabelle 0-12: Zusammensetzung des Elektrolyten zur Messung des Photostroms mit am Halbleiter adsorbierten Farbstoff

<i>Komponente</i>	<i>Konzentration</i>
<i>tert</i> -Butylammoniumiodid	0,5 mol/l
Lithiumiodid	0,1 mol/l
Jod	0,005 mol/l
<i>tert</i> -Butylpyridin	0,5 mol/
Acetonitril	Lösungsmittel

Anhang A-4: Abbaukurven für die Bestrahlung von 4-Chlorphenol

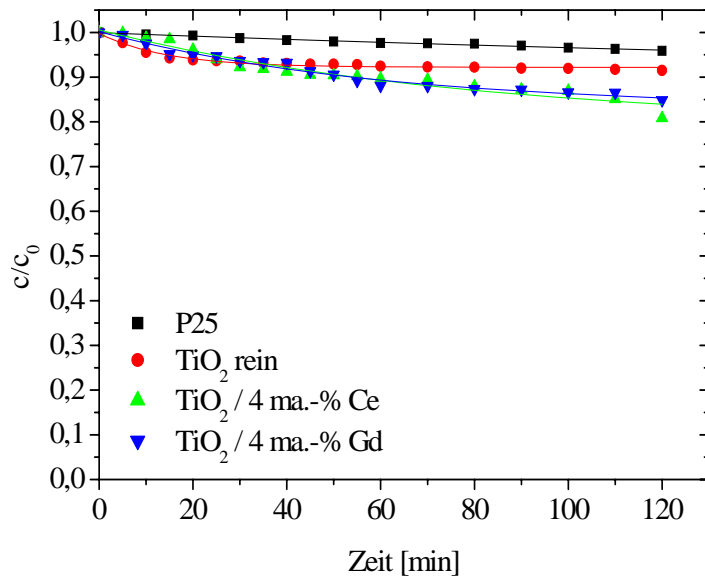


a) SOLECTRO[®]-TiO₂ UVA-Vis

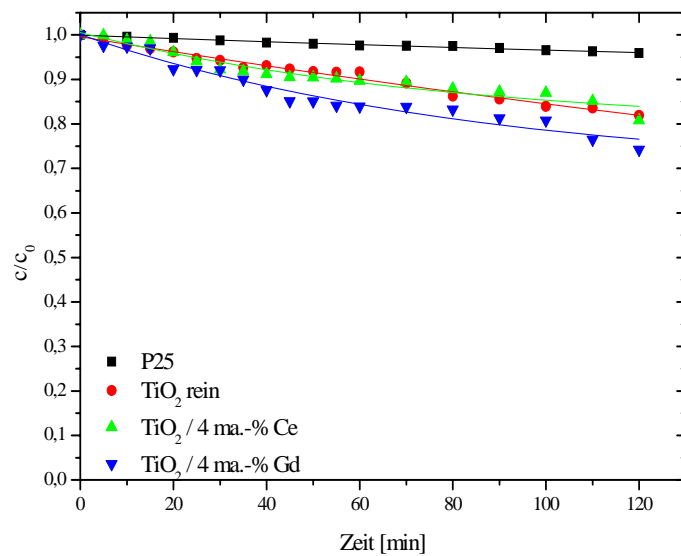


b) Sol-Gel-TiO₂ UVA-Vis

Abbildung 0-9: Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung von UVA-Vis-Strahlung und den nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren sowie Sol-Gel-Verfahren hergestellten Katalysatoren

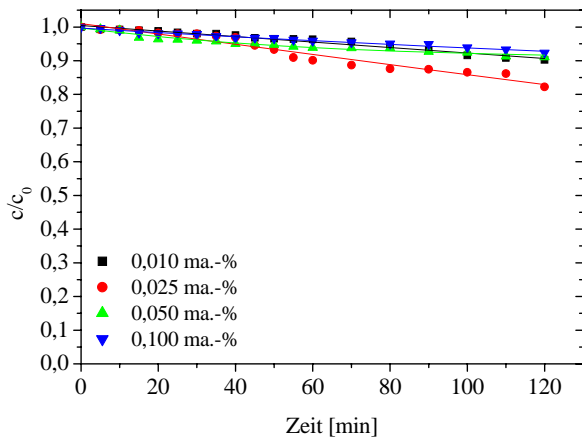


a) SOLECTRO[®]-TiO₂ Vis

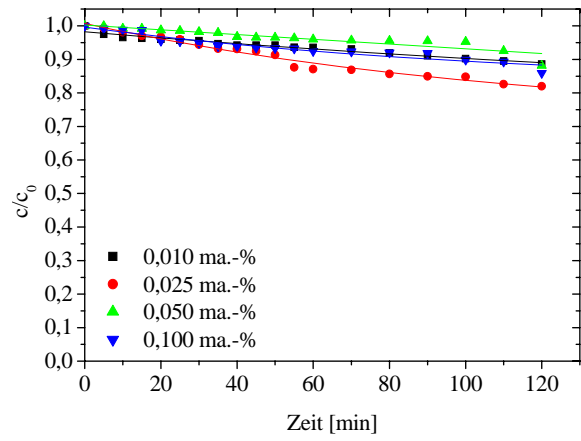


b) Sol-Gel-TiO₂ Vis

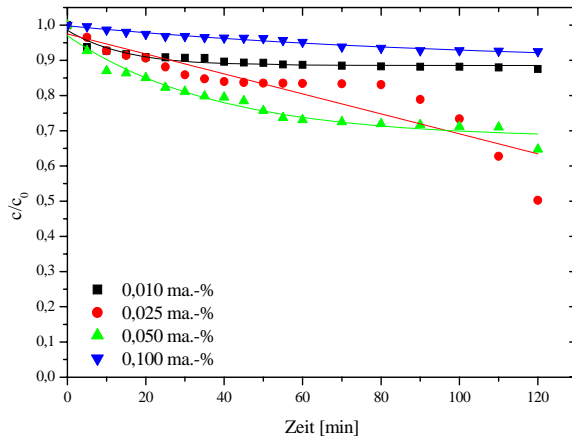
Abbildung 0-10: Bestrahlung einer 0,5 mmolaren 4-Chlorphenol-Lösung unter Verwendung von UVA/Vis-Strahlung und den nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren sowie Sol-Gel-Verfahren hergestellten Katalysatoren



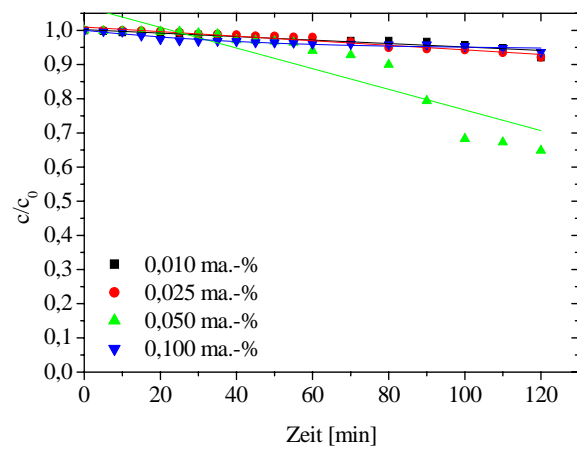
a) SOLECTRO[®]-TiO₂ / Ce, UVA-Vis



b) SOLECTRO[®]-TiO₂ / Gd, UVA-Vis

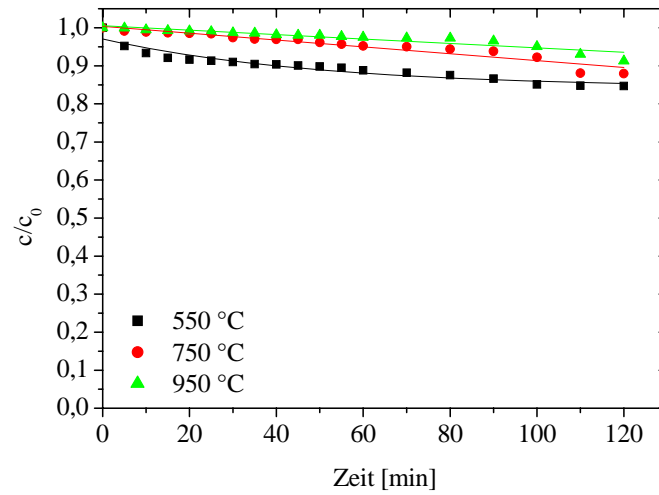


a) SOLECTRO[®]-TiO₂ / Ce, Vis

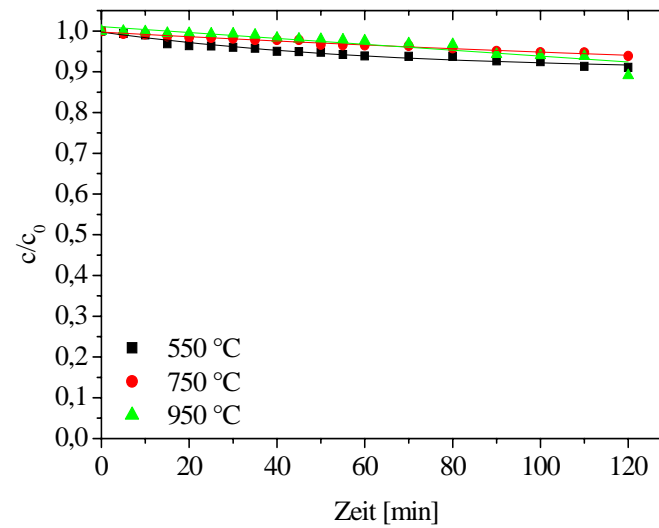


b) SOLECTRO[®]-TiO₂ / Gd, Vis

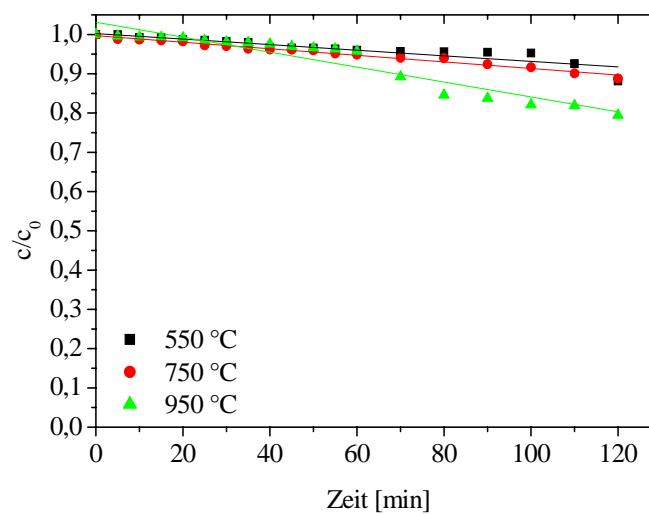
Abbildung 0-11: Abhängigkeit des Abbaus einer 0,5 mmolaren 4-CP-Lösung von der Dopandkonzentration in SOLECTRO[®]-Titandioxid-Schichten und in Abhängigkeit von der verwendeten Strahlung



a) SOLECTRO®-TiO₂ rein, UVA-Vis

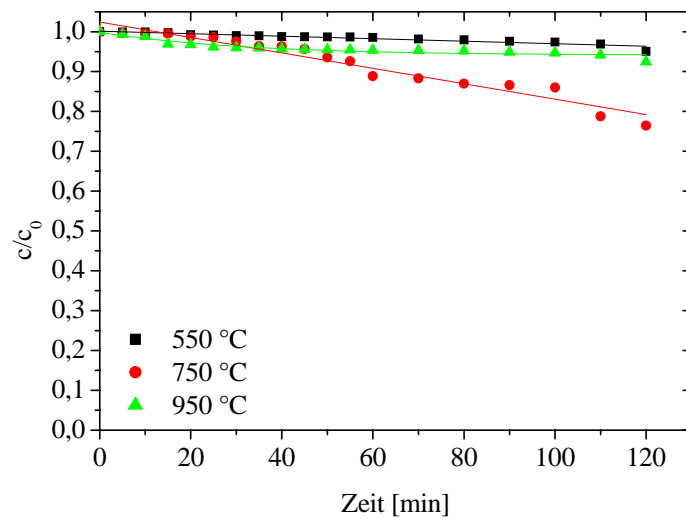


b) SOLECTRO®-TiO₂ / 0,05 ma.-%Ce, UVA-Vis

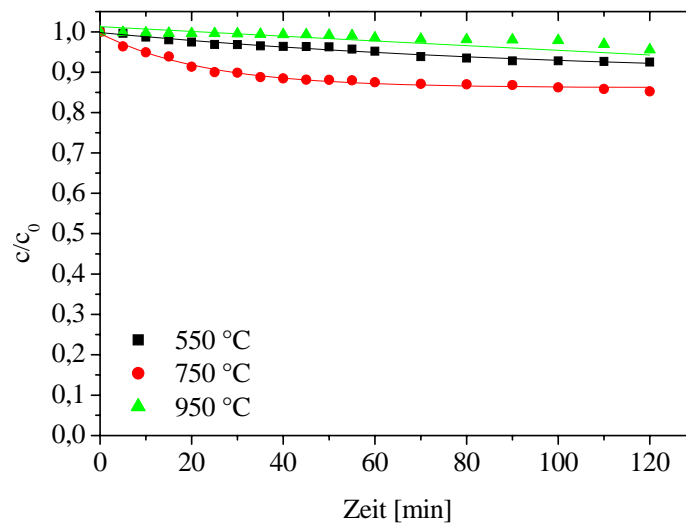


c) SOLECTRO®-TiO₂ / 0,05 ma.-% Gd, UVA-Vis

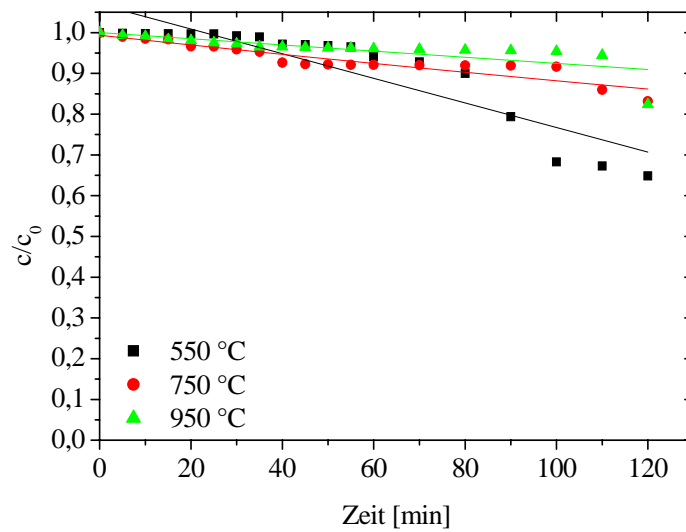
Abbildung 0-12: Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus (0,5 mmol/l 4-CP-Lösung) von der thermischen Behandlung der SOLECTRO®-TiO₂-Schichten sowie von der UVA/Vis-Strahlung



a) SOLECTRO®-TiO₂ rein, Vis

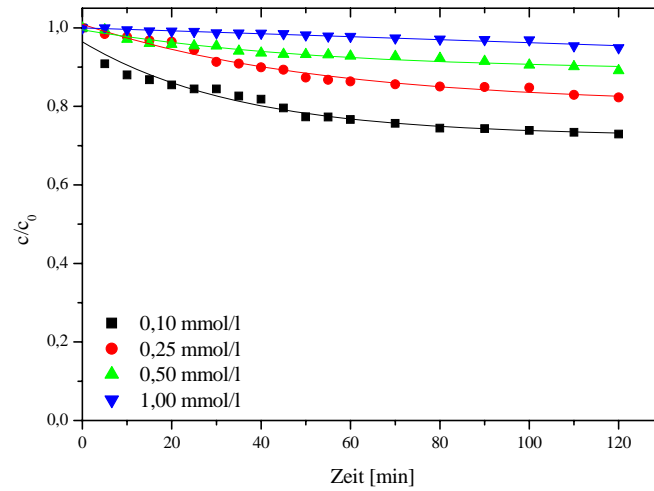


b) SOLECTRO®-TiO₂ / 0,05 ma.-% Ce Vis

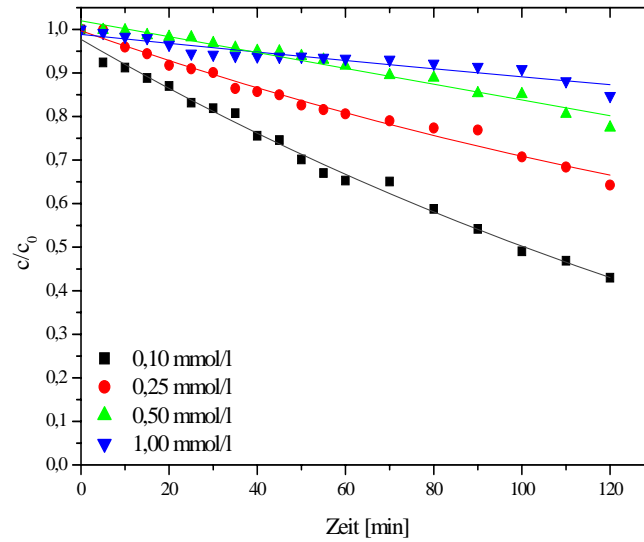


c) SOLECTRO®-TiO₂ / 0,05 ma.-% Gd Vis

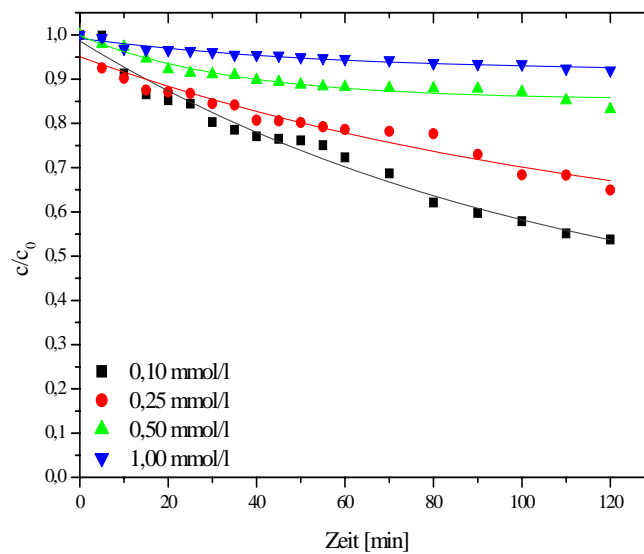
Abbildung 0-13: Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus (0,5 mmol/l 4-CP-Lösung) von der thermischen Behandlung verschiedener SOLECTRO®-TiO₂-Schichten sowie von der Vis-Strahlung



a) SOLECTRO®-TiO₂ rein, UVA-Vis

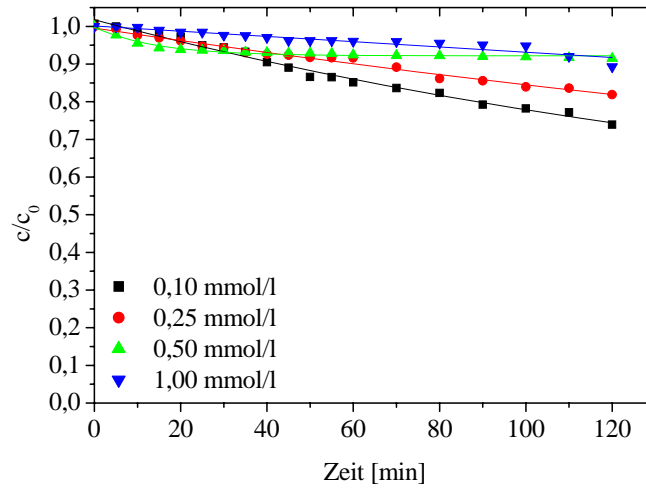


b) SOLECTRO®-TiO₂ / 4 ma.-% Ce, UVA-Vis

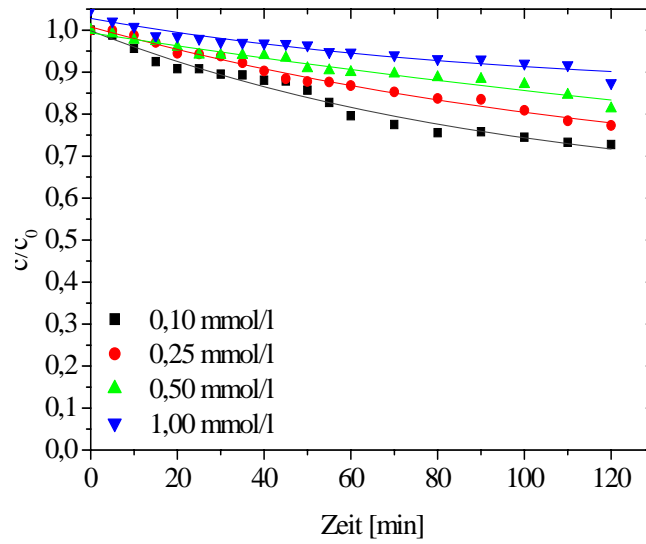


c) SOLECTRO®-TiO₂ / 4 ma.-% Gd, UVA-Vis

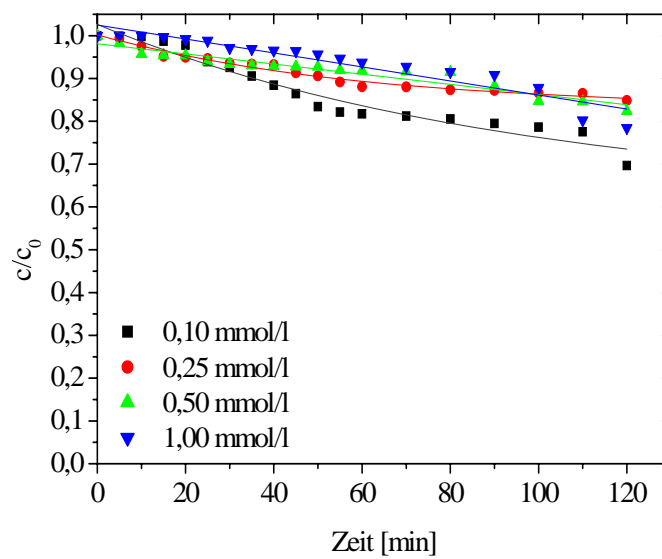
Abbildung 0-14: Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus von der 4-Chlorphenolkonzentration sowie der Bestrahlung mit UVA/Vis-Strahlung



a) SOLECTRO®-TiO₂ rein, Vis



b) SOLECTRO®-TiO₂ / 4 ma.-% Ce, Vis



c) SOLECTRO®-TiO₂ / 4 ma.-% Gd, Vis

Abbildung 0-15: Abhängigkeit des 4-CP-Abbaus von der 4-Chlorphenolkonzentration sowie der Bestrahlung mit UVA/Vis-Strahlung

Anhang B: Chromatogramme, Röntgendiffraktogramme, REM-Aufnahmen, Bilder, Abbaumechanismen

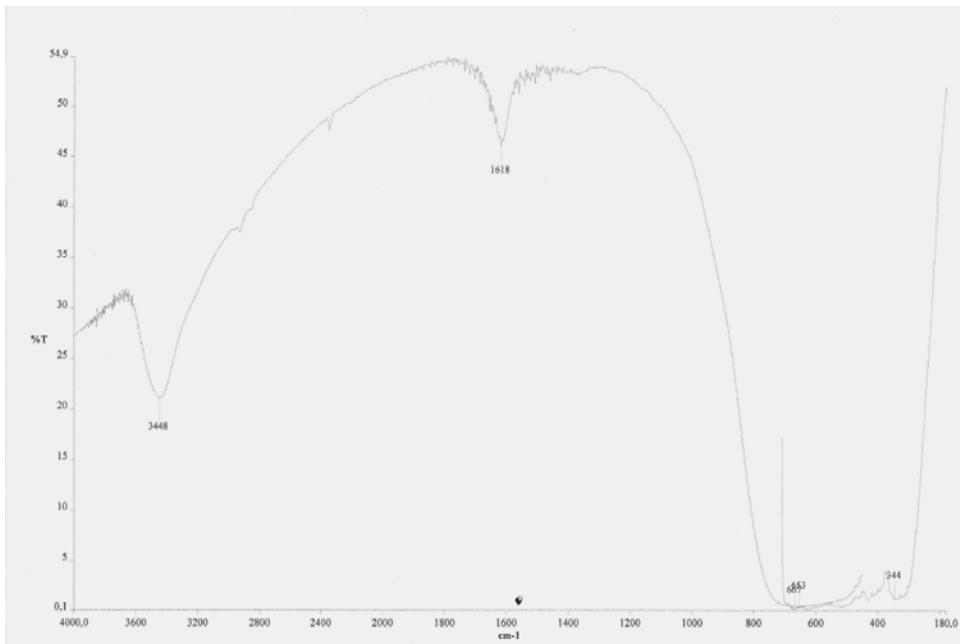


Abbildung 0-16: IR-Spektrum von undotiertem SOLETRO[®]-TiO₂ (die Probe wurde zuvor für 1 h bei 400 °C geätzt)

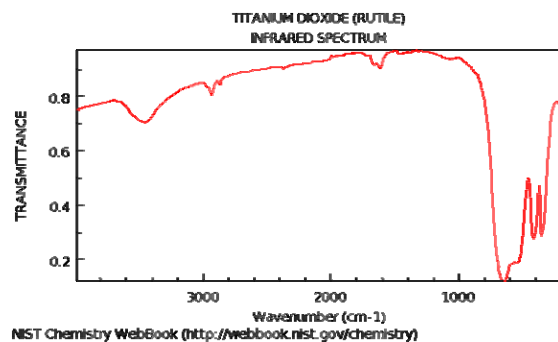
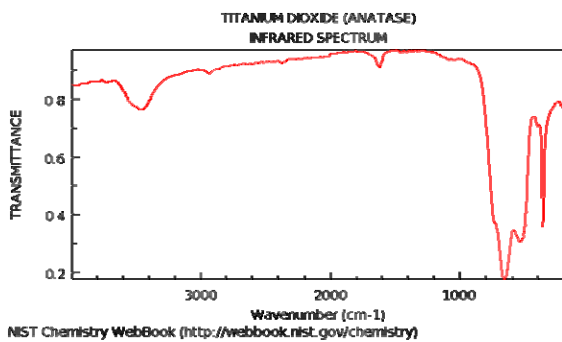


Abbildung 0-17: IR-Referenzchromatogramme von Anatas und Rutil

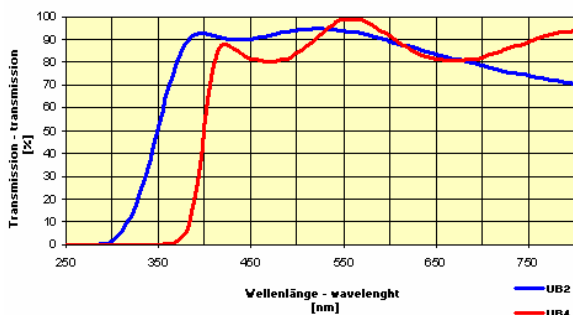


Abbildung 0-18: Transmissionsspektrum des UB 4 Prinz Filters

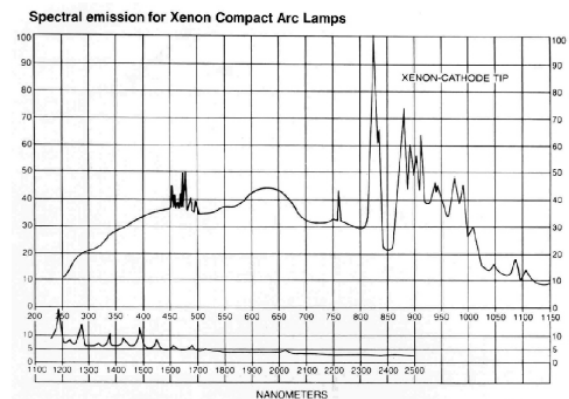


Abbildung 0-19: Emissionsspektrum der Xenonbogenlampe XBO 450 W der Fa. Müller Elektronik Optik GmbH

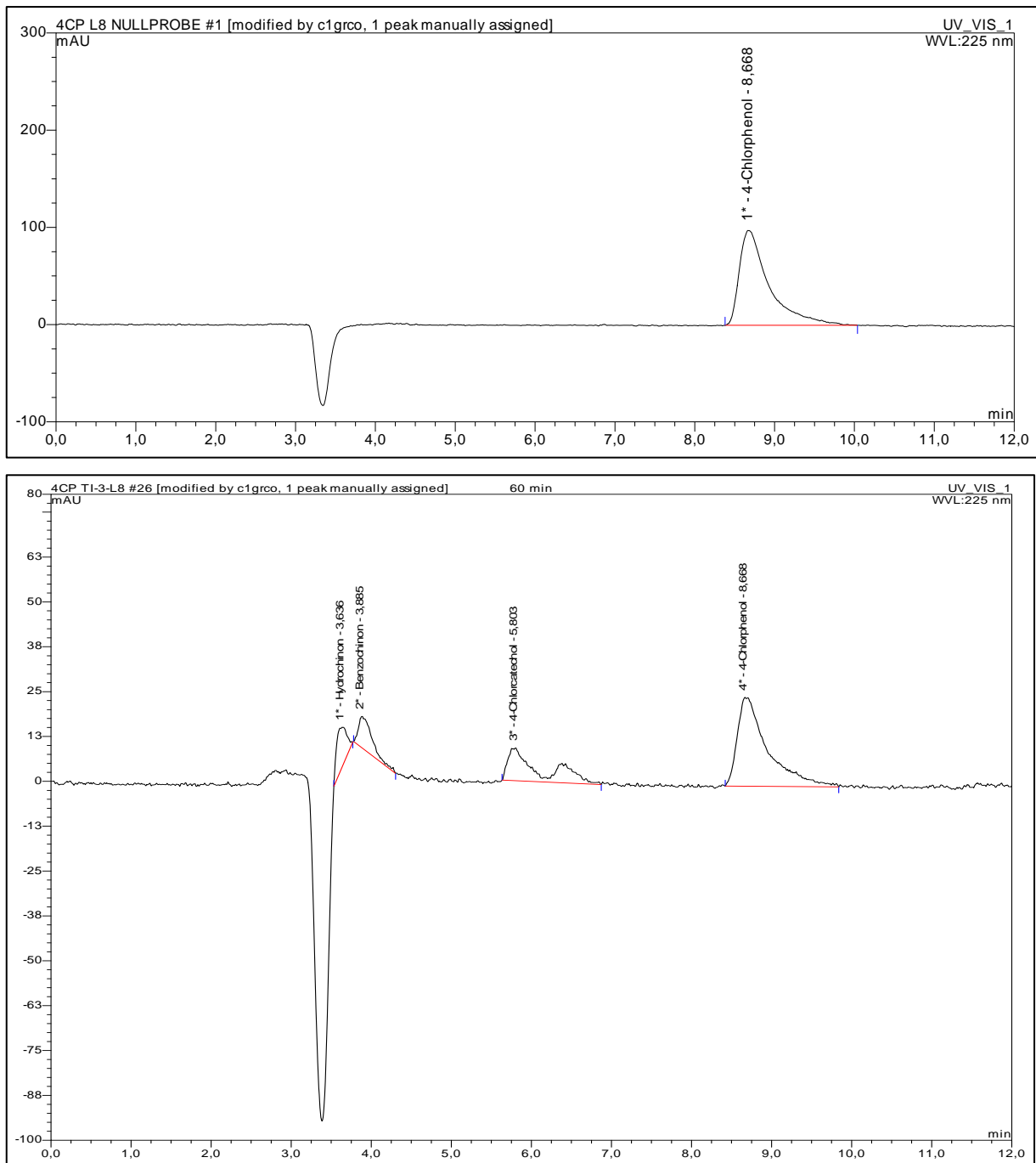


Abbildung 0-20: Chromatogramme von 4-Chlorphenol, analysiert mittels HPLC-DAAD bei 225 nm. Das erste Chromatogramm zeigt das Ergebnis einer unbestrahlten Lösung von 4-Chlorphenol. Das zweite Chromatogramm gibt das Produktspektrum in einer 4-Chlorphenollösung wieder, die 60 min mit UVA-Vis-Strahlung ($B_{UVA}=1,8 \text{ mW/cm}^2$, $B_{Vis}=150 \text{ mW/cm}^2$) in Anwesenheit eines Titandioxidkatalysators bestrahlt wurde.

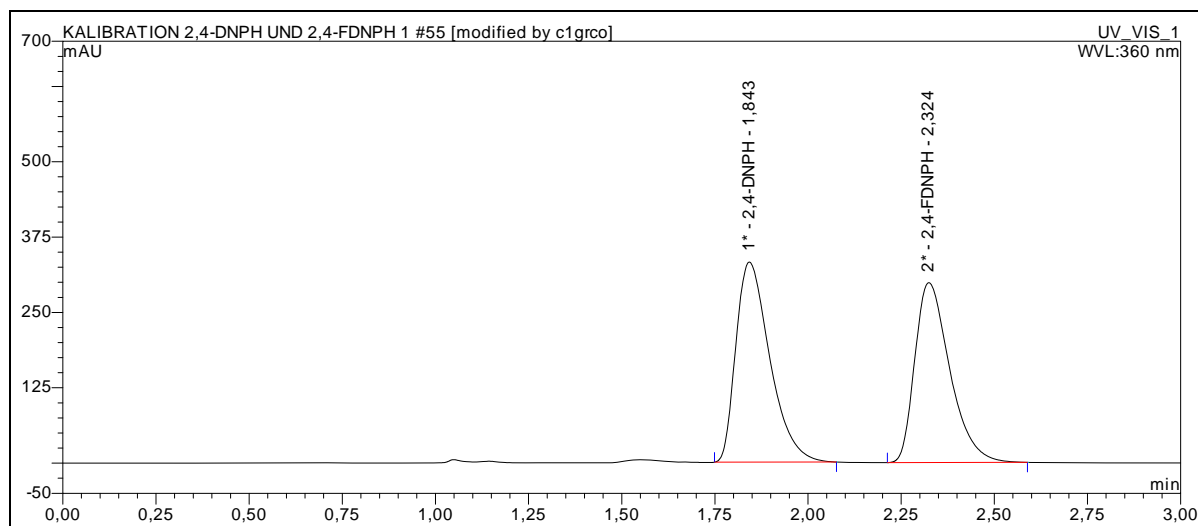
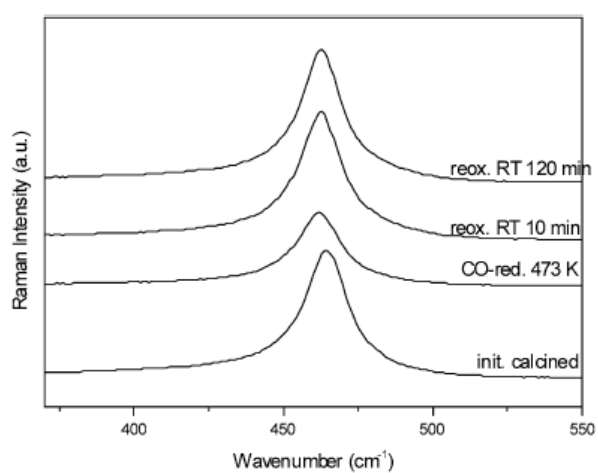
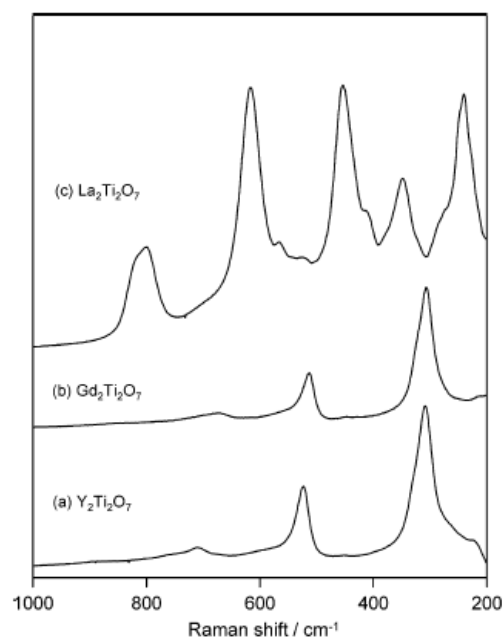


Abbildung 0-21: Chromatogramm von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin (2,4-DNPH) und Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon, analysiert mittels HPLC-DAAD bei 360 nm



Raman-Spektren von CeO₂



Raman-Spektrum von Gd₂Ti₂O₇

Abbildung 0-22: Vergleichs-Raman-Spektren von CeO₂ [VI] und Gd₂Ti₂O₇ [VII]

[VI] Martínez-Arias, A., Gamarra, D., Fernández-García, M., Wang, XQ., Hanson, J.C., Rodríguez, J.A., *Journal of Catalysis* **2006**, 204, 1.

[VII] Zhang, F. X., Saxena, S. K., *Chemical Physics Letters* **2005**, 413, 248-251.

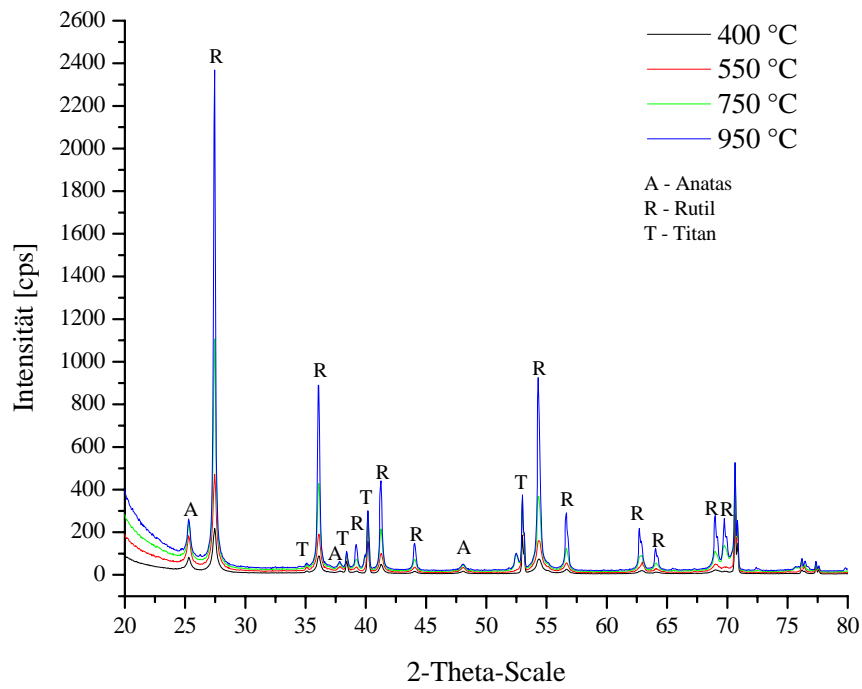


Abbildung 0-23: Röntgendiffraktogramme von reinem, undotiertem SOLECTRO[®]-TiO₂

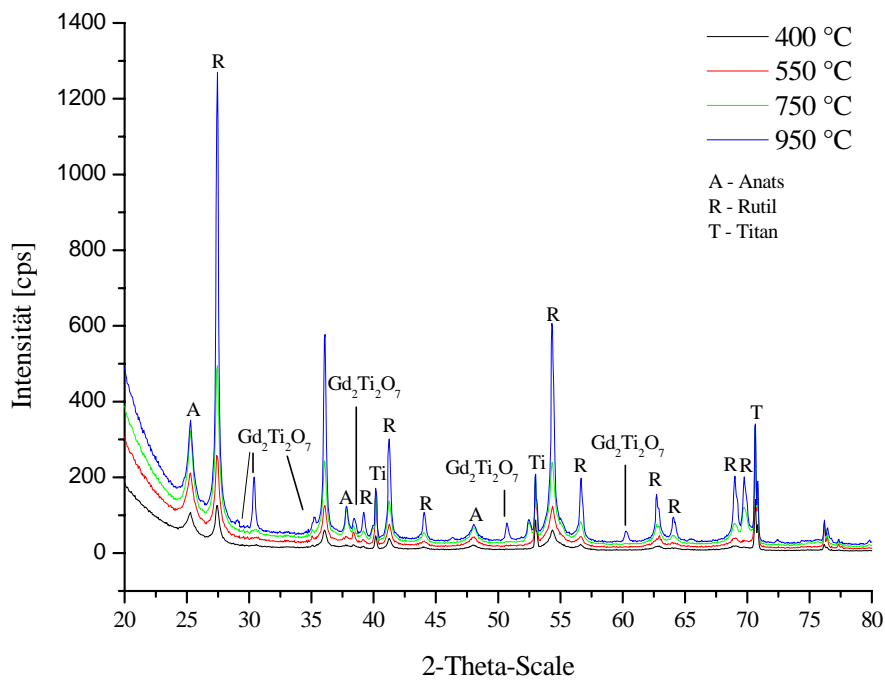


Abbildung 0-24 Röntgendiffraktogramme von mit 4 ma.-% Gadolinium dotiertem SOLECTRO[®]-TiO₂

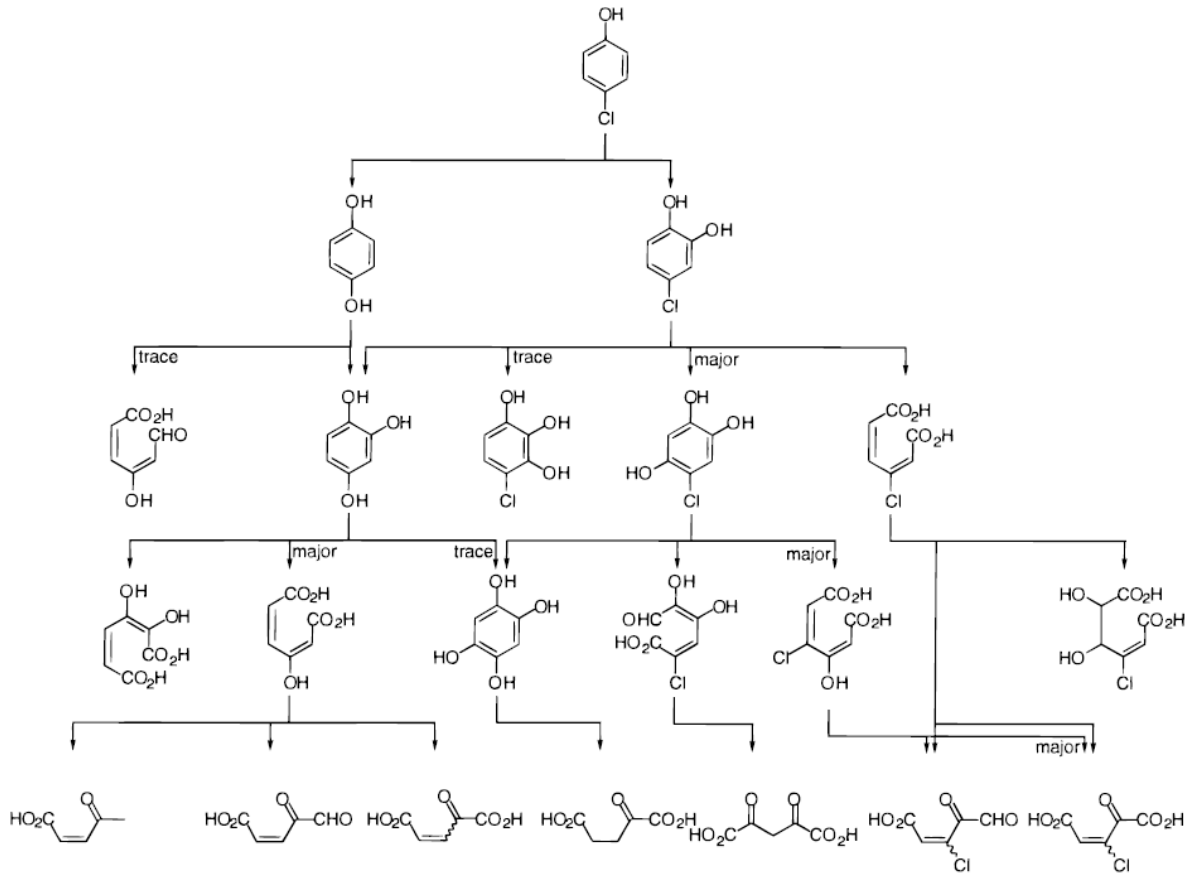


Abbildung 0-25: Postulierter Abbaumechanismus von 4-Chlorphenol [104]

REM-Aufnahmen von mit Cer dotierten TiO_2 -Proben, die aus Elektrolyten heraus erzeugt wurden, deren Dopandgehalt variierte. Angefügt sind tabellarisch weitere ermittelte Eigenschaften dieser Proben.

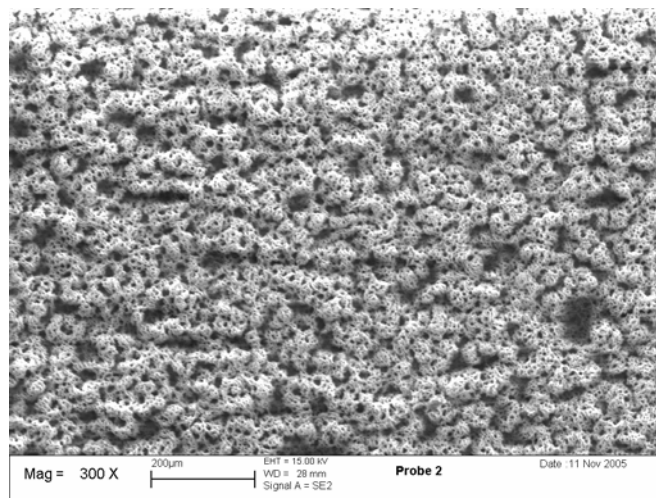


Abbildung 0-26: TiO_2 -Schicht, die aus dem Elektrolyt ECe03 mit 2 mmol/l Ce erzeugt wurde ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)

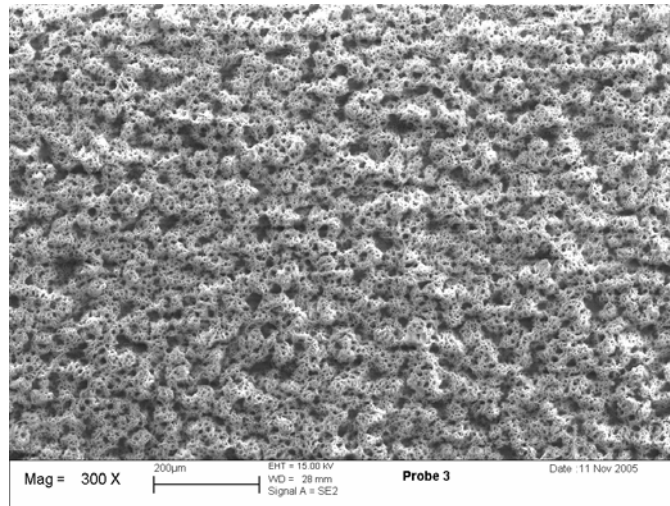


Abbildung 0-27: TiO₂-Schicht, die aus dem Elektrolyt ECe04 mit 3 mmol/l Ce erzeugt wurde (1 × 1 cm²)

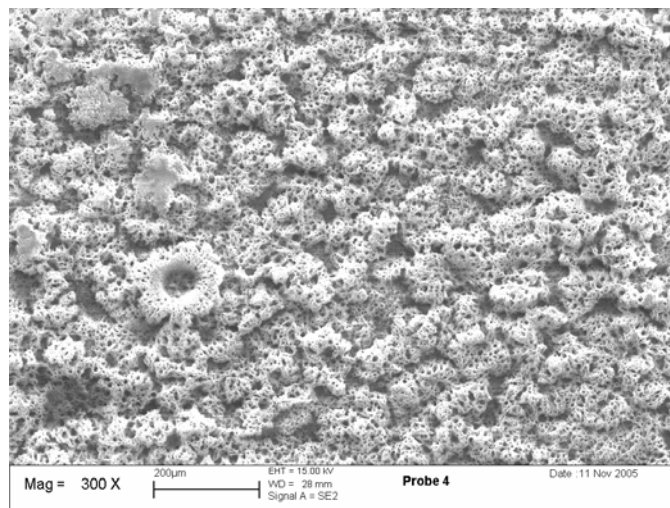


Abbildung 0-28: TiO₂-Schicht, die aus dem Elektrolyt ECe05 mit 4 mmol/l Ce erzeugt wurde (1 × 1 cm²)

Tabelle 0-13: Eigenschaften der oben dargestellten Schichten

Elektrolyt	Stereomikroskop	Konzentration [ma.-%]			
		O	Ce	Ti	Gesamt
ECe03 2 mmol/l Ce	Relativ feine Dendriden	36,57	3,42	52,12	92,11
ECe04 3 mmol/l Ce	Relativ feine Dendriden	33,78	4,62	50,33	88,73
ECe05 4 mmol/l Ce	Größere Dendriden	35,05	5,99	45,6	86,64

REM-Aufnahmen von mit Cer dotierten TiO₂-Proben, die aus dem Elektrolyt ECe01 heraus erzeugt wurden. Die gewählten Beschichtungsbedingungen sind den jeweiligen Bildbeschriftungen zu entnehmen. Tabellarisch angefügt sind die Beschreibungen für die einzelnen Schichten sowie deren Zusammensetzung.

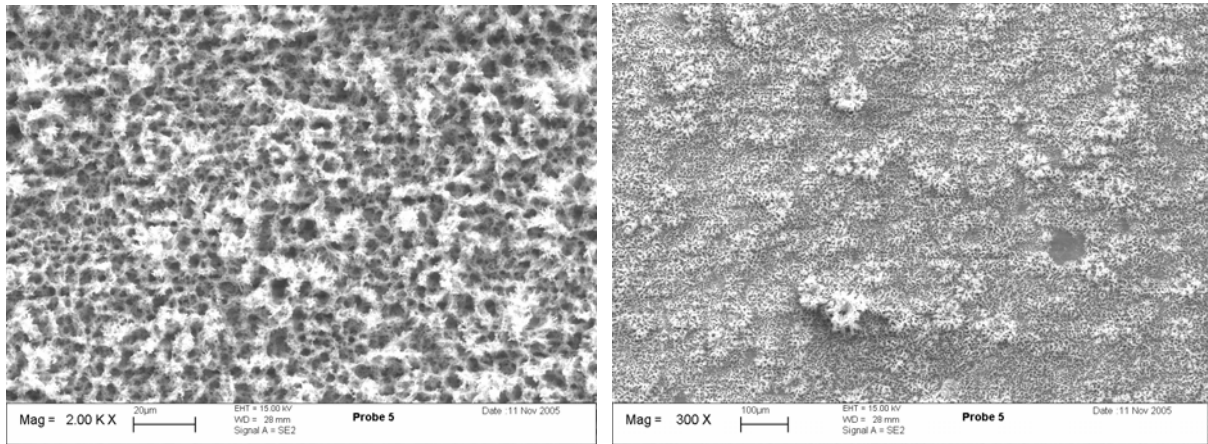


Abbildung 0-29: Beschichtung von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Titan-Substraten bei 150 V, 10 A, 10 V/s, 120 s, 20 °C
Elektrolyttemperatur

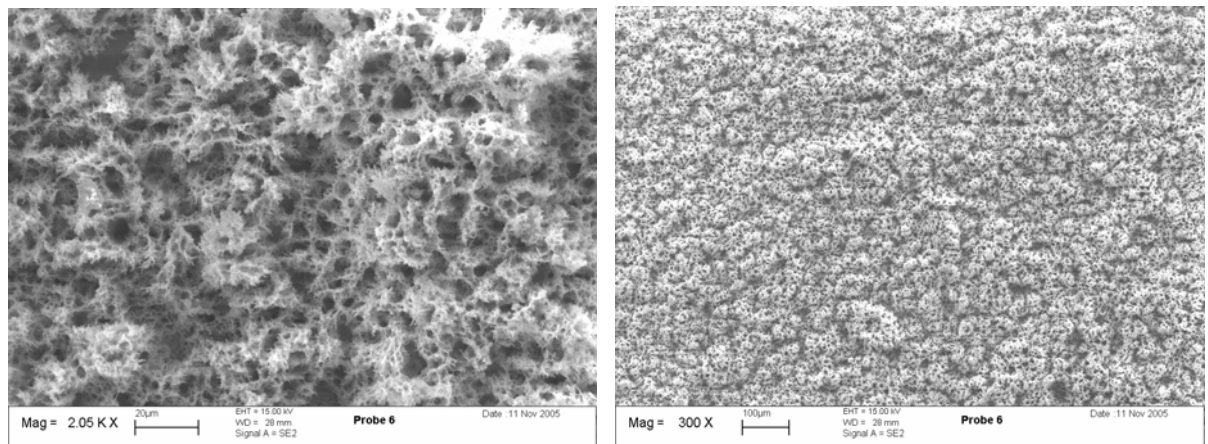


Abbildung 0-30: Beschichtung von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Titan-Substraten bei 160 V, 10 A, 10 V/s, 120 s, 20 °C
Elektrolyttemperatur

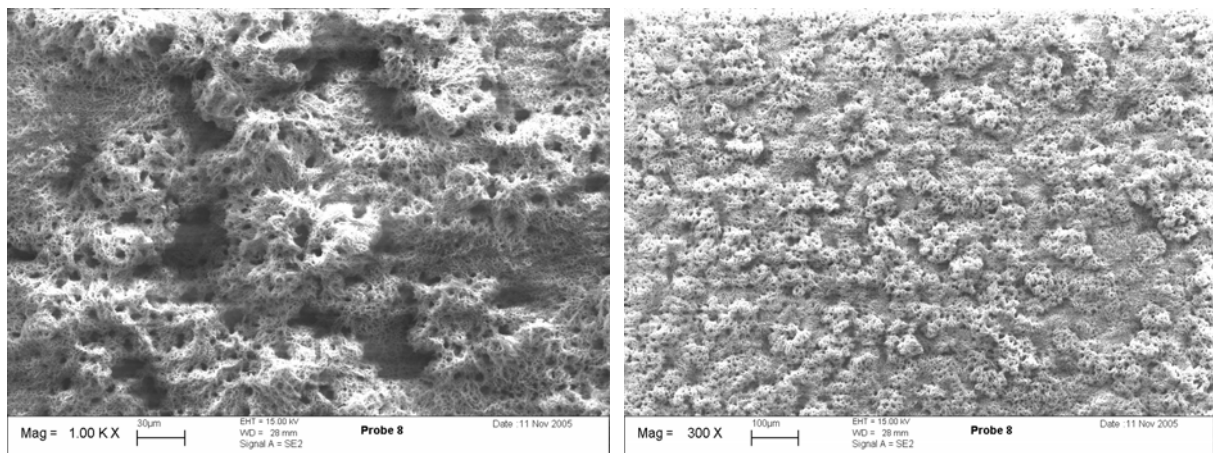


Abbildung 0-31: Beschichtung von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Titan-Substraten bei 200 V, 10 A, 10 V/s, 120 s, 20 °C
Elektrolyttemperatur

Tabelle 0-14: Informationen zu den Proben, deren REM-Aufnahmen oben veranschaulicht sind.

Elektrolyt Bedingungen	Stereomikroskop	Konzentration [ma.-%]			
		O	Ce	Ti	Gesamt
ECe01 150 V 120 s	Einzelne Dendriden, wenig	41,99	4,05	63,1	109,14
ECe01 160 V 120 s	Fein, dicht	37,77	4,52	57,3	99,59
ECe01 200 V 120 s	Ungleich, Inseln	27,83	4,61	49,96	82,4

REM-Aufnahmen von mit verschiedenen Seltenen Erden dotierten TiO₂-Schichten. Die Zusammensetzung dieser Schichten ist der nachfolgend dargestellten Tabelle zu entnehmen.

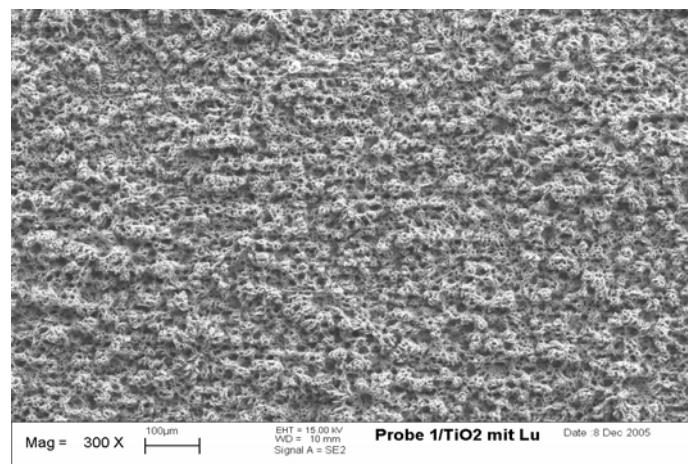


Abbildung 0-32: Mit Lutetium dotierte TiO₂-Schicht

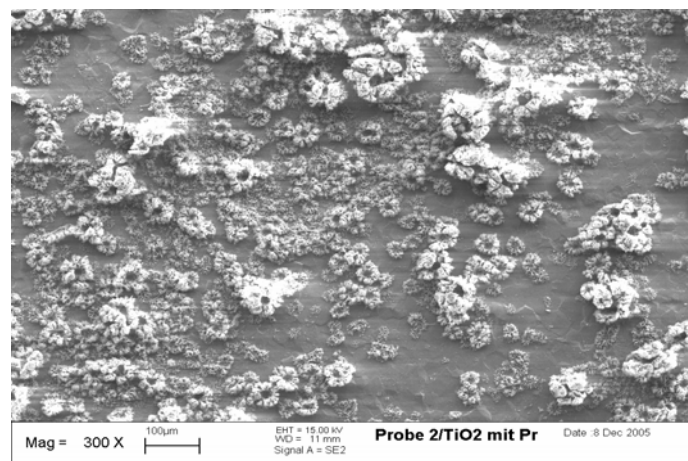


Abbildung 0-33: Mit Praseodym dotierte TiO₂-Schicht

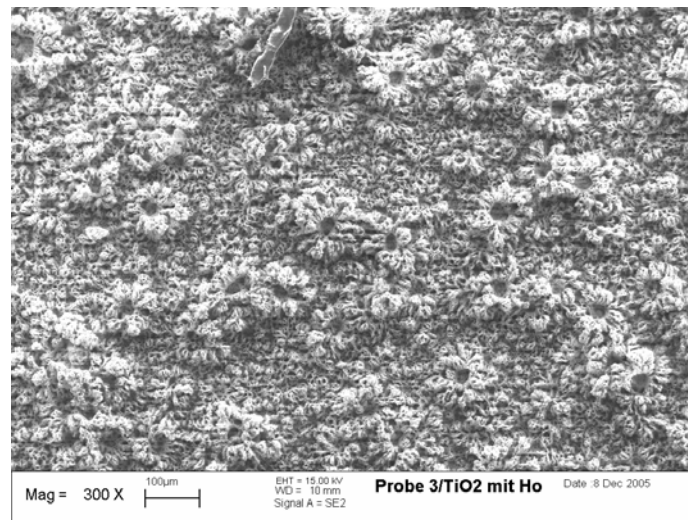


Abbildung 0-34: Mit Holmium dotierte TiO₂-Schicht

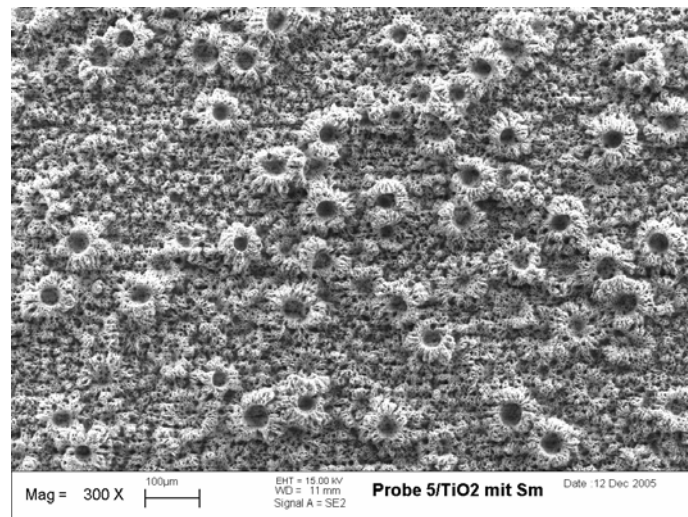


Abbildung 0-35: Mit Samarium dotierte TiO₂-Schicht

Tabelle 0-15: Eigenschaften der mit verschiedenen Seltenen Erden dotierten TiO₂-Schichten

• Dopand	• Beschichtungs- Bedingungen	• Konzentration [ma.-%]		
		• O	• Element	• Ti
• Lutetium, 1×10^{-3}	• 160 V, 10 A, 10 V/s • 20 °C Elektrolyt- Temperatur	• 39,37	• 5,89	• 54,75
• Praseodym, 1×10^{-3}		• 46,95	• 4,55	• 48,50
• Holmium, 1×10^{-3}		• 45,23	• 3,66	• 51,10
• Samarium, 1×10^{-3}		• 44,72	• 5,84	• 49,44

***Anhang C: Allgemeine Herstellungsvorschriften für reine und dotierte
Elektrolyte zur Verwendung im SOLECTRO®-Verfahren sowie
Darstellung der Reagenzien***

Anhang C-1: Darstellung der Elektrolyte

Für 1 L gebrauchsfertigen undotierten Elektrolyt (Standard-Elektrolyt E01):

In einem Becherglas mit 500 ml deionisiertem Wasser werden 37,2 g Ethylendiammin-tetraessigsäure-Dinatriumsalz, 10 ml 25 %ige Ammoniaklösung und 1 g Ammoniumacetat unter intensivem Rühren gelöst (Lösung 1).

In einem zweiten Becherglas werden jeweils 50 ml 2-Propanol und Acetylaceton unter Rühren vermischt. Darin werden unter Gelbfärbung der Lösung 11,7 g Tetraethylorthotitanat gelöst (Lösung 2). Anschließend wird die Lösung 1 langsam und unter intensivem Rühren in die Lösung 2 gegeben. Der dabei entstehende Niederschlag muss sich wieder auflösen. Ist die entstehende Lösung gelb und klar, so wird mit deionisiertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Für 1 L gebrauchsfertigen mit 2,5 mmol Cer dotierten Elektrolyt:

In einem Becherglas mit 500 ml deionisiertem Wasser werden 37,2 g Ethylendiammin-tetraessigsäure-Dinatriumsalz, 10 ml 25 %ige Ammoniaklösung und 1 g Ammoniumacetat unter intensivem Rühren gelöst (Lösung 1).

In einem zweiten Becherglas werden 50 ml Acetylaceton vorgelegt und unter Rühren 1,0936 g Cer(III)-acetylacetonathydrat ($M = 437,44 \text{ g/mol}$ [VIII]) zugegeben. Die Lösung färbt sich von Orange über Rot bis hin zu Dunkelrot – Schwarz. Während dieser Zeit können 50 ml 2-Propanol zugegeben werden. Ist dies erfolgt, so werden 11,7 g Tetraethylorthotitanat zugefügt. Die Lösung bleibt Dunkelrot – Schwarz (Lösung 2). Anschließend wird Lösung 1 unter intensivem Rühren in Lösung 2 gegeben, wobei die Farbe der Lösung zu Gelb umschlägt. Es wird so lange gerührt, bis sich eventuell bildender Niederschlag wieder aufgelöst hat, und anschließend wird mit deionisiertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

[VIII] www.sigmaaldrich.com vom 05.01.2005.

Für 1 L gebrauchsfertigen mit 2,5 mmol Gadolinium dotierten Elektrolyt:

In einem Becherglas mit 500 ml deionisiertem Wasser werden 37,2 g Ethylendiammin-tetraessigsäure-Dinatriumsalz, 10 ml 25 %ige Ammoniaklösung und 1 g Ammoniumacetat unter intensivem Rühren gelöst (Lösung 1).

In einem zweiten Becherglas werden 50 ml Acetylaceton und 50 ml 2-Propanol unter Rühren miteinander vermischt und anschließend 1,1365 g Gadolinium(III)-acetylacetonathydrat ($M = 454,57 \text{ g/mol}$ [VIII]) zugegeben. Die Lösung wird weißlich. Tritt keine vollständige Lösung der Gadoliniumverbindung ein, so wird bis zur vollständigen Lösung gelinde erhitzt. Anschließend werden 11,7 g Tetraethylorthotitanat zugefügt, die Lösung wird gelb (Lösung 2). Anschließend wird Lösung 1 unter intensivem Rühren in Lösung 2 gegeben. Es wird so lange gerührt, bis sich eventuell bildender Niederschlag wieder aufgelöst hat, und anschließend wird mit deionisiertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Die folgenden Elektrolyte werden nach dem gleichen Ablauf präpariert, weshalb die Herstellung tabellarisch kurz gehalten wird.

Elektrolyt ERu01 (1 L enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Ru)

Lösung 1: 37,2 g EDTA- Na_2 in 500 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 10 ml 25 %iges NH_4OH

+ 1 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 50 ml 2-Propanol, in dem zuvor 0,3984g Ruthenium(III)-acetylacetonat gelöst wurden, dann Zugabe 50 ml Acetylaceton mit 11,7 g Tetraethylorthotitanat

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 1 L auffüllen

Elektrolyt ECo01 (1 L enthält 0,05 mol Ti und 0,0025 mol Co)

$M[\text{Co(III)-acac}] = 398,39 \text{ g/mol}$

Lösung 1: 37,2 g EDTA- Na_2 in 500 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 10 ml 25 %iges NH_4OH

+ 1 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 50 ml Acetylaceton, in denen zuvor 0,9960g Cobalt(III)-acetylacetonat gelöst wurden

50 ml 2-Propanol zu der Acetylaceton-Cobalt-Lösung geben

11,7 g Tetraethylorthotitanat zugeben

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 1 L auffüllen

Bemerkung: Es löst sich im Acetylacetonat mehr Co-acac als angegeben, allerdings fällt bei Zugabe der anderen Bestandteile des Elektrolyten das Co-acac wieder aus

Bei einem bereits getätigtem Ansatz (2L) wurden 3,9839 g Co-acac eingewogen, es fielen aber 1,3658 g Co-acac wieder aus, so dass real nur 2,6181 g Co-acac in Lösung gingen

Elektrolyt ENi01a (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Ni)

$M[\text{Ni(II)-acac-dihydrat}] = 269 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na₂ in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH₄OH

+ 0,2 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in denen zuvor 0,054g Bis(diacetylacetonato-Nickel(II)-dihydrat gelöst wurden

10 ml 2-Propanol zu der Acetylaceton-Ni-Lösung geben, dann 2,34 g

Tetraethylorthotitanat zufügen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ENi01b (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Ni)

$M[\text{Ni(II)-acac wasserfrei}] = 251 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na₂ in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH₄OH

+ 0,2 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in denen zuvor 0,0502g wasserfreies Nickel(II)-acetylacetonat gelöst wurden

10 ml 2-Propanol zu der Acetylaceton-Co-Lösung geben, dann 2,34 g
Tetraethylorthotitanat zufügen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der
bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ENi01c (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Ni)

$M[\text{Ni(II)-acetat-terahydrat}] = 248,84 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA- Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

+ 0,2488 g Ni(II)-acetat-tetrahydrat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende
Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ENb01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Nb)

$M[\text{Nb(V)-n-butoxid}] = 458,12 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA- Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,4581 g Niobium(V)-n-butoxid gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende
Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ETa01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Ta)

$M[\text{Ta(V)-n-butoxid}] = 546,52 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na₂ in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH₄OH

+ 0,2 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,54652 Tantal(V)-n-butoxid gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ECr01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Cr)

M[Chrom(II)-acetylacetonat] = 349,3 g/mol

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na₂ in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH₄OH

+ 0,2 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,3493 g Chrom(III)-acetylacetonat gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt EV01a (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol V)

M[Vanadium-n-propoxid] = 422,3009 g/mol

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na₂ in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH₄OH

+ 0,2 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,4223 g Vanadium-n-propoxid gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt EV01b (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol V)

$M[\text{Vanadium(III)-acetylacetonat}] = 348,27 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA- Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,3483 g Vanadium(III)-acetylacetonat gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt EHo01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Ho)

$M[\text{Ho(III)-acetylacetonat-hydrat}] = 462,26 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA- Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,4623 g Holmium(III)-acetylacetonat-hydrat gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ELu01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Lu)

$M[\text{Lu(III)-acetylacetonat-hydrat}] = 472,29 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA- Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 30 ml Acetylaceton, in dem 0,4723 g Lutetium(III)-acetylacetonat-hydrat gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt EPr01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Pr)

$M[\text{Pr(III)-acetylacetonat-hydrat}] = 426,22 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 40 ml Acetylaceton, in dem 0,4262 g Praseodymium(III)-acetylacetonat-hydrat gelöst werden

40 ml 2-Propanol zugeben, bis sich gesamter Feststoff aufgelöst hat

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt ETm01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,001 mol Tl)

$M[\text{Tm(III)-acetylacetonat}] = 303,49 \text{ g/mol}$

Für Miniansatz = 200 ml berechnet

Lösung 1: 7,44 g EDTA-Na_2 in 100 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 2 ml 25 %iges NH_4OH

+ 0,2 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 10 ml Acetylaceton, in dem 0,3035 g Thallium(III)-acetylacetonat gelöst werden

10 ml 2-Propanol

2,34 g Tetraethylorthotitanat unter Rühren miteinander vermischen

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildende Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 200 ml auffüllen

Elektrolyt EFe01 (1 L enthält 0,05 mol Ti und 0,05 mmol Fe)

(EDTA-Fe^{III}Na mit 12 – 14 % Fe)

Lösung 1: 37,2 g EDTA-Na₂ und 0,0154 g EDTA-FeNa in 500 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 10 ml 25 %iges NH₄OH

+ 1 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 50 ml 2-Propanol

50 ml Acetylaceton

11,7 g Tetraethylorthotitanat

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 1 L auffüllen

Anmerkung zur Herstellung des Elektrolyten:

EDTA-Fe^{III}Na (Sigma Aldrich) enthält laut Packungsangabe 12-14 % Fe (Lot & Filling Code: 1198942 14105021)

D.h. 1 g EDTA-Fe^{III}Na enthalten 0,12-0,14 g Fe; bei 37,2 g entspricht das an Eisen 4,464 g, das sind 0,07999 mol

Für die Vorlage von 0,05 mmol in 1 L Elektrolyt (für 1 ma.-%ige Schicht) werden 0,0154 g EDTA-Fe^{III}Na benötigt (bei mittlerem Eisengehalt von 13 %)

Elektrolyt ECr01 (1 L enthält 0,05 mol Ti und 0,05 mmol Cr)

$M(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2) = 603,31 \text{ g/mol}$

Lösung 1: 37,2 g EDTA-Na₂ in 500 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 10 ml 25 %iges NH₄OH

+ 1 g NH₄⁺-acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 50 ml 2-Propanol

50 ml Acetylaceton + 0,0302 g Cr(CH₃COO)₇(OH)₂

9,36 g Tetraethylorthotitanat

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 1 L auffüllen

Anmerkung: Die Lösung dieser Chromverbindung in 2-Propanol dauert lange, aber unter stetem Rühren und gelinder Erwärmung ist sie löslich und fällt später auch nicht wieder aus.

Elektrolyt ECo01 (enthält 0,05 mol Ti und 0,05 mmol Co)

$M(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 249,08 \text{ g/mol}$

Lösung 1: 37,2 g EDTA- Na_2 in 500 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 10 ml 25 %iges NH_4OH

+ 1 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 50 ml 2-Propanol

50 ml Acetylaceton + 0,0125 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

11,7 g Tetraethylorthotitanat

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 1 L auffüllen

Elektrolyt EB01 (enthält 0,05 mol Ti und 1,0 mmol B)

$M(\text{Borsäuretriethylester}) = 145,97 \text{ g/mol}$

Lösung 1: 37,2 g EDTA- Na_2 in 500 ml dest. Wasser lösen

Zugabe 10 ml 25 %iges NH_4OH

+ 1 g NH_4^+ -acetat

So lange rühren, bis klare Lösung

Lösung 2: 50 ml 2-Propanol

50 ml Acetylaceton + 85 μl Borsäuretriethylester

11,7 g Tetraethylorthotitanat

Lösung 1 langsam und unter heftigem Rühren in Lösung 2 geben, rühren bis sich der bildenden Niederschlag aufgelöst hat, dann mit dest. Wasser auf 1 L auffüllen

Anhang C-2: Allgemeine Versuchsvorschriften

Vorschrift zur Methanolkonversion

1. 25 mg in Acetonitril umkristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 5 ml HPLC-reinem Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 10 ml 1 molarer Salzsäurelösung werden eventuell entstehende Niederschläge abfiltriert.
2. Eine Küvette aus Quarzglas (Abmessungen $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$, $d = 10,00 \text{ mm}$) wird mit 1 ml einer 1 volumenprozentigen methanolischen Lösung gefüllt. Anschließend wird der Probekörper 7 Minuten lang darin bestrahlt und die Lösung mittels Pipette aus der Küvette in ein HPLC-Vial überführt und danach mit $50 \mu\text{l}$ der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Zur Derivatisierung wird die Probelösung 1,5 h bei Raumtemperatur geschüttelt, bevor die Probe in der HPLC vermessen wird.
3. HPLC-Bedingungen

Pumpe	Gynkotec Modell M480
Autosampler	Gynkotec Gina 50
Detektor	Gynkotec Diodenarraydetektor UVD 340 S
Säule	Knaur Eurospher 100-C18,
Eluent	Acetonitril / Wasser 70 / 30 (v/v)
Fluss	$1800 \mu\text{l}/\text{min}$
Injektionsvolumen	$20 \mu\text{l}$
Wellenlänge	360 nm

Vorschrift zum Aufschluss der TiO_2 -Schichten zur anschließenden Analyse mittels ICP-MS bzw. ICP-OES

Ein Titansubstrat mit den Abmessungen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ wurde unter den in im Text angegebenen Parametern in dem entsprechenden Elektrolyt beschichtet und für 24 h an der Luft getrocknet. Die abgeschiedene Titandioxidschicht wurde mittels Spatels nahezu quantitativ mechanisch vom Trägermaterial entfernt und in ein hohes, schmales Glasgefäß (beispielsweise Chrompack[®]-Headspace-GC-Gläschen) überführt und dieses in ein Sandbad gestellt. Anschließend wurde das Pulver mit 5 ml frisch vorbereitetem Königswasser versetzt und gelinde erhitzt, so dass das Königswasser langsam verdampfte. Dabei wurde die Suspension mehrmals gründlich durchmischt. Die Lösung wurde eingengt, aber keinesfalls bis zur

Trockne. Dann wurden 5 ml 65%ige Salpetersäure dem Gemisch zugegeben und dieses ebenfalls bis beinahe zur Trockne reduziert. Die Prozedur wurde im Anschluss mit konzentrierter Salzsäure wiederholt. Die Reduktion wurde mit 5 ml bidestilliertem Wasser aufgenommen und in einen Maßkolben (10 ml) überführt, wobei alles, auch der Rückstand, in den Kolben gegeben wurde. Im Anschluss wurde mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und intensiv geschüttelt. Innerhalb von 48 h sedimentierte der Rückstand, so dass die überstehende klare Lösung abgenommen und direkt in die Probengefäße für die ICP-MS-Analyse überführt werden konnte.

Der Rückstand, der nur noch TiO_2 enthalten sollte, wurde mit wenig bidestilliertem Wasser in ein Porzellangefäß gegeben und unter zunächst geringer Wärmezufuhr getrocknet. Anschließend wurde die sechsfache Menge an Kaliumhydrogensulfat KHSO_4 zugegeben, intensiv mit dem Rückstand vermischt und aufgeschlossen. Die klare erkaltete Schmelze wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst [IX]. Wenn sich der Schmelzkuchen nicht vollständig löste, so wurde der Rückstand filtriert und der Aufschluss wiederholt. Die erhaltenen Lösungen des TiO_2 -Aufschlusses wurden vereinigt und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Davon wurde ein Teil in die Probengefäße für die ICP-MS-Analyse überführt.

Vorschrift zur Herstellung der dotierten Sol-Gel- TiO_2 -Proben (nach Xu et al. [X])

12,5 ml Tetrabutylorthotitanat werden in 33,3 ml trockenem Ethanol (die Trocknung erfolgt nach [XI]) gelöst und anschließend 10 min gerührt. Dann werden 0,25 ml 65 %ige Salpetersäure über 30 min unter heftigem Rühren zugegeben.

In einem zweiten Becherglas werden 16,7 ml trockenes Ethanol mit 1,5 ml bidestilliertem Wasser und dem Metallsalz der Seltenen Erden (Verwendung von $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) in der gewünschten Stöchiometrie versetzt.

Anschließend wird die Lösung mit dem Metallsalz langsam in die Lösung des Tetrabutylorthotitanats gegeben, wobei intensiv gerührt wird. Ist die Zugabe beendet, so wird noch 40 min weitergerührt. Dann sollte die Mischung 48 h bei Raumtemperatur altern, ehe sie für 24 h bei 100 °C im Trockenschrank trocknet. Daran an schließt sich das Glühen der Probe

[IX] Jander, G., Blasius, E., *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 14. Auflage (Strähle, J., Schweda, E., Bearbeitung), Hirzel Verlag, Stuttgart, **1995**, S. 532.

[X] Xu, A.-W., Gao, Y., Liu, H.-Q., *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 151-157.

[XI] Becker, H. G. O., Berger, W., Domschke, G., Fanghänel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewalt, K., Gluch, R., Mayer, R., Müller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E., Zeppenfeld, G., *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Wiley VCH Verlag, Weinheim, **1999**, S. 694-695

für 3 h bei 500 °C im Muffelofen. Für den Gebrauch muss die erhaltene Probe unter Verwendung von Mörser und Pistill zu Pulver vermahlen werden.

Vorschrift zur Bestimmung der Aktivität von Photokatalysatoren unter Verwendung von Guajacol und Peroxidase

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen 0 – 4, wobei die Lösung 0 den Blindwert darstellt, wurde wie folgt vorgegangen:

In 50 ml Maßkolben wurden 10 ml einer 1 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung vorgelegt. Anschließend wurden die verschiedenen Volumina Guajacol in die Maßkolben gegeben und mit einem Citrat-Phosphatpuffer pH = 5 aufgefüllt, allerdings nur bis kurz vor den Eichstrich. Dann erfolgten die Zugabe katalytischer Mengen kommerziell erhältlicher Meerrettich-Peroxidase (Sigma) und die sofortige Auffüllung der Kalibrierlösungen mit dem Citrat-Phosphat-Puffer. Die genauen Angaben finden sich in Tabelle 1. Die Konzentrationen an Tetraguajacol ergeben sich, wenn man einen quantitativen Umsatz von Guajacol zu Tetraguajacol zugrunde legt.

Tabelle 0-16: Angaben für die Herstellung der Kalibrierlösungen in jeweils 50 ml Maßkolben

	$V_{\text{Guajacol}} (\mu\text{l})$	$n_{\text{Guajacol}} (\text{mmol})$	$n_{\text{Tetraujacol}} (\text{mmol})$	$c_{\text{Tetraujacol}} (\text{mmol/l})$
Lös. 0	0	0	0	0
Lös. 1	20	0,182	0,045	0,91
Lös. 2	50	0,455	0,114	2,28
Lös. 3	70	0,683	0,171	3,41
Lös. 4	100	0,910	0,227	4,55

Die auf diesem Wege hergestellten Lösungen wurden nach dem Schütteln 15 min lang stehen gelassen. Da die Kalibrierlösungen nicht homogen sind und teilweise Trübungen aufweisen, wurden in die 1 cm × 1 cm mal 3 cm Küvette nur 300 µl jeder Kalibrierlösung gegeben und anschließend mit 2300 µl Citrat-Phosphatpuffer aufgefüllt. Dies wurde gut durchmischt und anschließend im UV-Vis-Spektrometer UV-2102 PC der Fa. bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ vermessen.

Für die Untersuchung der Katalysatoren wurde wie folgt vorgegangen:

Ein Substrat aus Titan mit den Abmessungen $2 \times 5 \text{ cm}^2$ wurde in dem entsprechenden Elektrolyt mit den Parametern aus dem Text beschichtet, an der Luft über Nacht getrocknet und anschließend für 1 h bei 400 °C im Muffelofen geätzt. Nachfolgend wurden diese

Schichten in ein Schlenkgefäß aus Quarzglas gestellt, das mit 40 ml der Puffer-Lösung sowie 0,5 ml Guajacol und katalytischen Mengen Peroxidase gefüllt war. Die Bestrahlung erfolgte mit der Xenonbogenlampe XBO 450 W (Bestrahlungsstärken an der Position des Schlenkgefäßes: $B_{\text{UVA}} = 1,8 \text{ mW/cm}^2$, $B_{\text{Vis}} = 150 \text{ mW/cm}^2$) nach dem Versuchsaufbau aus dem Text. In Abständen von 30 min wurde von der Probelösung 3 ml abgenommen und mittels UV-Vis-Spektrometer bei 470 nm vermessen, wobei die Quantifizierung des Gehaltes auf der Grundlage der Kalibrierkurve erfolgte.

Vorschrift zum photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol

Es wurde eine Stammlösung mit 0,01 mol/l 4-Chlorphenol (p.a.) in bidestilliertem Wasser hergestellt, und von dieser wurden nachfolgend die Standardlösungen mit $1,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ und $1,0 \times 10^{-3}$ mol/l 4-CP hergestellt. Von diesen Standardlösungen wurden 40 ml in das Schlenkgefäß aus Quarzglas gegeben, mit einem Magnetrührstab versehen, und anschließend wurde der fixierte TiO_2 -Katalysator dazu gegeben. Unter Rühren verblieb das Gefäß für 1 h im Dunklen, um die Einstellung Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes abzuwarten. Währenddessen wurde die Xenonbogenlampe XBO 450 W eingeschaltet, deren Strahlungsintensität in dieser Zeit konstante Werte annahm ($B_{\text{UVA}} = 1,8 \text{ mW/cm}^2$, $B_{\text{Vis}} = 150 \text{ mW/cm}^2$). Kurz vor Beginn der Bestrahlung wurde eine Probe aus dem Reaktionsgefäß in einen HPLC-Mikro-Einsatz ($V = 100 \mu\text{l}$) gegeben, um die Anfangskonzentration zu bestimmen. Dann wurde die Bestrahlung der Lösung über 2 h durchgeführt, und in der ersten Stunde erfolgte die Probennahme alle 5 min, in der zweiten Stunde alle 10 min. Die Proben wurden wiederum in die HPLC-Mikroeinsätze überführt und anschließend mittels HPLC-DAAD analysiert. Die Zusammensetzung des verwendeten Eluenten sowie die Eigenschaften und einzustellenden Parameter der HPLC-Einheit sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme erfolgte mit dem zugehörigen Programm „Chromeleon“.

Pumpe	Gynkotek Modell M480
Autosampler	Gynkotek Gina 50
Detektor	Gynkotek Diodenarraydetektor UVD 340 S
Säule	Hypersil WP-300 Octyl, $250 \times 4,6 \mu\text{m}$
Eluent	60 % Wasser mit 1 % konz. Essigsäure, 30 % Methanol, 10 % Acetonitril
Fluss	1000 $\mu\text{l}/\text{min}$

Injektionsvolumen	20 µl
Wellenlänge	225 nm

Vorschrift zum Beizen der bereits verwendeten Titansubstrate

(Schutz-ausrüstung: Flusssäure-resistente Handschuhe, Schutzbrille, Flusssäure-resistente Schürze; die Arbeiten sind wegen der Bildung nitroser Gase unter einem gut funktionierenden Abzug durchführen!)

Die Titansubstrate sollten vor dem Beizen von TiO₂-Resten mittels Ultraschallbad befreit werden, um ein zu schnelles Verbrauchen der Beizlösung zu vermeiden.

In ein großes Becherglas wird zunächst Leitungswasser gegeben und beiseite gestellt. In einem zweiten Becherglas werden Flusssäure-Lösung (48 %ig), Salpetersäure (65 %ig) und destilliertes Wasser in folgendem Verhältnis und unter stetigem Rühren miteinander vermischt: **HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 1 : 4**.

Vor dem Beginn des Abbeizens wird das Glas mit Leitungswasser direkt neben dem Glas mit der Beizlösung positioniert. Anschließend wird das trockene Titansubstrat mit einer langen Pinzette in die Beizlösung getaucht. Sollte es an dem Titansubstrat nicht sofort zu Bläschenbildung sowie der Bildung von braunen Dämpfen kommen, so sollte entweder das Substrat etwas hin und her bewegt oder aber noch Säure zugegeben werden. Mit einer zweiten langen Pinzette kann das Substrat bewegt werden, so dass alle Stellen von der Sperrschicht befreit werden können. Ist das Titanmetall wieder silberweiß-glänzend, so kann es schnell zum Spülen in das bereitgestellte Leitungswasser gegeben werden.

Vorschrift zur Bestimmung des Flachbandes mittels Titration

Ausrüstung: Ag/AgCl-Elektrode, Pt-Elektrode, Voltmeter, pH-Meter, Xenonbogenlampe

50 ml einer 0,1 molaren wässrigen KNO₃-Lösung wird mit 0,6 g Titandioxid und 0,006 g Benzylviologen versetzt und 1,5 h mit Argon gespült. Anschließend wird die gesamte Lösung mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 gebracht und die Bestrahlung begonnen. Wenn sich die entsprechende Photospannung eingestellt hat, wird dieses Potenzial abgelesen und notiert. Dann wird der pH-Wert durch Titration mit einer 0,01 molaren NaOH-Lösung erhöht und zu jedem pH-Wert das jeweilige Potenzial abgelesen. Mit Erhöhung des pH-Wertes ist irgendwann eine Rosa-Färbung und ein deutlicher Potenzialsprung zu beobachten. Der Potenzialsprung entspricht dem Flachbandpotenzial. Es sollte bis zu einem pH-Wert von 12 titriert werden, wozu irgendwann eine 1 molare NaOH notwendig ist.

Vorschrift zur Messung der Bestrahlungsstärke

Die Strahlungsstärkemessungen der verwendeten Xenonbogenlampe XBO 450 W der Fa. Mueller Elektronik GmbH erfolgten mit dem International Light IL1400A Radiometer mit Silikon-Photodioden-Detektor SEL033/F/QNDS1/W. Diese Messanordnung erlaubt eine präzise Messung in einem Bereich von $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ – $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Die Messfläche des Detektors betrug $0,33 \text{ cm}^2$ und registriert die Strahlung in einem Wellenlängenbereich 400 - 1060 nm. Durch die Nullpunktsrückstellung kann das Hintergrundlicht (Beleuchtungen durch Tageslicht oder Abspiegelungen) von dem Resultat subtrahiert werden. Es ist für diese Messungen essenziell, dass das Licht der zu messenden Lichtquelle senkrecht auf den Detektor fällt, da nur 70,7 % des Lichtes, das unter einem Winkel von 45° einfällt gemessen wird.

Vorschrift zur Darstellung des Bis(acetylacetonato)-nickel(II) ^{XII}

Für die Darstellung der wasserhaltigen ersten Stufe wurde 1/100 der in der Literatur angegebenen Stoffmengen eingesetzt.

0,005 mol (1,45 g) Nickel(II)-nitrat-6-Wasser werden in 5 ml Wasser gelöst und mit 0,01 mol (1 g) Acetylaceton versetzt. Unter Rühren werden innerhalb von 45 Minuten 0,0105 mol (0,42 g) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich, und nach kurzer Zeit beginnen hellblaue Kristalle des Bis(acetylacetonato)diaquo-nickel(II) auszufallen. Nach Beendigung der Zugabe der Lauge wird noch 30 Minuten zum Sieden erhitzt, dann auf 5°C abgekühlt und nach etwa 5 Minuten filtriert. Nach dem Waschen wird das Produkt an der Luft getrocknet. Es wird etwa 1 g des wasserhaltigen Produktes erhalten.

0,5 g Bis(acetylacetonato)diaquo-nickel(II) wird in 500 ml Toluol im Ölbad am Wasserabscheider so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht (Dauer 6 – 7 Stunden). Danach wird die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert und das Toluol größtenteils bei Normaldruck destillativ entfernt. Bei 40°C im Vakuum wird das restliche Toluol bis zur Bildung eines grünen Öls abdestilliert. Anschließend werden 20 ml Ether eingetropt, und es beginnt die Kristallisation des wasserfreien Komplexes. Sie vervollständigt sich durch das Stehen über Nacht. Das Produkt wird nach der Filtration unter Feuchtigkeitsausschluss mit 50 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden etwa 0,4 g Bis(acetylacetonato)-nickel(II) erhalten.

^{XII} Heyn, B., Hipler, B., Kreisel, G., Schreer, H., Walther, D., *Anorganische Synthesechemie – Ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag 1990, S. 120f

Vorschrift zur Beschichtung der Titan-Substrate mit (dotiertem) TiO₂ für die anschließende Messung des Photostroms

Titan-Substrat mit den Abmessungen $1 \times 3 \text{ cm}^2$ werden mit Klebeband so abgeklebt, dass nur eine Fläche von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ unbedeckt bleibt. An der anderen Seite, der zu beschichtenden Fläche gegenüber, werden zwei kleine Kontaktstellen zum Metall wieder vom Klebeband befreit. An den Kontaktstellen werden jeweils drei auf diese Weise präparierte Substrate mittels Aluminiumdraht gehalten, anodisch kontaktiert und in das Elektrolytbad getaucht. Die Beschichtung aller drei Substrate erfolgte unter den nachfolgend aufgeführten Bedingungen:

Tabelle 0-17: 1. Beschichtungsparameter zur Abscheidung von TiO₂ zur Messung des Photostroms

Parameter	Einzustellende Werte
Spannungsvorschub dU/dt	10 V/s
Spannung U	160 V
Stromstärke I	10 A
Tastfrequenz f	1,5 Hz
Beschichtungszeit t	100 s
Badtemperatur T_{Bad}	20 °C
Erzeugte Schichtdicke d	25 μm

Anschließend wird das Substrat von dem Klebeband befreit, abermals anodisch kontaktiert und unter Verwendung der folgenden Bedingungen nochmals mit einer Sperrschicht versehen.

Tabelle 0-18: 2. Beschichtungsparameter zur Abscheidung von TiO₂ zur Messung des Photostroms

Parameter	Einzustellende Werte
Spannungsvorschub dU/dt	10 V/s
Spannung U	140 V
Stromstärke I	10 A
Tastfrequenz f	1,5 Hz
Beschichtungszeit t	0 s
Badtemperatur T_{Bad}	20 °C

Vorschrift zur Adsorption des Farbstoffes $(bpy)_2Ru(dcbpy)$ auf dem TiO_2 zur anschließenden Messung des Photostromes; nach Fidler [19]

Die Adsorption des Farbstoffkomplexes Di-(2,2'-bipyridyl)-4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridyl-Ruthenium(II) wurde aus einer $c = 3 \times 10^{-4}$ mol/l Farbstofflösung in Acetonitril durchgeführt. Die mit TiO_2 (rein bzw. dotiert) beschichteten Plättchen der Abmessung $1 \times 1 \text{ cm}^2$ wurden für 24 Stunden in 3 mL der Farbstofflösung eingetaucht. Danach wurden die Plättchen mit Acetonitril abgespült und in die Küvette aus optischem Glas mit dem Elektrolyt aus Tabelle 0-12 des Anhangs A-3 gestellt.

Lebenslauf

NAME: Corinna Graf
GEBURTSDATUM: 20. 06. 1978
GEBURTSORT: Gera
FAMILIENSTAND: Ledig

SCHULBILDUNG:

1985-1991 6. POS Gera
1991-1995 Regelschule 2 Gera
Realschulabschluss
1995-1998 Zabel-Gymnasium Gera
Abitur

AUSBILDUNG / UNIVERSITÄT

10 / 1999 – 03 / 2004 Diplomstudiengang Chemie / Umweltchemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
26.09. 2001 Vordiplom
08 / 2003 – 03/ 2004 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
24.03.2004 Hochschulabschluss: Diplomchemiker (Umweltchemie)
01.04. – 30.09. 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Seit 01.10.2004 Promotion am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

BERUFLICHE TÄTIGKEIT VOR DEM STUDIUM

1998-1999 Berufsfindung und Sammeln erster Erfahrungen im Berufsleben („Leserservice Pape“)

QUALIFIKATIONEN

Zertifikatsprüfung der Stufe II in der Fremdsprache Englisch mit Spezialisierung auf dem Fachgebiet Chemie

Zeugnis zur „Eingeschränkten Sachkunde für alle gefährlichen Stoffe und Zubereitungen gemäß § 5 der Chemikalien-Verbotsverordnung mit Ausnahme von Biozidprodukten und Pflanzenschutzmitteln“

Zusatzqualifikation im Bereich der Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie (Zertifikat)

GDCh-Veranstaltung
„Führung für Nachwuchsführungskräfte“
Zertifikat

GDCh-Veranstaltung
„BWL für Chemiker“
Zertifikat

Zusatzqualifikation im Bereich der Analytischen Chemie
„Trouble-Shooting HPLC“

PRAKTIKA / BESCHÄFTIGUNGEN

02 / 2003 – 03 / 2003 Praktikum der Umweltüberwachung, Kommunale Wasser- und Umweltanalytik GmbH, Gera

01 / 2002 – 06 / 2003 Studentische Hilfskraft, Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Kreisel, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Veröffentlichungen

Artikel

Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers

Corinna Graf, Renate Ohser-Wiedemann, Günter Kreisel

Journal of Photochemistry and Photobiology A, eingereicht

Patent-Anmeldungen

Verfahren zur Darstellung nanokristalliner oder nanokristallhaltiger Metalloxid- und Metallmischoxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen, insbesondere zur Darstellung von dotierten Titandioxidschichten

Corinna Graf, Günter Kreisel, Susann Meyer

Anmeldetag: 12.09.2005

Aktenzeichen des DPMA: 10 2005 043 865.2

Verfahren zur Abscheidung von Metallen, vorzugsweise Edelmetallen, auf haftfesten Metalloxid- und Mischmetalloxidschichten

Corinna Graf, Günter Kreisel

Anmeldetag: 25.10.2005

Aktenzeichen des DPMA: 10 2005 050 075.1

Poster

Photokatalyse an SOLECTRO[®]-Schichten

Corinna Graf, Katja Zimmermann, Susann Meyer, Roger Gorges, Günter Kreisel

37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2004

Photokatalytische Konversion an SOLECTRO[®]-Titandioxidschichten

Andreas Kirsch, Corinna Graf, Susann Meyer, Roger Gorges, Günter Kreisel

39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2006

Modifizierung von SOLECTRO[®]-TiO₂-Schichten

Corinna Graf, Günter Kreisel

40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2007

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Jena, den 08. Dezember 2006

Corinna Graf