

Charakterisierung des Löseverhaltens oxidischer Nanopartikel (TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2) in wässrigen Systemen

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 Diplomchemiker Jochen Schmidt

geboren am 22. Oktober 1979 in Naila

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfram Vogelsberger, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Jürgen Popp, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. Eberhard Müller, TU Bergakademie Freiberg

Tag der öffentlichen Verteidigung: 25. Juni 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Charakterisierung der in den Löseversuchen verwendeten Nanopartikel	4
2.1	Phasenzusammensetzung und Teilchengröße der Titandioxid-Ausgangsmaterialien	4
2.1.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen	6
2.1.1.1	Zur Kristallstruktur von Titandioxidmodifikationen	7
2.1.1.2	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an kommerziellen Titandioxid- und Anpassung der Diffraktogramme	9
2.1.1.3	Phasenzusammensetzung von über die Hydrolyse eines Organotitanats hergestellten Titanoxidpartikeln in Abhängigkeit des Hydrolyse-pH-Werts	10
2.1.2	Ergebnisse ramanspektroskopischer Untersuchungen	13
2.2	Synthese von Zirkoniumdioxidpartikeln und Phasenzusammensetzung der in Löseversuchen untersuchten Zirkoniumdioxide	17
2.2.1	Herstellung von Zirkoniumoxidhydroxid-/Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln im Labormaßstab durch Fällung aus Zirkonylchloridlösungen	17
2.2.2	Röntgendiffraktogramme und Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung eigensynthetisierter Zirkoniumoxide und kommerzieller Zirkoniumdioxide	19
2.3	Charakterisierung der Titan- und Zirkoniumoxide mittels IR-Spektroskopie	21
2.4	Bestimmung der Bandlückenenergien industrieller Titandioxidnanopartikel über UV-Vis-Remissionsspektroskopie	22
2.4.1	Experimentelle Durchführung und angewandte Auswerteprozedur	25
2.4.2	Ergebnisse	26
2.5	Stickstoffsorptionsmessungen	29
2.5.1	kommerzielle Titandioxide	31
2.5.2	synthetisierte amorphe und hydratisierte Titanoxide	33
2.5.3	amorphe Zirkonylchloridhydrolysate und synthetisierte Zirkoniumdioxide	35
2.5.4	Kieselsäuren	38
2.6	Bestimmung der Oberflächenladungsdichte von Titandioxid-	38
2.7	Aggregatgröße der eingesetzten Titandioxid-Partikel in wässriger Dispersion bestimmt über dynamische Lichtstreuung	42
2.8	Gegenüberstellung der Ergebnisse zur Abschätzung der Primärteilchengröße nach verschiedenen Methoden	45
2.9	Änderungen der Nanopartikel bezüglich Primärteilchengröße und Phasenzusammensetzung bei thermischer Behandlung	46

3	Quantitative Bestimmung geringer Titan- und Zirkoniumgehalte in wässrigen Lösungen	51
3.1	Voltammetrische und polarographische Verfahren	51
3.1.1	Grundlagen	51
3.1.2	Prozedur zur Berechnung des Analysenergebnisses	54
3.2	Quantitative Titananalyse mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie (AdSV) im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem	54
3.2.1	Einfluss der Anreicherungszeit auf den Peakstrom	57
3.2.2	Zusammenhang zwischen Peakstrom und Hg-Elektrodenoberfläche	58
3.2.3	Einfluss des pH-Werts des Grundelektrolyten	58
3.2.4	Einfluss des Anreicherungspotentials	59
3.2.5	Zusammenhang zwischen Pulsamplitude und Peakstrom bzw. Peakpotential	61
3.2.6	Zur Temperaturabhängigkeit des Peakstroms	61
3.2.7	Einfluss von in der Messzelle anwesenden TiO ₂ -Nanopartikeln auf die AdSV-Bestimmungsmethode	64
3.2.8	Einfluss der Mandelsäurekonzentration auf den Peakstrom	64
3.2.9	Effekt der Kaliumchloratkonzentration auf den Peakstrom	66
3.2.10	Abschätzung der theoretischen Nachweisgrenze der AdSV-Titan-Bestimmungsmethode im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem aus Kalibriergeraden	67
3.3	Quantitative Bestimmung von Zirkonium mittels AdSV	71
3.4	ICP-MS	72
4	Spektralphotometrische Bestimmung von Silizium in wässrigen Lösungen	74
5	Zur Löslichkeit oxidischer Nanopartikel im wässrigen System	76
5.1	Komplexchemie von Titan(IV) im untersuchten Lösesystem	76
5.1.1	Die Komplexbildungskonstante	79
5.1.2	Oligomere Titankomplexe	79
5.1.3	Monomere Hydroxochloro-/Oxochloro-Titankomplexe	80
5.1.4	Monomere Titanhydroxokomplexe	83
5.2	Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit verschiedener Titandioxide in 0,1 mol/l NaCl bei 298 K mittels Adsorptions-Stripping-Voltammetrie	90
5.2.1	Löslichkeit von amorphem hydratisiertem Titanoxid und Bestimmung der Löslichkeit ausgehend von an Titan(IV) übersättigten Systemen	93
5.2.2	Das Löslichkeitsprodukt von Titandioxid bzw. Titanhydroxid	95
5.2.3	Bestimmung der pH-abhängigen Titangleichgewichtslöslichkeit mittels ICP-MS	96
5.3	Modellierung der Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid	96
5.3.1	Anpassung unter Berücksichtigung von Hydroxylkomplexen	96
5.3.2	Anpassung unter Berücksichtigung von Hydroxylkomplexen und Korrektur des Ionenstärkeinflusses	100
5.4	Gleichgewichtslöslichkeit von Zirkonium(IV)oxid im Wässrigen bei 298 K bestimmt mit adsorptiver Stripping-Voltammetrie	104

6	Zeitliche Änderung der Konzentration in Löseversuchen mit Metalloxid-Nanopartikeln – experimentelle Befunde	111
6.1	Generelles zur Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen	111
6.2	Das Löseverhalten von Titandioxidpartikeln	112
6.2.1	Der Einfluss der Partikelgröße auf die Sättigungslöslichkeit von Titandioxid im untersuchten System	112
6.2.2	Der Einfluss der Übersättigung: Auftreten eines teilchengrößenabhängigen Konzentrationsmaximums während des Löseprozesses bei hinreichend großer Übersättigung im System	115
6.2.3	Der Einfluss des pH-Werts im Löse-System auf Ausprägung und Lage des zeitlichen Konzentrationsmaximums bei konstantem Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis	121
6.2.4	Einfluss einer thermischen Vorbehandlung von Titandioxid auf den Konzentrationszeitverlauf	122
6.3	Das Löseverhalten von Zirkoniumoxidpartikeln	124
6.4	Das Löseverhalten von Siliziumdioxidnanopartikeln in Abhängigkeit des Löseoberflächen-Volumen-Verhältnisses im System	125
7	Änderungen der Oxide durch den Löseprozess	129
7.1	Titandioxid	129
7.2	Siliziumdioxid	134
7.3	Zirkoniumdioxid	135
8	Interpretation der beobachteten Konzentrationszeitverläufe mit einem allgemeinen Lösemodell - Der kinetische Size-Effekt	137
8.1	Ein allgemeines Lösemodell: Das Konzept der Beschreibung von Löseprozessen über den Gradientenweg auf einer dimensionslosen Freien-Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r,z)$	137
8.2	Der Einfluss der Grenzflächenspannung	144
8.3	Der Einfluss der Teilchengröße	150
8.4	Der Einfluss der Übersättigung im System	153
8.5	Anpassung experimenteller Lösekurven mit dem Modell	155
8.6	Theoretische Behandlung des Problems „1 Nanopartikel in einem kleinen Lösevolumen“	156
9	Zusammenfassung	166
10	Anhang	170
	Literaturverzeichnis	174

Abbildungsverzeichnis

1.1	relativer Anteil der Atome in der Grenzflächenphase (verschiedener Ausdehnung) eines kugelförmigen Teilchens in Abhängigkeit des Partikelradius	2
1.2	Elektronenenergieniveaus eines Halbleitermaterials in Abhängigkeit von der Atomanzahl (qualitativ nach Schmid et al.)	2
2.1	Kristallstruktur von Anatas, Brookit und Rutil	8
2.2	Pulverdiffraktogramme von Anatasen unterschiedlicher Kristallitgröße; AT1 (oben), DT51D und G5 (unten)	9
2.3	Pulverdiffraktogramme von RL11A (oben) und P25 (unten)	10
2.4	Ramanspektren technischer Titanoxide	15
2.5	Ramanspektren von Anatas-Rutil-Gemengen unterschiedlicher Zusammensetzung (A: Anatas, R: Rutil)	16
2.6	Zusammenhang zwischen relativen Intensitäts-/Peakhöhenverhältnissen und dem Anatasgehalt in Anatas-Rutil-Gemengen	16
2.7	Pulverdiffraktogramme der Zirkonylchloridhydrolysate A, B und C (Synthese vgl. Abschnitt 2.2.1)	20
2.8	Pulverdiffraktogramme thermisch nachbehandelter Zirkonylchloridhydrolysate	21
2.9	IR-Spektren kommerzieller Zirkoniumdioxide und kalzinierter Syntheseprodukte A, B und C (CsI-Pressling) im Wellenzahlenbereich $1000\text{ cm}^{-1}\dots 150\text{ cm}^{-1}$	23
2.10	IR-Spektren verschiedener Titanoxide (CsI-Pressling) im Wellenzahlenbereich $1000\text{ cm}^{-1}\dots 150\text{ cm}^{-1}$	24
2.11	Kubelka-Munk-Funktion verschiedener Titandioxide	27
2.12	normierte Kubelka-Munk-Funktionen verschiedener Titandioxide	27
2.13	normierte Kubelka-Munk-Funktion von einer Stunde thermisch behandeltem G5	29
2.14	Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der gemäß Gleichung 2.3 (für die Anatas-Modifikation) berechneten Bandlückenenergien von thermisch behandeltem G5	30
2.15	Stickstoffsorptionsisothermen von AT1 und RL11A	31
2.16	Stickstoffsorptionsisothermen von P25 und DT51D	32
2.17	Stickstoffsorptionsisothermen von G5 und Hydratpaste	32
2.18	Porengrößenverteilung ausgewählter Titanoxide nach der BJH-Methode aus Desorptionsisothermen	33
2.19	Stickstoffsorptionsisothermen von TIPO-Hydrolysat für verschiedene Hydrolyse-pH-Bedingungen	34
2.20	Stickstoffsorptionsisothermen der Zirkonylchloridhydrolysate (evakuiert bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) und der zugehörigen thermisch behandelten Endprodukte (evakuiert bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$)	36

2.21	Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode der Zirkonylchloridhydrolysate und der zugehörigen thermisch behandelten Endprodukte aus Desorptionsisothermen	37
2.22	Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven der Titandioxide DT51D, P25 und G5 und eines TIPO-Hydrolysats	41
2.23	massengewichtete Aggregatgrößenverteilung von in Reinstwasser dispergierten Titanoxiden bestimmt über dynamische Lichtstreuung (ca. 100 mg/l, unfiltriert)	43
2.24	massengewichtete Aggregatgrößenverteilung des Titandioxids DT51D bei verschiedenen pH-Werten des Dispersionsmediums (Massekonzentration ca. 100 mg/l, frisch hergestellte Dispersionen, filtriert 5 μm)	44
2.25	massengewichtete Aggregatgrößenverteilung von TIPO-Hydrolysat-Dispersionen (in 0,1 n NaCl) unterschiedlichen pH-Werts etwa einen Tag nach der Hydrolyse (unfiltriert)	45
2.26	Phasenzusammensetzung technischer Titandioxide nach einstündiger thermischer Behandlung bestimmt mit XRD	48
2.27	Phasenzusammensetzung von P25 nach einstündiger thermischer Behandlung bestimmt über XRD bzw. aus Ramanspektren (Vergleich)	48
2.28	Kristallitdurchmesser (XRD) von Titandioxiden nach einstündiger thermischer Behandlung in Abhängigkeit der Temperatur	49
2.29	Änderung des mittleren aus der spezifischen BET-Oberfläche abgeschätzten Teilchendurchmessers d_{BET} nach einstündiger thermischer Behandlung verschiedener Titandioxide	50
3.1	Prinzipschaltbild eines Polarographen (nach Henze)	52
3.2	Spannungsregime eines Polarographen im DP-Modus	53
3.3	postulierter Katalysezyklus im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System nach Yokoi et al.	55
3.4	Zusammenhang zwischen Anreicherungszeit und Peakstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	57
3.5	Abhängigkeit des Peakstroms von der Elektrodenoberfläche der HMDE (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	59
3.6	Einfluss des pH-Werts des Grundelektrolyten auf den Peakstrom (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	60
3.7	Einfluss des pH-Werts des Grundelektrolyten auf die Lage des Peakpotentials der Reduktion des Titan(IV)-Mandelsäure-Komplexes (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	60
3.8	Zusammenhang zwischen gewähltem Anreicherungspotential und Peakstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	61
3.9	Abhängigkeit des Peakstroms von der Pulsamplitude (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	62
3.10	Abhängigkeit des Peakpotentials von der Pulsamplitude (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	62
3.11	Temperaturabhängigkeit des Peakstroms im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System	63
3.12	Einfluss von TiO_2 -Nanopartikeln P25 auf den Grundstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem	65
3.13	Effekt der Mandelsäurekonzentration im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem auf den Peakstrom der Ti-Reduktion (Titangehalte 1,022...1,044 ppb, übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	66

3.14	Abhängigkeit des Peakstroms von der Kaliumchloratkonzentration im Grund- elektrolyten (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)	67
3.15	Kalibrierung der AdSV-Titan-Bestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäu- resystem und zugehörige Polarogramme	68
4.1	Beispiel einer Kalibrierfunktion zur photometrischen Bestimmung von Si- lizium nach Motomizu et al.	75
5.1	Komplexverteilung oligomerer Titankomplexe bei unterschiedlichen Titan- konzentrationen in Lösung (25 °C) nach Einaga et al.	81
5.2	Speziesverteilung von Titanoxochlorokomplexen bei pH=1 in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration bei 298 K nach Kellsall et al.	82
5.3	Speziesverteilung nach Nabivanets et al. (291 K, I=0) und Liberti et al.	84
5.4	Speziesverteilung (298 K, I=0,1) nach Sugimoto et al.	85
5.5	Speziesverteilung nach Knauss et al. (auf 298 K extrapoliert, I=0)	85
5.6	Speziesverteilung (298 K, I=0) nach Ziemniak et al.	86
5.7	Speziesverteilung (298 K, I=0) nach Phillips et al.	86
5.8	Speziesverteilung (298 K, I=0) nach Lencka et al.	86
5.9	Gleichgewichtslöslichkeit von Ti(IV) im Wässrigen (verschiedene Quellen) in Kontakt mit Titandioxid (Anatas (A) oder Rutil (R)) bzw. Titanhy- droxid/frisch gefälltem Titandioxid bei 298 K (Nabivanets 291 K)	88
5.10	Mittels AdSV bestimmte Titan(IV)-Gleichgewichtskonzentration in Lösung nach 500 h über P25/G5 (40m ² /100 ml) bei 25 °C; 0,1 n NaCl; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH	91
5.11	Für verschiedene industrielle Titandioxide mittels AdSV bestimmte Titan(IV)- Gleichgewichtskonzentration in Lösung nach 500 h; 40m ² /100 ml; 25 °C; 0,1 n NaCl; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH	92
5.12	Löslichkeiten von Hydratpaste (Kerr McGee) und Tipohydrolysat nach 7 Tagen Lösezeit in Abhängigkeit des pH-Werts (0,1 n NaCl; 25 °C) im Ver- gleich zur Gleichgewichtslöslichkeit kristalliner Titandioxide (0,1 n NaCl; 25 °C; 500 h)	94
5.13	Vergleich der nach AdSV und ICP-MS bestimmten pH-abhängigen Gleich- gewichtslöslichkeit für P25 und DT51D (500 h; 40m ² /100 ml; 25 °C; 0,1 n NaCl; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH; Messpunkte ICP-MS DT51D bei pH 4 / pH 6 unter Nachweisgrenze)	97
5.14	Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid (für I=0 und I=0,1; 298 K) und Speziesverteilung (298 K, I=0); Berechnung mit den in dieser Arbeit be- stimmten Gleichgewichtskonstanten (siehe Tabelle 5.9)	103
5.15	Experimentelle Löslichkeiten (AdSV) des monoklinen Zirkoniumdioxids ZrO ₂ (Aldrich) nach 1150 Stunden Lösezeit bei 298 K in Abhängigkeit vom pH- Wert	105
5.16	Zr-Komplexverteilung in wässrigen Systemen (I=0; 298 K) nach verschie- denen Autoren	107
5.17	Vergleich der bestimmten Gleichgewichtslöslichkeiten verschiedener Zirko- niumoxide mit Literaturdaten	110
6.1	Teilchengrößenabhängige Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid-Nano- partikeln bestimmt über AdSV (0,1 M NaCl; 40 m ² / 100 ml; 25 °C)	114
6.2	Lösekurven von DT51D bei verschiedenen pH-Werten und 40 m ² /100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C	116

6.3	Lösekurven für Anatase unterschiedlicher Primärpartikelgröße (in Legende BET-Radius) bis 9 Stunden nach Lösebeginn (pH 1,5; 40 m ² /100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C)	117
6.4	Löseversuche mit P25 (unterschiedlich vorbehandelt) in verschiedenen Elektrolytsystemen: NaCl/HCl, NaClO ₄ /HClO ₄ (pH 1,5; 40 m ² /100 ml; 25 °C)	118
6.5	Lösekurven für Rutil RL11A und Anatas DT51D, Vergleich der Resultate von ICP-MS und AdSV (BET-Radius in Legende, pH 1,7; 40 m ² /100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C)	118
6.6	Einfluss der Übersättigung im Lösesystem auf den Konzentrationszeitverlauf (pH 1,5; 0,1 n NaCl; 25 °C)	120
6.7	Ausbildung des zeitlichen Konzentrationsmaximums in Löseversuchen mit DT51D bei verschiedenen pH-Werten (relative Konzentrationseinheit, 40 m ² /100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C)	121
6.8	Lösekurven von thermisch vorbehandeltem P25 bei konstantem Oberflächen-Lösevolumenverhältnis von 10 m ² / 100 ml (pH 1,5; 0,1 n NaCl; 25 °C) . .	123
6.9	Lösekurven von thermisch behandeltem DT51D und P25 ähnlicher Primärpartikelgröße (d _{BET} etwa 28 nm; 10 m ² / 100 ml; pH 1,5; 0,1 n NaCl; 25 °C)	123
6.10	Lösekurven von ZrO ₂ (Alfa Aesar) bei pH 1,0/1,3 in 0,1 n NaCl, 40 m ² / 100 ml, 25 °C	125
6.11	Lösekurven für Zirkoniumdioxide unterschiedlicher Primärpartikelgröße bei pH 1,0/1,3; 0,1n NaCl; 40 m ² / 100 ml; 25 °C	126
6.12	Lösekurven für HDK T40 in TRIS-Pufferlösung bei verschiedenen Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnissen (ca. pH 7,6; 0,11 mol/l NaCl; 25 °C) . . .	128
7.1	mittlere Schichtdicke, die ausgehend von der Oberfläche von Anatas-Nanopartikeln DT51D abgelöst werden müsste, um bestimmte Titankonzentrationen in Lösung hervorzurufen (40 m ² / 100 ml) (a); damit einhergehende Änderung der spezifischen Oberfläche S _{BET} der Partikel (b); Anzahl der Partikel, die sich komplett auflösen müssten, um bestimmte Titankonzentrationen in Lösung hervorzurufen (Lösevolumen 100 ml) (c)	132
7.2	Porengrößenverteilungen (nach der BJH-Methode aus Desorptionsdaten) für DT51D nach mehr als 1300 Stunden in Kontakt mit NaCl-Lösungen unterschiedlichen pH-Werts	133
7.3	Porengrößenverteilungen (nach der BJH-Methode aus Desorptionsdaten) für HDK T40 aus Löseversuchen (TRIS-Puffer, 25 °C)	136
8.1	qualitative Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie $g(r)$ vom Keimradius bei konstanter Clusterzahl Z und Veranschaulichung des kritischen Keimbildungsradius R^*	139
8.2	Projektion der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r,z)$ für ein Modellsystem Kieselsäure-Wasser ($y = 10$) unter Annahme eines Oberflächenterms von $h = 30$	142
8.3	Änderung der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ auf dem Gradientenweg in Abhängigkeit von r und z beginnend bei den Anfangspunkten P1, P2 und P3 ($y = 10, h = 30$)	145

8.4	Contour-Darstellung der dimensionslosen Freien-Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r,z)$ mit partiellen Ableitungen $(dg/dr)_z = 0$ bzw. $(dg/dz)_r = 0$ (grüne Kurven), „Talsohle“ (rote Kurve nach Maximum) und Löseweg (blaue Kurven, Startradius $R = 4,08$ nm) in einem Modellsystem Kieselsäure-Wasser ($y = 10$) in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung (variiert über den Oberflächenterm h)	147
8.5	Konzentrationszeitkurven in einem Modellsystem Kieselsäure-Wasser (Startradius $R = 4,08$ nm, $y = 10$, $T = 310,15$ K) in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung (variiert über den Oberflächenterm h) berechnet über den Gradientenweg	148
8.6	Konzentrationszeitkurven in einem Modellsystem Kieselsäure-Wasser (Startradius $R = 4,08$ nm, $y = 10$, $T = 310,15$ K) in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung; frühere Berechnung nach Schmidt et al.	149
8.7	Modellrechnung zum Einfluss der Grenzflächenspannung auf den Konzentrationszeitverlauf im System Anatas-Wasser ($88,5$ m ² /g, $y = 283288$, $c_s = 200$ nmol/l, $298,15$ K)	151
8.8	Konzentrationszeitkurven und Änderung der spezifischen Oberfläche mit der Zeit für Nanopartikel unterschiedlicher Größe im System Kieselsäure-Wasser (Modellrechnung mit $y = 10$; $h = 30$)	152
8.9	Modellrechnung zum Partikelgrößeneinfluss auf Konzentrationszeitkurven für ein Anatas-Wasser-Lösesystem ($y = 100$; $0,6$ N/m; $T = 310,15$ K) . . .	153
8.10	Modellrechnung zum Einfluss der Übersättigung y auf den Konzentrationszeitverlauf ($0,1$ N/m bzw. $0,6$ N/m; $88,5$ m ² /g, $c_s = 200$ nmol/l, $298,15$ K)	154
8.11	theoretische Konzentrationszeitkurven (willkürliche Zeitkoordinate) für Löseexperimente mit Anatasen verschiedener Primärpartikelgröße (experimentelle Übersättigung; (ca. 40 m ² / 100 ml); $c_s = 200$ nmol/l; $1,3$ N/m; $310,15$ K)	157
8.12	Gegenüberstellung der theoretischen Konzentrationszeitverläufe (vgl. Abbildung 8.11) mit experimentellen Lösekurven von Anatasen verschiedener Primärpartikelgröße (40 m ² / 100 ml; pH $1,5$; 25 °C)	157
8.13	Gegenüberstellung theoretischer Konzentrationszeitverläufe für Zirkoniumdioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikel (ZrO_2 : $R = 21,3$ nm; $c_s = 115$ nmol/l; $2,4$ N/m; $310,15$ K bzw. SiO_2 : $R = 3,35$ nm; $c_s = 1,9$ mmol/l; 50 mN/m; $310,15$ K) und den zugehörigen Lösekurven aus dem Experiment	158
8.14	Vergleich des Einflusses der Berücksichtigung der Hydrolysereaktion auf die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie $g(r)$ für ein System 1 Nanopartikel (rel. Anfangsradius $5,848$) in einem kleinen Lösevolumen ($N^0(2)=8 \cdot 10^7$, $N^0(1)=2 \cdot 10^7$ (entsprechend einer Übersättigung y von $4594,86$), $T=310,15$ K, Stoffparameter von SiO_2 : Sättigungskonzentration 2 mmol/l; Dichte $2,2$ g/cm ³)	161
8.15	Freie Keimbildungsenthalpie $g(r)$ und resultierende Konzentrationszeitkurven für 1 Nanopartikel (rel. Anfangsradius $5,848$) in einem kleinen Lösevolumen ($N_W = 5 \cdot 10^8$, $N_S = 200$ (entsprechend einer Übersättigung y von $110,27$), $T = 310,15$ K, Stoffparameter von Anatas: Sättigungskonzentration 200 nmol/l; Dichte $3,9$ g/cm ³) ; lokale Minima (rot) und Maxima (grün) der Potentialfunktion $g(r)$	162

8.16	Einfluss der Partikelgröße auf die freie Keimbildungsenthalpie $g(r)$ und die resultierenden Konzentrationszeitkurven für 1 Nanopartikel in einem kleinen Lösevolumen ($N_W = 5 \cdot 10^8$, 200 mN/m , $T = 310,15 \text{ K}$, Stoffparameter von Anatas: Sättigungskonzentration 200 nmol/l ; Dichte $3,9 \text{ g/cm}^3$); Extremalwerte von $g(r)$ (blaue Kurve); lokale Minima (rot)	164
8.17	Lösungen von Gleichung 8.22 für Systeme 1 Nanopartikel–Lösungsmittel ($N_S = 200$ ($R = 1,75 \text{ nm}$), $N_W = 5 \cdot 10^8$, Stoffparameter Anatas; $T = 310,15 \text{ K}$) gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Sättigungslöslichkeit und Grenzflächenspannung der festen Phase	165
10.1	UV-Vis-Remissionsspektren in der Darstellung $\log(a)$ gegen die Photonenenergie (a : dem Absorptionskoeffizienten proportionale Größe)	172
10.2	Gegenüberstellung gemessener Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven von DT51D (bei 25°C) ohne (gefüllte Symbole) bzw. mit (nicht gefüllte Symbole) vorheriger Anionenaustauscherbehandlung	173

Tabellenverzeichnis

2.1	Herstellerangaben zu verschiedenen Stoffparametern unterschiedlicher kommerzieller Titandioxide	5
2.2	Kenndaten des Horizontal-Diffraktometers URD6	6
2.3	Kristallstrukturdaten verschiedener Titandioxid-Modifikationen (nach Haines et al. und Bose et al.)	7
2.4	Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße kommerzieller Titandioxide bzw. Hydratpaste aus simulierten Diffraktogrammen	11
2.5	Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße durch Hydrolyse von TIPO synthetisierter Titanoxide (Synthesebedingungen siehe Abschnitt 2.1.1.3)	12
2.6	Ramanaktive Moden von TiO_2 und Zuordnung (nach Yakovlev et.al.)	13
2.7	Ramanaktive Schwingungen bei technischen Titandioxiden im Wellenzahlenbereich $300 \text{ cm}^{-1} \dots 800 \text{ cm}^{-1}$	14
2.8	Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße der synthetisierten Zirkoniumoxide nach thermischer Behandlung	20
2.9	charakteristische IR-Schwingungen ausgewählter kommerzieller Titanoxide und synthetisierter bzw. kommerzieller Zirkoniumoxide (Messung in Transmission; CsI-Pressling)	22
2.10	charakteristische IR-Banden (Wellenzahl kleiner 1000 cm^{-1}) für tetragonales bzw. monoklines Zirkoniumdioxid (nach Neumayer et al.)	22
2.11	Gegenüberstellung der aus Remissionsspektren bestimmten Bandlückenenergien der Titandioxide (einschließlich Güte der Anpassung) in Abhängigkeit von Teilchengröße (bestimmt aus BET-Oberfläche) und Modifikation (XRD)	28
2.12	spezifische BET-Oberflächen S_{BET} und mittlerer Teilchendurchmesser d_{BET} der in Löseversuchen eingesetzten Titanoxide (N_2 - bzw. Kryptonsorption bei 77 K)	34
2.13	N_2 -Sorptionsdaten von über TIPO-Hydrolyse bei verschiedenen pH-Werten entstandenen hydratisierten Titanoxiden	34
2.14	spezifische BET-Oberflächen S_{BET} synthetisierter bzw. kommerzieller Zirkoniumoxide/-oxidhydroxide (N_2 -Sorption bei 77 K)	38
2.15	Nullladungspunkt pzc von Titanoxiden bestimmt über den Schnittpunkt dreier σ_0 -pH-Kurven bei verschiedener NaCl-Hintergrundelektrolytkonzentration und nach Barringer et al. extrapolierte intrinsische Säurekonstanten der Oberflächenhydroxylgruppen	41
2.16	Gegenüberstellung der mittleren Teilchendurchmesser d_{BET} und der über XRD bestimmten mittleren Kristallitdurchmesser verschiedener Titanoxide und Zirkoniumoxide	46
3.1	Voltammetrische Parameter der Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem, Zusammensetzung des Grundelektrolyten	56
3.2	Temperaturkoeffizienten k im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System	64

3.3	Abgeänderte voltammetrische Parameter der Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem (Zusammensetzung des Grundelektrolyten wie in Tabelle 3.1)	67
3.4	Statistische Kenngrößen der Kalibrierung der Ti-AdSV-Bestimmung in Abbildung 3.15 (60 s Anreicherung; 60 mV/s, sonst wie in Tabelle 3.1)	69
3.5	Analysenergebnisse der AdSV-Titanbestimmung von Lösungen bekannter Konzentration über Standardaddition	70
3.6	Regressionsparameter einer Kalibrierung der AdSV-Ti-Bestimmung (90 s Anreicherung, sonst wie in Tabelle 3.1)	70
3.7	Voltammetrische Parameter der Zirkoniumbestimmung mit Solochrom Violett RS	72
3.8	Regressionsparameter einer Kalibrierung der AdSV-Zr-Bestimmung	72
3.9	apparative Parameter des ICP-MS PQ3-S bei der Titanbestimmung	73
5.1	stöchiometrische Bildungskonstanten Q (298 K) für oligomere Titankomplexe nach Comba et al. und Einaga et al.	80
5.2	Komplexbildungskonstanten (298 K) von Titanylchlorokomplexen nach Kellsall et al.	83
5.3	Bildungskonstanten von Titanhydroxylkomplexen bei 298 K	89
5.4	Literaturwerte für das Löslichkeitsprodukt K_L von Titanhydroxid/Titanoxidhydrat bzw. Titandioxid	95
5.5	stöchiometrische Stufenbildungskonstanten für Titanhydroxokomplexe bestimmt aus Lösedaten von P25, DT51D und G5 bei 298 K; 0,1 M NaCl-Hintergrundelektrolyt; Gleichgewichtslösezeit größer 500 h; keine Ionenstärkekorrektur	99
5.6	Arithmetisches Mittel und Standardabweichung der nach Gleichung 5.4 bestimmten stöchiometrischen Stufenbildungskonstanten von Titanhydroxokomplexen und Löslichkeitsprodukt K_L von Titandioxid P25, DT51D und G5 bei 298 K; 0,1 mol/l NaCl	99
5.7	stöchiometrische kumulative Hydrolysekonstanten für Titanhydroxokomplexe bestimmt aus Lösedaten von P25, DT51D und G5 bei 298 K; 0,1 M NaCl-Hintergrundelektrolyt; Gleichgewichtslösezeit größer 500 h; keine Ionenstärkekorrektur	101
5.8	Gleichgewichtskonstanten nach Korrektur um den Ionenstärkeinfluss nach Davies (Gleichung 5.11)	102
5.9	Arithmetisches Mittel und Standardabweichung der nach Gleichung 5.4 bestimmten und nach Davies um den Ionenstärkeinfluss korrigierten Stufenbildungskonstanten von Titanhydroxokomplexen bzw. kumulativen Hydrolysekonstanten für Titandioxid P25, DT51D und G5 bei 298 K	102
5.10	kumulative Hydrolysekonstanten nach Korrektur um den Ionenstärkeinfluss nach Davies (Gleichung 5.11)	104
5.11	Bildungskonstanten von Zirkoniumhydroxokomplexen (298 K, I=0) und Löslichkeitsprodukt von Zirkoniumdioxid/-hydroxid	108
6.1	Zusammensetzung von 1 l TRIS-Pufferlösung	126
7.1	spezifische BET-Oberflächen (Auswahl) von nach Beendigung des Löseversuchs abgetrenntem DT51D	130
7.2	spezifische BET-Oberflächen (Auswahl) von nach Beendigung des Löseversuchs abgetrenntem P25 bzw. G5	130

7.3	spezifische BET-Oberflächen von 7 Tage (ca. 168 Stunden) bei verschiedenem pH-Wert behandelte Hydratpaste	134
7.4	Phasenzusammensetzung und mittlerer Kristallitdurchmesser von aus Löseexperimenten abgetrenntem DT51D	134
7.5	Änderung der spezifischen BET-Oberfläche durch Lösevorgänge an HDK T40 (TRIS-Puffer, 25 °C, verschiedene Lösezeiten/Einwaagen)	135
7.6	Spezifische BET-Oberfläche, mittlerer Kristallitdurchmesser und Phasenzusammensetzung der in Löseversuchen verwendeten Zirkoniumdioxide	136
8.1	Literaturwerte für Oberflächenspannungen von Titandioxid und Zirkoniumdioxid	150
8.2	Konzentrationen an gelöster partikelbildender Substanz im Endzustand des lokalen Minimums von $g(r)$ (in Vielfachen der Sättigungskonzentration c_s) in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung der partikelbildenden Substanz (Rechenparameter siehe Abbildung 8.15 auf Seite 162)	163
10.1	Änderung der spezifischen BET-Oberfläche (Stickstoffsorption) und aus der BET-Oberfläche abgeschätzter mittlerer Primärpartikeldurchmesser von Titandioxid P25 nach einstündiger thermischer Behandlung	170
10.2	Änderung der spezifischen BET-Oberfläche (Stickstoffsorption) und aus der BET-Oberfläche abgeschätzter mittlerer Primärpartikeldurchmesser von Titandioxid DT51D nach einstündiger thermischer Behandlung	170
10.3	Änderung der spezifischen BET-Oberfläche (Stickstoffsorption) und aus der BET-Oberfläche abgeschätzter mittlerer Primärpartikeldurchmesser von Titandioxid G5 nach einstündiger thermischer Behandlung	171

Kapitel 1

Einleitung

Teilchen der Größendimension zwischen der des Moleküls und der kompakten Phase, also Kolloide (Teilchendurchmesser 1 nm ... 500 nm) bzw. Nanopartikel sind in den letzten Jahren mehr und mehr in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt, sei es in den klassischen Naturwissenschaften oder in den Ingenieurwissenschaften, den Materialwissenschaften bzw. der Medizin/Pharmazie. Man kann konstatieren, dass mit den vermeintlich neuen Disziplinen der sog. „Nanowissenschaften“ bzw. der „Nanochemie“ der Mitte des 19. Jahrhunderts begründete Wissenschaftszweig der Kolloidchemie zu seinen Ursprüngen zurückkehrt, da die Erwartungen der aktuellen Forschung in grundlegender Erkenntnis zu neuen Materialeigenschaften von Teilchen kolloidaler Dimension liegen. Man hofft auf Nutzwendungen vom Katalysator bis zum Supraleiter [1]. Was macht nun ausgerechnet Nanopartikel –im engeren Sinn Teilchen kleiner 100 nm– so interessant?

Stoffe zeigen beim Übergang vom makroskopischen Körper hin zu Teilchen der Größendimension einiger Nanometer deutliche Änderungen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. Thermodynamisch begründet liegen Eigenschaftsänderungen mit sich verkleinernder Partikelgröße im Anteil der Atome im Partikel, der einer Grenzflächenphase zugeordnet werden kann. Zur Veranschaulichung betrachten wir im Folgenden kugelförmige Partikel und bezeichnen als Grenzflächenphase die Atome in der äußersten Kugelschale einer vorgegebenen Dicke d . Der relative Atomanteil in der Grenzflächenphase ist in Abbildung 1.1 für verschiedene angenommene Dicken der Grenzfläche veranschaulicht. Mit sich verkleinerndem Partikelradius r nimmt der Anteil der Grenzflächenatome nach dem Zusammenhang $\frac{d \cdot (d^2 - 3dr + 3r^2)}{r^3}$ zu. Für Teilchen, die über die kolloidale Dimension hinausgehen, ist somit der Einfluss dieser Grenzflächenphase auf die Eigenschaften des Stoffs weniger ausschlaggebend; bei einer Grenzflächendicke von 0,2 nm sind nach obigem Beispiel für Teilchen von 2 nm, 10 nm, 50 nm und 500 nm Radius 27,1 %, 5,9 %, 1,2 % bzw. 0,1 % der Grenzflächenphase zuzurechnen; ausgeprägte Änderungen der Stoffeigenschaften sind also insbesondere für Nanopartikel kleiner 100 nm zu erwarten. Nanopartikel weisen eine große spezifische Oberfläche auf, was eine gesteigerte chemische Reaktivität im Vergleich zur Bulk-Phase bedingt, die man vielfältig versucht in der Katalyse zu nutzen. Nanopartikuläre Systeme sind bedingt durch die mit der großen Oberfläche einhergehende große Oberflächenenergie gegenüber der kompakten Phase thermodynamisch instabil; eine Erniedrigung der Oberflächenenergie des Systems ist durch Adsorption von Molekülen an der Grenzfläche oder Verkleinerung der Grenzfläche durch Teilchenwachstum möglich.

Über die durch Grenzflächenenergie- bzw. Krümmungseffekte hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen hinaus ändern sich mit sich verkleinernder Partikelgröße elektronische und optische Eigenschaften des Stoffs deutlich; kleine Nanopartikel („quantum dots“) weisen im Gegensatz zur Bulkphase, deren elektronische Eigenschaften durch Valenz- und Leitungsband bestimmt wird, diskrete Energieniveaus auf. So ist die elektronische Struk-

Abbildung 1.1: relativer Anteil der Atome in der Grenzflächenphase (verschiedener Ausdehnung) eines kugelförmigen Teilchens in Abhängigkeit des Partikelradius

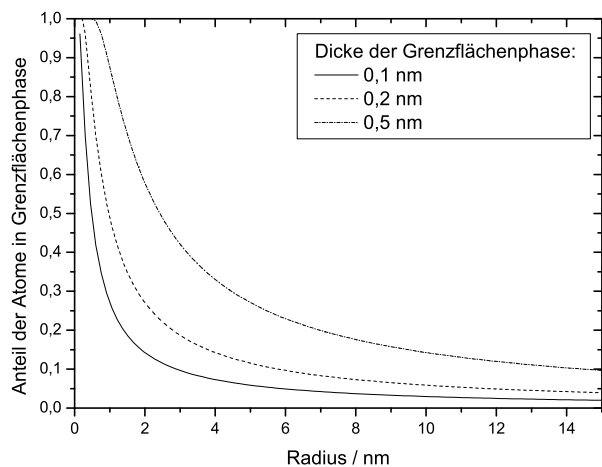
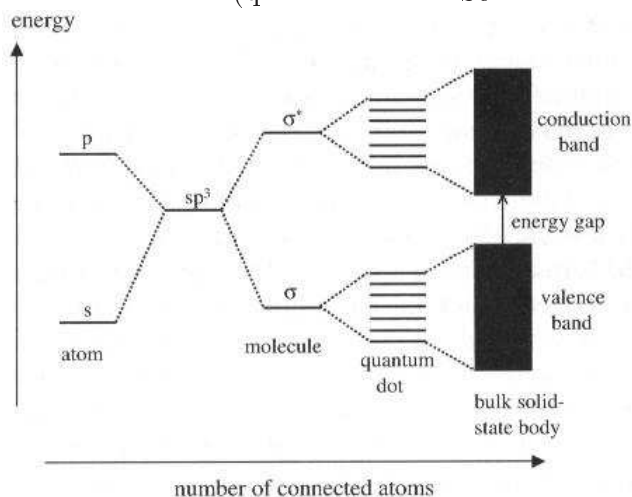


Abbildung 1.2: Elektronenenergieniveaus eines Halbleitermaterials in Abhängigkeit von der Atomanzahl (qualitativ nach Schmid et al.)



ture eines Nanokristalls am ehesten als zwischen der eines Systems bestehend aus einigen Atomen mit diskreten Energiezuständen und der der (unendlich ausgedehnten) kompakten Phase mit Bandstruktur liegend beschreibbar (Abbildung 1.2 nach Schmid et al. [2]). Das Konzept der Bandlücke ist auf den HOMO-LUMO-Übergang in Nanokristallen übertragbar; die Bandlückenenergie von nanokristallinem Material ist demnach von der Teilchengröße abhängig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen an Titandioxid-, Siliziumdioxid- und Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln angestellt. Insbesondere über das Löseverhalten dieser Stoffe im Primärpartikelgrößenbereich einiger Nanometer ist so gut wie nichts bekannt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der genannten Nanopartikel sind von hohem Interesse, da die Oxide in der technischen Praxis in nanopartikulärer Form vielfältige Verwendung finden, wobei Titandioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikel nicht etwa Spezialprodukte mit Nischencharakter darstellen, sondern vielmehr im großtechnischen Maßstab produziert werden.

Anwendungen in der Technik von Titandioxid-Nanopartikeln bestehen im Photokatalysator zum Abbau organischer Kontaminanten in Wässern bzw. im Katalysator des

DeNOx-Prozesses. Die exzellenten dielektrischen Eigenschaften prädestinieren Titandioxid für den Einsatz in Halbleiterbausteinen oder in Hochleistungskondensatoren. Weiterhin werden Titandioxid-Nanopartikel als Füllstoff bzw. Farbträger in Kunststoffen/Elastomeren genutzt [3,4]. Nanopartikel können als Ausgangsstoff für Beschichtungen auf Titandioxidbasis verwendet werden. Große zukünftige Erwartungen werden auch in die kombinierte Farbstoff-Titandioxid-Solarzelle (vgl. „dye-sensitized solar cells“) gesetzt [5], die allerdings noch nicht zufriedenstellend in der Praxis einsetzbar ist. Die Hauptanwendung findet Titandioxid jedoch –eher in mikropartikulärer Form– als Weißpigment in Farben; heute basieren nahezu alle weißen Dispersionsfarben auf Anatas- bzw. Rutilpigment.

Auch Siliziumdioxid wird in Form von Nanopartikeln vielfältig verwendet, sei es in Beschichtungen oder als Zusatz in Lacken zur Erhöhung der Festigkeit, in Tonern, als aktiver Füllstoff in Elastomeren, der Kosmetik- oder Pharmaindustrie (z. B. Cremes, Zahnpaste oder Tablettenmatrix) bzw. im Lebensmittelbereich (z. B. als Fließhilfsmittel).

Zirkoniumdioxid-Nanopartikel sind neben der Anwendung in besonders kratzfesten Lacken und als Katalysatormaterial (vgl. saures „sulphated zirconia“) hauptsächlich für die Herstellung von keramischen Compositmaterialien interessant.

Jede erfolgversprechende Neuerung und Technologie bedingt auch potentielle ungewollte bzw. unberücksichtigte Nebenfolgen – so auch im Fall von Nanopartikeln. Der Mensch nutzt und erzeugt –eher unbewusst– Nanopartikel bzw. Kolloide zwar schon seit Jahrhunderten, man denke an Tinten als Dispersion kolloidaler Pigmente, die bereits im alten Ägypten hergestellt wurden oder durch ein Feuer erzeugte kleinste Feststoffpartikel im Rauch [1]. Jedoch ist seit einigen Jahren die Herstellung immer kleinerer –und damit sehr reaktiver– Nanopartikel und Nanostrukturen der verschiedensten Stoffklassen möglich und viele dieser Materialien werden der Nutzenanwendung zugeführt. Seit toxikologischen Erkenntnissen zur Inkorporation von Nanomaterialien [6] über die Haut, bzw. den Atmungs- oder Verdauungstrakt, einschließlich der möglichen Passage der Blut-Hirn-Schranke (potentielle Anwendung im Pharmabereich) durch Nanopartikel, besteht eine kontroverse Diskussion über etwaige Risiken der Nutzung von Nanotechnologie, da fundiertes Wissen zur Wechselwirkung von Nanomaterialien mit der Umwelt bzw. dem Menschen noch nicht vorliegt.

Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften oxidischer Nanopartikel unterschiedlicher Primärpartikelgröße zu untersuchen, wobei das Hauptinteresse dem Löseverhalten dieser Nanopartikel in wässrigen Dispersionen moderaten pH-Werts bei niedriger Temperatur galt. Hierbei sollte insbesondere geklärt werden, inwieweit das Löseverhalten, sowohl der zeitliche Verlauf des Löseprozesses, als auch die pH-abhängige Langzeitlöslichkeit, durch Parameter wie Teilchengröße oder Übersättigung im Lösesystem bestimmt werden. Die experimentellen Beobachtungen sollten mit einem theoretischen Lösemodell [7] nachvollzogen werden. Zum Löseverhalten von Nanopartikeln in wässrigen Systemen ist bis jetzt nur wenig bekannt. Die Kenntnis des Löseverhaltens von Nanopartikeln stellt jedoch in Aussicht Syntheseverfahren in wässrigen Systemen teils (besser) verstehen bzw. optimieren zu können; weiterhin könnte durch Löse- bzw. Lösemodellierungen das Verhalten von inkorporierten Nanoteilchen vom chemischen Standpunkt her zuverlässiger abgeschätzt werden.

Die für Titandioxid-Nanopartikel charakteristischen Lösekurven werden theoretischen Überlegungen folgend als charakteristisch für Nanopartikel jeglicher Art erwartet. Diese Hypothese sollte in weiteren Löseuntersuchungen mit Siliziumdioxid- und Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln, insbesondere im Hinblick auf den Übersättigungs- bzw. Teilchengrößeneinfluss, geprüft werden.

Kapitel 2

Charakterisierung der in den Löseversuchen verwendeten Nanopartikel

2.1 Phasenzusammensetzung und Teilchengröße der Titandioxid-Ausgangsmaterialien

Für die Untersuchungen wurden kommerziell erhältliche Titandioxid-Nanopartikel (bzw. Mikropartikel) ausgewählt, die nach verschiedenen technischen Verfahren –entweder Flammenpyrolyse oder Fällung mit anschließender thermischer Behandlung– hergestellt wurden. Dabei wurden möglichst reine Produkte, die nahezu ausschließlich Titandioxid enthalten und nicht durch Oberflächenmodifizierungen, wie die Beschichtung mit Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, oder mit im Prozess anfallenden Verbindungen –wie z.B. Chloriden, Sulfaten oder Eisenverbindungen verunreinigt sind– verwendet, um ausschließen zu können, dass derartige Verunreinigungen/Oberflächenmodifizierungen Einfluss auf das Löseverhalten des Titandioxids nehmen.

Insbesondere beim über Flammenpyrolyse hergestellten Titandioxid P25 (Degussa, Anatas-Rutil-Mischung) ist kaum mit etwaigen vom Herstellungsprozess herrührenden Verunreinigungen zu rechnen. Das Produkt weist laut Hersteller einen Titandioxidgehalt größer 99,5 % auf. Weitere Herstellerangaben zu Stoffparametern sind Tabelle 2.1 zu entnehmen. Als Hauptverunreinigung tritt Chlorid (angegeben als HCl) auf.

Die Titanoxide Tiona DT51D (Anatas), Tiona G5 (Anatas), Tiona AT1 (Anatas), Tiona RL11A (Rutil) (alle Millenium Chemicals) werden über das Sulfatverfahren produziert. Laut Hersteller ist der Titandioxidgehalt dieser Produkte größer 99 % (weitere Stoffparameter siehe auch Tabelle 2.1). Bei diesen über Fällung gewonnenen Oxiden sind in den Analysenzertifikaten Gehalte an Kalium-/Natriumoxid und Ammoniak, sowie Schwefel- und Phosphoroxid ausgewiesen. Diese Bestandteile resultieren aus einem Produktionsschritt, der Fällung von Titanylsulfat. Angaben dazu, in welcher Form von chemischen Verbindungen diese Verunreinigungen im Produkt vorliegen, werden nicht gemacht.

Bis auf die mikropartikulären Oxide AT1 und RL11A liegen die Primärpartikelgrößen der genannten Titandioxide im Bereich von etwa 5 nm bis 25 nm.

In spätere Untersuchungen wurde noch ein Titandioxid (Anatas) Hombikat UV 100 (Sachtleben) einbezogen, das eine mittlere Primärpartikelgröße aufweist, die zwischen der von G5 und DT51D liegt.

Tabelle 2.1: Herstellerangaben zu verschiedenen Stoffparametern unterschiedlicher kommerzieller Titandioxide

Produktbezeichnung / Hersteller	TiO ₂ / Masse-%	Kristallmodifikation	BET-Oberfläche / m ² /g	Primärpartikelgröße / nm	Verunreinigungen / Masse-%
P25 (Degussa)	> 99,5	Anatas, Rutil	50 +/- 15	21	HCl < 0,3
					Al ₂ O ₃ < 0,3
					SiO ₂ < 0,2
					Fe ₂ O ₃ < 0,01
DT51D (Millenium Chemicals)	> 99	Anatas	83,7	15 - 25 (XRD)	SO ₃ 0,4
					P ₂ O ₅ 0,04
					Na ₂ O 0,0025
					K ₂ O 0,0032
					Fe ₂ O ₃ 0,0086
G5 (Millenium Chemicals)	> 99	Anatas	347	5 - 10 (XRD)	SO ₃ 0,6
					P ₂ O ₅ 0,05
					NH ₃ 0,08
					Fe ₂ O ₃ 0,003
Hombikat UV 100 (Sachtleben Chemie)	> 99	Anatas	–	10 (XRD)	–
AT1 (Millenium Chemicals)	> 99	Anatas	–	–	–
RL11A (Millenium Chemicals)	> 99	Rutil	–	–	–

Tabelle 2.2: Kenndaten des Horizontal-Diffraktometers URD6

Methode:	Debye-Scherrer in Bragg-Brentano-Geometrie
Streubereich:	$1^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Strahlendetektor:	Szintillationszähler
verwendete Strahlung:	Mo-K $_{\alpha}$
Beschleunigungsspannung:	60 kV
Emissionsstrom:	50 mA
Eingangssoller:	0,5/25 mm
sekundärer Monochromator:	LiF

Zu Vergleichszwecken wurde weiterhin TRONOX Hydratpaste (Titanoxidhydrat, Kerr McGee), ein technisches Zwischenprodukt aus dem Sulfatverfahren, in die Löseuntersuchungen einbezogen. Zu dieser Hydratpaste liegen keine Herstellerangaben vor.

Die oben genannten Titandioxide bzw. das Oxidhydrat wurden eingehend mittels verschiedener Methoden charakterisiert. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Resultate zur Phasenzusammensetzung und Primärpartikelgröße dieser Titanoxide vorgestellt. Es wurden dabei Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie angewandt.

2.1.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Eine gängige Möglichkeit zur Charakterisierung der Phasenzusammensetzung kristalliner, oxidischer Festkörper stellt die Röntgendiffraktometrie (XRD) dar. In Arbeiten zu Titandioxid-Nanopartikeln wird die XRD häufig sowohl zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung, als auch zur Abschätzung der Teilchengröße angewandt [8–10].

Die zu charakterisierenden, pulverförmig vorliegenden Titanoxide wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren im Horizontal-Diffraktometer URD-6 (Freiberger Präzisionsmechanik) als Presslinge in Bragg-Brentano-Geometrie mit einer Winkelauflösung von $0,01^\circ$ vermessen. Es wurde Molybdän-K $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet.

Die von der Röntgenröhre emittierte Strahlung trifft nach Passieren eines Sollerkolimators und einer variablen Aperturblende auf die ebene Probe. Sollerkolimator und Blende dienen dazu die Divergenz der Strahlung einzuschränken. Die Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ wird von den in der Probe in unterschiedlichen Raumrichtungen orientierten Kristalliten bei Erfüllung der Bragg-Beziehung

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = k \cdot \lambda \quad (2.1)$$

(mit d : Netzebenenabstand, θ : Einfallswinkel (senkrecht zur Kristallebene), k : natürliche Zahl) in den Halbraum oberhalb der ebenen Probe unter dem Winkel $2 \cdot \theta$ gebeugt [11]. Die Beugungsreflexe werden nach dem Passieren eines sekundären LiF-Monochromators mit einem im Raum beweglichen Szintillationszähler als Detektor registriert. Durch Indizierung der Reflexe, also Zuordnung zu den Kristallebenen, die die Signale hervorrufen, kann auf den im Probematerial vorliegenden Stoff geschlossen werden.

Die instrumentellen Parameter des Diffraktometers sind Tabelle 2.2 zu entnehmen.

Die gemessenen Diffraktogramme wurde mit der Software PowderCell 2.4 [12] ausgewertet. Mit diesem Programm ist es möglich Pulverdiffraktogramme ausgehend von bekannten Strukturen (z.B. aus Einkristalldaten) durch Variation verschiedener Strukturparameter zu simulieren und über Iterationsverfahren an die experimentell erhaltenen Diffraktogramme anzupassen; die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Phasengemischen ist über die Simulation ebenfalls möglich. Die Simulationen mit PowderCell wurden ausgehend von in der ICSD-Datenbank enthaltenen Strukturdaten (Anatas

Tabelle 2.3: Kristallstrukturdaten verschiedener Titandioxid-Modifikationen (nach Haines et al. und Bose et al.)

	Kristallsystem	Raumgruppe	Dichte / g/cm ³
Rutil	tetragonal	P42/mnm	4,25
Anatas	tetragonal	I41/amd	3,89
Brookit	orthorhombisch	Pcab	4,12
TiO ₂ (B)	monoklin	P21/c	5,06
TiO ₂ (H)	tetragonal	I4/m	keine Angabe
TiO ₂ II	orthorhombisch	Pbcn	4,34

ICSD Collection Code 31064, Brookit ICSD 36408, Rutil ICSD 31322) durchgeführt. Die Beugungsreflexe wurden mit einem PseudoVoigt-Profil pV der Gestalt

$$pV = Int \cdot [\eta \cdot G(x) + (1 - \eta) \cdot C(x)]$$

–einer Linearkombination von Gaußprofil $G(x) = \exp(\ln(2) \cdot x^2)$ und Lorentz-Profil $C(x) = \frac{1}{1+x^2}$ – mit $x = \frac{(2 \cdot \theta - 2 \cdot \theta_0)}{FWHM}$, wobei θ_0 der Bragg-Winkel des $K_{\alpha 1}$ -Peaks ist und $FWHM = \frac{1}{2} \cdot FWHM \cdot (U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W)^{\frac{1}{2}}$ gilt. FWHM ist die Halbwertsbreite, Int der Skalierungsfaktor der Funktion, η der Gaußanteil des Profils. U, V und W sind die Parameter der quadratischen Gleichung. V wurde gleich 0 gesetzt. Eine Hintergrundkorrektur wurde –wo angebracht– durchgeführt. Die Güte der Anpassung wird durch die Differenz des gemessenen und des simulierten Diffraktogramms wiedergegeben. Die Berechnung von Kristallitgrößen D erfolgte mit einem im Programm implementierten Algorithmus, der analog zur Scherrer-Gleichung [9]

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

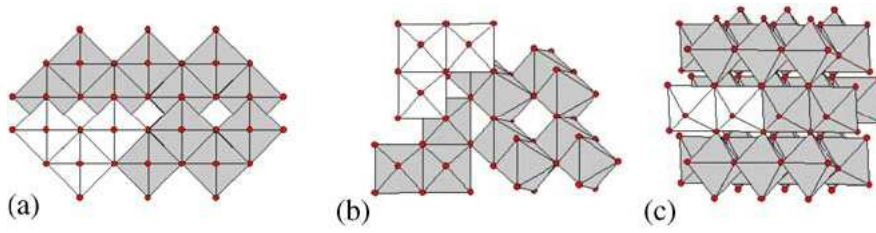
die Halbwertsbreiten FWHM der Beugungsreflexe funktionell in Zusammenhang mit der Kristallitgröße bringt.

2.1.1.1 Zur Kristallstruktur von Titandioxidmodifikationen

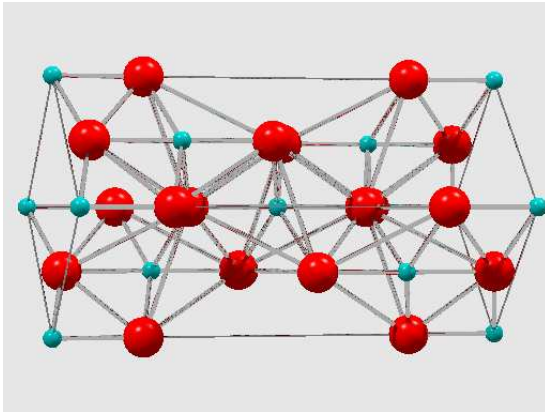
Als natürlich vorkommende Kristallmodifikationen von Titandioxid sind Anatas, Rutil und Brookit bekannt, wobei Anatas und Rutil ein tetragonales Kristallsystem aufweisen. Brookit ist dem orthorhombischen System zuzuordnen. Weiterhin existieren Hochdruckmodifikationen der Hollandit-Struktur (TiO₂ (H)), der α -PbO₂-Struktur (TiO₂ II) [13], sowie Titandioxid TiO₂ (B) [14] (siehe Tabelle 2.3 nach Haines et al. und Bose et al. [13, 15]). Die folgenden Ausführungen werden sich auf die natürlich vorkommenden, und unter den experimentellen Bedingungen der Löseuntersuchungen relevanten, Titandioxidstrukturen Anatas, Rutil und Brookit beschränken.

Den natürlichen Modifikationen gemeinsames und grundlegendes Strukturmerkmal ist ein (verzerrter) TiO₆-Oktaeder [14, 16, 17]. Die Struktur von Rutil setzt sich aus untereinander über Oktaederecken verknüpften, entlang der c-Achse (Richtung 001) linearen Ketten kantenverknüpfter Oktaeder (je zwei Kantenverknüpfungen pro Oktaeder) zusammen. Die Anatas-Struktur kann man sich als untereinander verknüpfte „Zickzack-Ketten“ kantenverknüpfter Oktaeder (je vier Kantenverknüpfungen pro Oktaeder) vorstellen. Bei der Brookitmodifikation tragen (neben Ecken) drei Kanten des Oktaeders zur Verknüpfung bei. Die beschriebene Festkörperstruktur der natürlichen Titandioxidmodifikationen ist in Abbildung 2.1a (nach Li et al. [17]) veranschaulicht. In den Abbildungen 2.1b–d sind weiterhin die Elementarzellen der Anatas-, Rutil- und Brookitmodifikation in Richtung 111 (in Abbildung Titanatome blau, Sauerstoffatome rot symbolisiert) dargestellt.

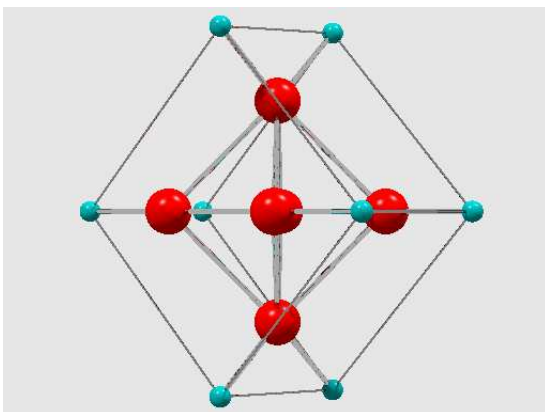
Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Anatas, Brookit und Rutil



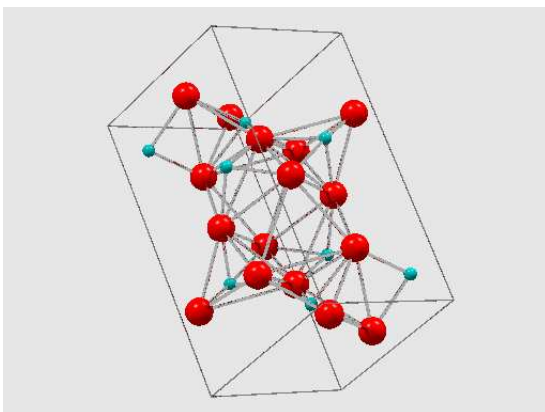
(a) Strukturausschnitt von Anatas (a), Brookit (b) und Rutil (c) nach Li et al.



(b) Elementarzelle Anatas (Blickrichtung 111)

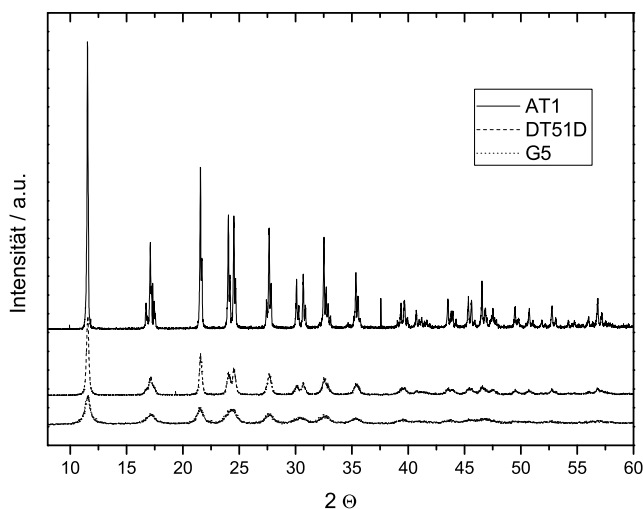


(c) Elementarzelle Rutil (Blickrichtung 111)



(d) Elementarzelle Brookit (Blickrichtung 111)

Abbildung 2.2: Pulverdiffraktogramme von Anatasen unterschiedlicher Kristallitgröße; AT1 (oben), DT51D und G5 (unten)



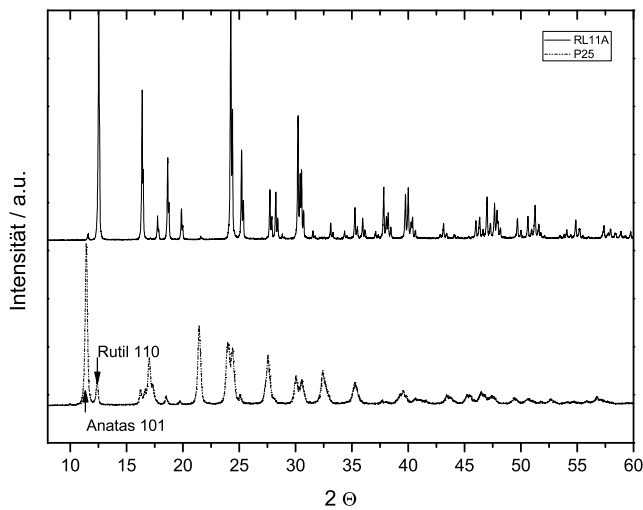
2.1.1.2 Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an kommerziellen Titandioxiden und Anpassung der Diffraktogramme

Aus den Röntgendiffraktogrammen der Titanoxide DT51D, G5 und AT1 ist ersichtlich, dass es sich um reine Anatase handelt, d.h. alle im experimentellen Pulverdiffraktogramm auftretenden Reflexe können unter Annahme einer einzig vorliegenden Anatasphase simuliert werden. Die Diffraktogramme dieser Oxide sind in Abbildung 2.2 gegenübergestellt. Sehr deutlich ist der Einfluss der Kristallitgröße auf das erhaltene Diffraktogramm zu erkennen; das durch die Scherrer-Gleichung (Gleichung 2.2) ausgedrückte Verhalten ist zu beobachten: aus größeren Kristalliten bestehendes Material –wie AT1– zeigt deutliche, schmale Reflexe; bei Kristallitgrößen im Bereich weniger Nanometer (vgl. G5) erhält man Beugungsreflexe geringer Intensität mit großer Halbwertsbreite. Für die Kristallitgrößen $D(AT1) > D(DT51D) > D(G5)$. Das Titandioxid RL11A ist nahezu phasenreiner Rutil; im Pulverdiffraktogramm tritt jedoch auch der 101-Reflex von Anatas auf (Abbildung 2.3). Eine zuverlässige quantitative Aussage zum wirklichen Anatasgehalt des Oxids lässt sich aus der Simulation des Diffraktogramms (Resultate zwischen 0,5...1,5 Massen-%) nicht ableiten; jedoch sollte der Anatasgehalt deutlich weniger als 3 Massen-% betragen.

P25 wurde als Phasemischung von Anatas und Rutil identifiziert (siehe Tabelle 2.4). Die Unterscheidung dieser beiden Modifikationen ist bereits anhand der Lage des Anatas-101- bzw. des Rutil-110-Reflexes gut zu treffen. Aus wiederholten Anpassungen des gleichen Diffraktogramms dieser Anatas-Rutil-Mischung wurde deutlich, dass die Reproduzierbarkeit des berechneten Massenanteils bei mehrmaliger Durchführung der Simulation, ausgehend von leicht verschiedenen Startparametern, bei etwa 1% liegt.

Bei allen genannten Titandioxidproben ergeben sich aus den Diffraktogrammen keinerlei Hinweise auf neben Anatas und Rutil etwaige andere vorliegende Phasen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die Gegenwart einer zusätzlichen Phase aus experimentellen Pulverdiffraktogrammen –abhängig von der Kristallitgröße– erst ab einem bestimmten Anteil –im einstelligen Prozentbereich (vgl. RL11A in Abbildung 2.3)– nachweisbar ist. Die erhaltenen XRD-Resultate in Bezug auf die Phasenzusammensetzung sind somit –mit Ausnahme des Titandioxids RL11A– in Übereinstimmung mit den Angaben der Hersteller (vgl. Tabelle 2.1).

Abbildung 2.3: Pulverdiffraktogramme von RL11A (oben) und P25 (unten)



Auch die aus der Simulation des Diffraktogramms abgeleiteten Kristallitgrößen sind im Bereich der Herstellerangaben für die jeweiligen Primärpartikelgrößen (vgl. Tabellen 2.1 und 2.4). Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die berechneten Kristallitgrößen sowohl eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Art der Profildfunktion, als auch von der Güte der Anpassung und der Art der Hintergrundkorrektur des Diffraktogramms aufweisen. Die angegebenen Absolutwerte der Kristallitgrößen können daher durchaus von bei Verwendung anderer Profildfunktionen oder der Berücksichtigung eines Hintergrundpolynoms berechneten abweichen. Die in der Tabelle 2.4 angegebenen Kristallitdurchmesser stellen dennoch gute Größen zum Vergleich der Oxide untereinander dar, da immer die gleiche Auswerteprozedur angewandt worden ist.

Die Hydratpaste TRONOX (Kerr McGee) ist weitgehend röntgenamorph. Das experimentelle Pulverdiffraktogramm lässt sich hier mit einem Gemisch aus Anatas und einer amorphen Phase (abgeleitet aus den Strukturdaten von Anatas unter starker Aufweitung des Profils) simulieren.

Aus dem mittleren Kristallitdurchmesser kann man die mittlere Primärpartikelgröße des jeweiligen Titandioxids abschätzen. In Kapitel 2.8 werden die aus der Simulation von Pulverdiffraktogrammen erhaltenen mittleren Kristallitdurchmesser, sowie über andere Messverfahren abgeschätzte Primärpartikelgrößen gegenübergestellt.

2.1.1.3 Phasenzusammensetzung von über die Hydrolyse eines Organotitanats hergestellten Titanoxidpartikeln in Abhängigkeit des Hydrolyse-pH-Werts

Im Rahmen der Abschätzung möglicher Gehalte ionogen gelösten Titans(IV) unter stationären Bedingungen im wässrigen System sind Lösversuche mit einem Hydrolysat von Titan-tetraisopropoxid (=„Titansäuretetraisopropylester“) TIPO durchgeführt worden. Bereits früher [18] wurde festgestellt, dass die aus TIPO hergestellten amorphen Titanoxyhydroxide eine gegenüber kristallinem Titandioxid deutlich erhöhte Löslichkeit aufweisen und unter sehr moderaten hydrothermalen Bedingungen (25 °C, Atmosphärendruck) innerhalb überschaubarer Zeitintervalle in (wohl anteilig noch hydratisierte) kristalline Titandioxidmodifikationen übergehen. Da bei den früher durchgeführten Versuchen nur

Tabelle 2.4: Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße kommerzieller Titandioxide bzw. Hydratpaste aus simulierten Diffraktogrammen

Produktbezeichnung / Hersteller	Kristallmodifikation (m-%)	mittlerer Kristallitdurchmesser / nm
P25 (Degussa)	Anatas (86), Rutil (14)	24,4 (Anatas); 29,7 (Rutil)
DT51D (Millenium Chemicals)	Anatas (100)	23,9
G5 (Millenium Chemicals)	Anatas (100)	9,7
AT1 (Millenium Chemicals)	Anatas (100)	56,2
Hombikat UV 100 (Sachtleben)	Anatas (100)	15,7
RL11A (Millenium Chemicals)	Rutil (98,5), Anatas(1,5)	68,0 (Rutil); 63,0 (Anatas)
TRONOX (KerrMcGee)	Anatas (29), amorph (71)	11,3 (Anatas); 4,7 (amorph)

im stark Sauren gearbeitet wurde und die Löseversuche mit zuvor im Neutralen hydrolysiertem und getrocknetem Produkt durchgeführt worden sind, sollten mit der neuen Versuchsreihe systematischer der Einfluss des pH-Werts, bei dem die Hydrolyse stattfindet, in einem Chloridsystem auf die Phasenzusammensetzung des Hydrolysats nach einer Woche bei 25 °C, sowie der pH-abhängige Gehalt ionogen gelösten Titans über dem sich bildenden Festkörper nach einer Woche Lösezeit bestimmt werden.

Interessant war dabei, ob die in der Literatur von einigen Autoren beschriebene Abhängigkeit der sich bildenden Kristallphase vom pH-Wert beobachtet werden kann; es ist bekannt, dass sich in neutralem bis moderat saurem Milieu Phasenmischungen von Anatas und Brookit bzw. amorphe Oxide bilden [10, 19–22], wobei bei Hydrolyse in stärker sauren Lösungen einzig die Rutilmodifikation entstehen soll und Abhängigkeiten der entstehenden Phasenmodifikation von den in Lösung befindlichen Anionen und dem Titanprecursor bestehen [8, 16, 23]. In sauren Chloridsystemen entsteht bevorzugt die Rutilmodifikation; in Sulfatsystemen wird die bevorzugte Bildung von Anatas berichtet. Im Folgenden sei die Vorgehensweise beim Experiment beschrieben.

Zunächst sind je 50 ml an NaCl 0,1 molare Lösungen der pH-Werte von ca. 1/1,5/2/3/7/11/12,5 hergestellt worden. Die Temperatur dieser Lösungen war zwischen 22,6 °C und 22,8 °C. Zu diesen Lösungen wurde unter Rühren je 5 ml TIPO (Merck, zur Synthese) zugegeben, wobei in allen Fällen die sofort einsetzende Hydrolyse durch Ausfallen flockenförmigen weißen Feststoffs und durch Temperaturerhöhung des Systems um 3...4 °C charakterisiert war. Der pH-Wert wurde stetig kontrolliert (zum Beginn der Hydrolyse kontinuierlich, später mindestens täglich) und soweit nötig durch Zusatz konzentrierter NaOH-Lösung bzw. einmolarer HCl-Lösung nachgestellt. Die pH-Veränderungen waren insbesondere bei den alkalischen Löse-/Hydrolysesystemen zunächst sehr ausgeprägt. Unmittelbar nach TIPO-Zugabe fiel der pH des Systems von pH 12,5 auf 11,9 bzw. von pH 11,0 auf 5,3. Eine Stunde nach dem pH-Nachstellen wurden pH-Werte von 9,4 (System von Nominal-pH 12,5) bzw. 4,9 (System von Nominal-pH 11,0) beobachtet.

Etwa einen Tag nach Ansatz des Reaktionsgemisches lagen die Hydrolysate von pH 1,5 und pH 2 nach erfolgter Peptisation als Sol vor. Ergebnisse von Messungen zur dynamischen Lichtstreuung dieser Syntheseansätze sind in Abbildung 2.25 auf Seite 45 dargestellt. Bei den anderen Ansätzen von höherem Hydrolyse-pH-Wert ist der flockenför-

Tabelle 2.5: Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße durch Hydrolyse von TIPO synthetisierter Titanoxide (Synthesebedingungen siehe Abschnitt 2.1.1.3)

Hydrolyse-pH	Anatas / m-% (Kristallitdurchmesser /nm)	Rutil / m-% (nm)	amorph / m-% (nm)
1,5	-	30 (8,1)	70 (3,5)
2,0	54 (6,6)	-	46 (3,3)
3,0	65 (7,2)	-	35 (3,4)
7,0	70 (15,4)	-	30 (3,8)
11,0	-	-	100 (< 3)
12,5	-	-	100 (< 3)

mige Feststoff in einen teilweise in „Körnchen“ vorliegenden Feststoff als Niederschlag im Reaktionsgefäß überschichtet mit milchigweißer Dispersion übergegangen. Partikel im Nanometergrößenbereich konnten in diesen Dispersionen nicht detektiert werden.

Der pH-Wert änderte sich in den folgenden Tagen in den Reaktionsgemischen de facto nicht mehr. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen ist der Feststoff von der Flüssigphase durch Zentrifugieren abgetrennt worden; bei den Ansätzen von pH 1,5 und pH 2 war die Abtrennung durch Zentrifugieren angesichts des vorliegenden stabilen Sols nicht möglich; eine Flockung wurde durch weiteren (starken) NaCl-Zusatz möglich. Es schloss sich hier auch das Abtrennen durch Zentrifugieren an. Ein Abtrennen von Partikeln durch Salzzusatz war bei dem Ansatz von pH 1 nicht erfolgreich; es konnte kein Feststoff isoliert werden. Anschließend wurden die Niederschläge mit Reinstwasser gewaschen (fünfmaliges Zentrifugieren des in frischem Deionat redispersierten Feststoffs) und bei Raumtemperatur in einem Exsiccator getrocknet.

Die Ergebnisse der Auswertung der Röntgendiffraktogramme der so erhaltenen Titanoxide/hydratisierten Titanoxide mit PowderCell sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt.

Es ist zu erkennen, dass im vorliegenden chloridhaltigen System einzig bei einem Hydrolyse-pH-Wert von 1,5 (Probe von am stärksten sauren Bedingungen in diesem Experiment, die untersucht werden konnte) die Rutilmodifikation nanokristallin neben einem größeren Anteil amorphen Materials, dessen Anteil im Diffraktogramm gut mit einem aufgeweiteten Profil unter Annahme der Brookitmodifikation simuliert werden kann, besteht. Bereits bei einem Hydrolyse-pH-Wert von 2 entsteht im betrachteten System kein Rutil mehr; Anatas und amorphes Material, das ansatzweise die Brookitstruktur erahnen lässt, liegen in etwa gleichen Anteilen vor. Hin zu höheren pH-Werten (pH 3 und pH 7) nimmt bei der Hydrolyse der Anatasanteil, als auch die Kristallitgröße der entstehenden Anatase zu. Bei Hydrolyse unter alkalischen Bedingungen (pH 11 und pH 12,5) ist nur amorphes Material entstanden.

In der Literatur wird zwar berichtet, dass in sauren Systemen (wobei in oben zitierten Arbeiten in Systemen mit pH-Werten deutlich kleiner 0,8 bzw. in an Mineralsäure bis zu 3-molaren Systemen gearbeitet worden ist) ausgehend von Titan-tetrachlorid Rutil entsteht, jedoch erfolgte die Hydrolyse häufig unter deutlich drastischeren Bedingungen, oft im Autoklaven bei hoher Temperatur, sowie mit einer nachfolgenden thermischen Behandlung des abgetrennten Feststoffs. Dass in oben beschriebenem Experiment unter Verwendung des Organotitanats TIPO als Precursor in moderat chloridhaltigen Systemen (0,1 M NaCl und Chlorid aus der HCl zur pH-Einstellung (abgeschätzt ca. 0,03 M bei pH 1,5)); bei niedriger Temperatur (25 °C) bereits nach Reaktionszeiten von einer Woche in wässrigen sauren Systemen von pH 1,5 Rutil als ein nachweisbares Produkt auftritt, ist insoweit bemerkenswert.

Tabelle 2.6: Ramanaktive Moden von TiO₂ und Zuordnung (nach Yakovlev et.al.)

	cm ⁻¹	Zuordnung
Anatas	144	B _{1g}
	147	E _g
	198	B _{1g} , A _{1g}
	398	B _{1g}
	515	E _g
	640	E _g
Rutil	448	E _g
	612	A _{1g}
	827	B _{1g}

Das Auftreten von Gemischen von Anatas und einer ansatzweise brookitähnlichen amorphen Phase in den Versuchen bei pH 2/3/7 ist bekannt (bzw. wurde bereits früher beobachtet), ebenso das Entstehen vollkommen amorphen Materials im alkalischen Hydrolysesystem.

Ergebnisse der Sorptionsmessungen an diesen Oxiden, sowie die Ergebnisse zur Bestimmung der Löslichkeit der Syntheseprodukte sind in Kapitel 2.5 bzw. 5 zu finden.

2.1.2 Ergebnisse ramanspektroskopischer Untersuchungen

Die Ramanspektroskopie bietet ähnlich wie die Röntgenbeugung eine gute Möglichkeit zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Titandioxiden [10, 24, 25]. Die Ramanpektren von Titandioxid-Nanopartikeln unterscheiden sich gegenüber denen der Bulkphase hinsichtlich Bandenlage und Halbwertsbreite [26, 27]. Als experimentelle Befunde werden die Blauverschiebung von Banden, sowie Asymmetrie der Bandenform und die Verkleinerung der Peak-Halbwertsbreiten FWHM bei Nanopartikeln im Vergleich zu großteiligen Bulk-Titanoxiden berichtet [16, 28].

Darüber hinaus ist es mittels Ramanspektroskopie aber beispielsweise auch möglich die Nahordnung in dünnen Filmen [29] oder einzelne Aggregate im Größenbereich von Mikrometern zu untersuchen.

Es wurden Ramanspektren von Presslingen von Titandioxiden mit einem Mikroraman-Setup (Labram, Jobin Yvon; Objektiv 100-fach, Spaltbreite 100 μm , Anregungswellenlänge 532 nm (Nd-YAG-Laser)) in Rückstreuungsgeometrie mit einer spektralen Auflösung von ca. 3 cm^{-1} aufgenommen. Die Auswertung bzw. Bearbeitung der Spektren erfolgte mit der Software Origin.

In Abbildung 2.4 auf Seite 15 sind Ramanspektren von Presslingen verschiedener technischer Titandioxide im Bereich 300 cm^{-1} ... 800 cm^{-1} gegenübergestellt. Das Oxid RL11A zeigt für die Rutilphase charakteristische ramanaktive Moden bei 449 cm^{-1} und 612 cm^{-1} (vgl. Tabelle 2.6 nach Yakovlev et al. [29]). Andeutungsweise ist –bei Kenntnis der XRD-Resultate– die Anatas zuzuordnende Bande bei etwa 517 cm^{-1} zu erkennen. Mit Röntgendiffraktometrie ist ein geringer Anatasanteil (etwa 1,5 Massen-%) nachweisbar. Das Ramanspektrum von P25 zeigt die für Anatas und Rutil charakteristischen Moden. Die Ramanspektren der Titandioxidproben AT1, DT51D und G5 entsprechen dem für phasenreinen Anatas erwarteten Spektrum. Die Informationen aus den Ramanspektren sind somit konsistent mit den Resultaten der Röntgenbeugungsuntersuchungen. Es ist weiterhin experimentell die Vergrößerung der Halbwertsbreite der Banden der Anatasproben AT1, DT51D und G5 mit sich verkleinernder Partikelgröße beobachtbar. Die in Abbildung

Tabelle 2.7: Ramanaktive Schwingungen bei technischen Titandioxiden im Wellenzahlenbereich $300 \text{ cm}^{-1} \dots 800 \text{ cm}^{-1}$

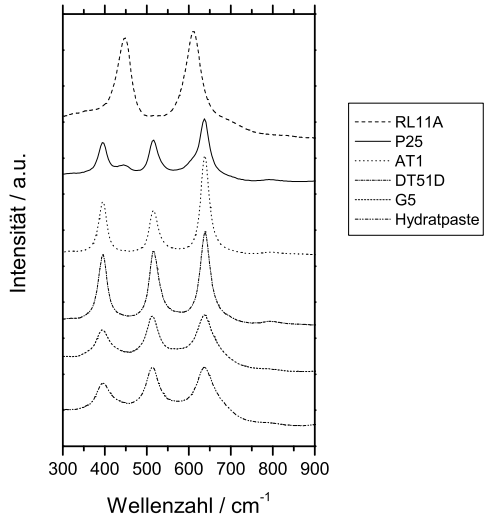
Bezeichnung	cm^{-1}				
RL11A		449		613	
P25	394	444	516		637
AT1	394		516		637
DT51D	395		514		639
G5	396		515		636
Hydratpaste	395		514		638

2.4b gezeigten Halbwertsbreiten FWHM (einschließlich Fehler) in Abhängigkeit von der XRD-Kristallitgröße wurden über einen Fit der Spektren mit Lorentz-Profilen erhalten.

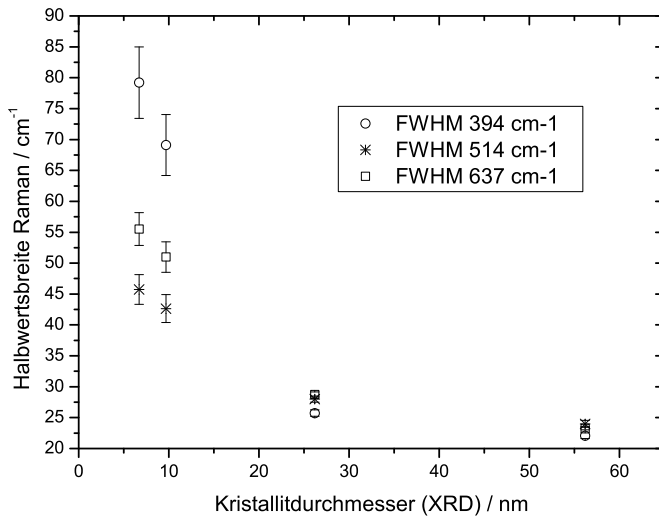
In Tabelle 2.7 ist die Lage der beobachteten ramanaktiven Schwingungen der technischen Titandioxid-Ausgangsmaterialien zusammengefasst. Angesichts der experimentellen Auflösung der Spektren von 3 cm^{-1} sind die mit Literaturangaben in Tabelle 2.6 auf der vorherigen Seite übereinstimmenden Bandenlagen der verschiedenen Oxide als gleich zu bezeichnen. Eine bei vergleichbaren Rutil-Nanopartikeln berichtete Blauverschiebung der Eg-Bande (449 cm^{-1}) [16] und das von Barborini et al. [28] bei Anatas-Nanopartikeln gegenüber der Bulkphase berichtete Auftreten einer Blauverschiebung der bei 394 cm^{-1} bzw. eine Rotverschiebung der bei 637 cm^{-1} auftretenden Banden kann beim Vergleich von P25 und RL11A (Bulk-Rutil) bzw. der Nano-Anatase mit Bulk-Anatas (AT1) anhand der vorliegenden Daten hinsichtlich der experimentellen spektralen Auflösung nicht bestätigt werden.

Weiterhin wurde überprüft, ob Ramanspektroskopie zur quantitativen Bestimmung des Anatas bzw. Rutilgehalts in Kristallmischungen bzw. Gemengen dieser beiden Modifikationen geeignet ist. Ausgehend von phasenreinen Anatas- und Rutilproben (Partikelgrößen im Bereich einiger Mikrometer) wurden Gemenge von definiertem Rutilgehalt ($0 \dots 100$ Massen-%) hergestellt. Die Gemenge wurden jeweils 10 Minuten in einer Achatmühle gemörsert, um eine gleichmäßige Verteilung der beiden Phasen im Gemenge sicherzustellen. Dann wurden Ramanspektren von Presslingen der so hergestellten Titandioxid-Phasenmischungen aufgenommen. Pro Pressling wurden drei Spektren gemittelt, die an verschiedenen Stellen des Presslings registriert worden sind (Abbildung 2.5 auf Seite 16), wobei keine charakteristischen Unterschiede zwischen den an verschiedenen Stellen des Probepresslings aufgenommenen Spektren zu beobachten waren. Die Intensität I bzw. die Peakfläche A relativ zu einer Basislinie wurde für die Schwingungen bei 394 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 637 cm^{-1} (Anatas) und 449 cm^{-1} , 612 cm^{-1} (Rutil) für Gemenge unterschiedlicher Zusammensetzung registriert. Zur quantitativen Bestimmung des Anatasgehalts in Anatas-Rutil-Phasenmischungen wurden als konzentrationsproportionale Größen die relativen Intensitätsverhältnisse $\frac{I(517\text{cm}^{-1})}{I(517\text{cm}^{-1})+I(449\text{cm}^{-1})}$ bzw. $\frac{I(394\text{cm}^{-1})}{I(394\text{cm}^{-1})+I(449\text{cm}^{-1})}$, sowie das relative Verhältnis der Peakflächen $\frac{A(517\text{cm}^{-1})}{A(517\text{cm}^{-1})+A(449\text{cm}^{-1})}$ bzw. $\frac{A(394\text{cm}^{-1})}{IA(394\text{cm}^{-1})+A(449\text{cm}^{-1})}$ in Abhängigkeit vom Anatasgehalt ausgewertet (Abbildung 2.6 auf Seite 16). Von einer Verwendung der Banden bei 612 cm^{-1} bzw. 637 cm^{-1} in der Auswertung wurde abgesehen, da sich diese für Rutil bzw. Anatas charakteristischen Signale im Spektrum überlappen und daher die einfache angewandte Auswertemethode nicht möglich ist. Wie zu erkennen, geben die relativen Intensitätsverhältnisse – insbesondere $\frac{I(517\text{cm}^{-1})}{I(517\text{cm}^{-1})+I(449\text{cm}^{-1})}$ – in Abhängigkeit vom Anatas-Massengehalt einen linearen Zusammenhang gut wieder. Die relativen Verhältnisse der Peakflächen hingegen zeigen deutliche Abweichungen von der Linearität, was größtenteils auf den größeren Einfluss der Wahl der Basislinie auf die resultieren-

Abbildung 2.4: Ramanspektren technischer Titanoxide



(a) Spektren von Presslingen von Titandioxiden verschiedener Modifikation



(b) Halbwertsbreite von ramanaktiven Banden von Anatase in Abhängigkeit der Kristallitgröße

Abbildung 2.5: Ramanspektren von Anatas-Rutil-Gemengen unterschiedlicher Zusammensetzung (A: Anatas, R: Rutil)

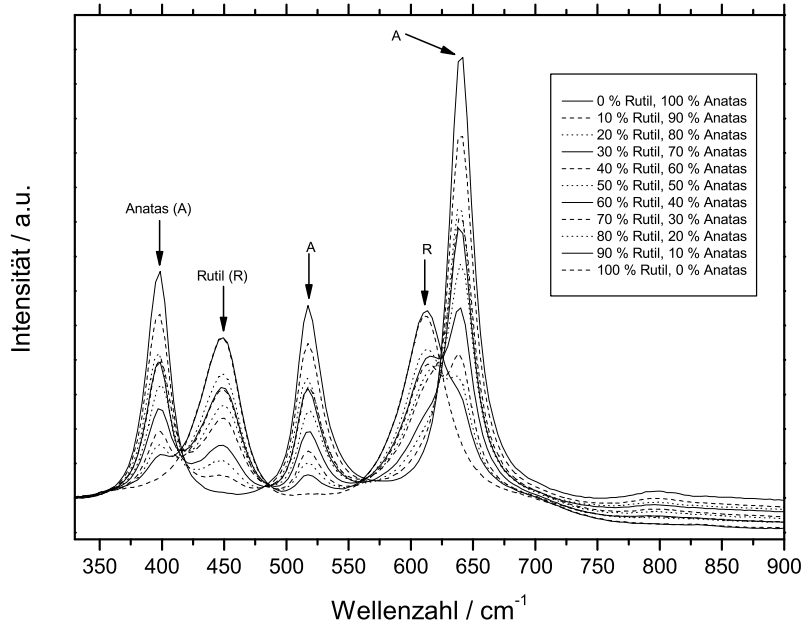
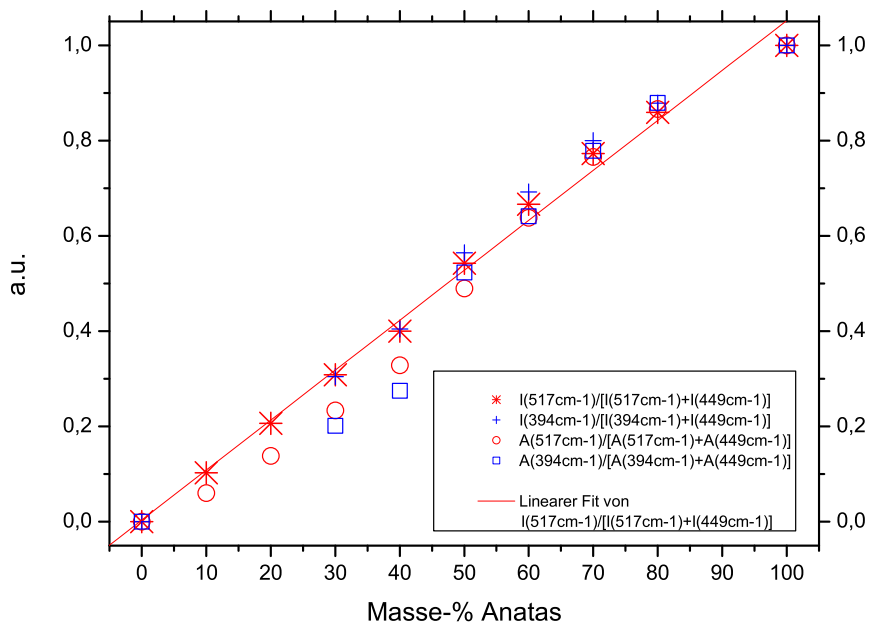


Abbildung 2.6: Zusammenhang zwischen relativen Intensitäts-/Peakhöhenverhältnissen und dem Anatasgehalt in Anatas-Rutil-Gemengen



de berechnete Peakfläche zurückgeführt wird. Im Fall des sehr gut auswertbaren relativen Intensitätsverhältnisses $I_{rel,517,449} = \frac{I(517cm^{-1})}{I(517cm^{-1})+I(449cm^{-1})}$ kann eine lineare Fitfunktion $I_{rel,517,449}(m - \%Anatas) = (0,004 \pm 0,014) + \frac{(0,0105 \pm 0,0003)}{Masse-\%Anatas} \cdot m - \%Anatas$ (Korrelationskoeffizient 0,99691) erstellt werden. Eine Auswertung der Ramanspektren von P25 mit dieser Fitfunktion liefert –in guter Übereinstimmung mit der XRD (siehe Tabelle 2.4 auf Seite 11)– einen Anatasgehalt von (85,9+/-4,0) m-% bzw. Rutilgehalt von (14,1+/-4,0) m-%. Der angegebene Vertrauensbereich des Massengehalts wurde analog zur Prozedur zur Auswertung des Analysenergebnisses bei polarographischen Konzentrationsbestimmungen (siehe Kapitel 3.1.2 auf Seite 54) berechnet. Die etablierte ramanspektroskopische Methode ist somit zur quantitativen Abschätzung mittlerer Rutilgehalte einsetzbar.

In Kapitel 2.9 werden die über Ramanspektroskopie unter Anwendung dieser Kalibrierfunktion erhaltene Ergebnisse den Resultaten der Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Phasenzusammensetzung thermisch behandelten Titandioxids P25 gegenübergestellt.

2.2 Synthese von Zirkoniumdioxidpartikeln und Phasenzusammensetzung der in Löseversuchen untersuchten Zirkoniumdioxide

Neben dem Löseverhalten von Titandioxidnanopartikeln wurde auch die Löslichkeit kleinteiliger Zirkoniumoxide und amorpher Siliziumoxide unter stationären Bedingungen untersucht. Die Charakterisierung der Phasenzusammensetzung der Zirkoniumoxidproben erfolgte ausschließlich mittels XRD. Zirkoniumdioxid existiert in monokliner, tetragonaler und kubischer Kristallmodifikation, wobei die kubische eine Hochtemperaturmodifikation darstellt und die monokline die bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck thermodynamisch stabile Modifikation ist. Es wurden sowohl kommerziell erhältliche Zirkoniumoxide, als auch durch Eigensynthese gewonnenes Zirkoniumdioxid/hydratisiertes Zirkoniumdioxid untersucht. Zunächst sei auf die Synthese der Zirkoniumdioxidnanopartikel eingegangen.

2.2.1 Herstellung von Zirkoniumoxidhydroxid-/Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln im Labormaßstab durch Fällung aus Zirkonylchloridlösungen

In der aktuellen Literatur ist eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu finden, die sich mit der Synthese monodisperser, phasenrein kristalliner Zirkoniumdioxidnanopartikel definierter Morphologie beschäftigen (z.B. [30–35]). Es wird die Verwendung verschiedenartiger Template („hard templates“ bzw. „soft templates“), wie z.B. von Zeolithen oder aus Detergentien gebildeten Micellen vorgeschlagen, ebenso werden verschiedene Zirkoniumquellen als Ausgangsmaterialien genannt. Alle oben angeführten Synthesevarianten beruhen auf der Hydrolyse einer oder mehrerer Zirkoniumverbindung(en) (z.B. Zirkonylchlorid, -alkoxid) in wässrigen bzw. wässrig-ethanolischen Systemen, wobei die Hydrolyse durch pH-Veränderung oder Temperaturänderung erfolgt. Das durch diese Vorgehensweise erhaltene Produkt wird thermisch behandelt um kristallines Zirkoniumdioxid zu erhalten. Hauptproblem bei der Synthese von undotierten Zirkoniumoxid-Nanopartikeln ist die geringe thermische Stabilität der Partikel im Hinblick auf die vorliegende Kristallphase und das Sinterverhalten. Es wurde gemäß einer von D’Souza et al. vorgeschlagenen Methode gearbeitet [30], nach der die Synthese von Zirkoniumdioxidnanopartikeln der tetragonalen Kristallmodifikation gelingen sollte. Diese Synthesevorschrift wurde ausgewählt, da

die Synthese in einem wässrigen System ohne Zusatz schwer entfernbarer Tenside und anderer Hilfsstoffe, die die voltammetrische Konzentrationsbestimmung gelösten Zirkoniums in mit den erhaltenen Oxidpartikeln durchzuführenden Löseversuchen deutlich stören bis unmöglich machen könnte, erfolgt. Ziel war es ein möglichst kristallines Zirkoniumoxid (einer Phase) mit kleiner Primärpartikelgröße zu erhalten.

Durchführung:

Ansatz A In 400 ml Reinstwasser werden 30 Millimol (=9,6684 g) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) unter Rühren gegeben, wobei eine echte Lösung entsteht. Der ursprüngliche pH-Wert des Reinstwassers von etwa 6 fällt dabei auf ca. pH 1,6. Es werden dieser Lösung nun unter Rühren 10 Millimol (=1,0960 g) Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) zugesetzt, wobei keine nennenswerte pH-Wert-Änderung zu beobachten ist. Innerhalb von etwa 10 Minuten sind nun unter kräftigem Rühren tropfenweise 4 ml 25%-iger Ammoniak (p.a., Merck) zuzusetzen und nach erfolgter Zugabe ist noch 15 Minuten weiterzurühren, wobei zunächst kolloidal Feststoff ausfällt; im weiteren Verlauf erscheint die Dispersion weißlich. Nach der Ammoniakzugabe ist in einem ersten Syntheseansatz ein pH-Wert von etwa 7,5 erreicht worden; in der Veröffentlichung wird nicht der sich einzustellende/erwartete pH-Wert angegeben. Die Dispersion wurde in ein geschlossenes Polytetrafluorethen(PTFE)-Gefäß überführt und bei 105 °C 120 Stunden im Trockenschrank gelagert. Nach dem Entnehmen des PTFE-Gefäßes aus dem Trockenschrank und dem Abkühlen wurde ein pH-Wert von ca. 5,6 gemessen. Das Volumen der Dispersion ist infolge von teilweise Verdampfen des Lösungsmittels auf etwa zwei Drittel des Ausgangsvolumens eingengt worden. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, chloridfrei gewaschen (Kontrolle des mit HNO_3 angesäuerten Waschwassers mit Silbernitrat) und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Es wurden 3,5247 g des getrockneten Feststoffs gewonnen, was eine Stöchiometrie des erhaltenen Feststoffs die eher der Summenformel ZrO_2 als $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ nahekommt, vermuten lässt.

Ein Teil dieses Feststoffs ist bei 650 °C im Muffelofen behandelt worden. Es wurde mit einer Heizrate von 2 K/min ausgehend von Raumtemperatur auf 650 °C geheizt; diese Temperatur wurde 3 Stunden gehalten. Anschließend wurde die Heizung ausgeschaltet und der Feststoff zum Abkühlen im Ofen belassen. Ein Masseverlust des Feststoffs durch diese thermischen Behandlung von 13,8% wurde festgestellt.

Ansatz B Es wurde bis auf nachfolgend genannte Abweichungen so gearbeitet wie unter Ansatz A beschrieben:

Auf Zusatz von TMACl wurde verzichtet, es wurde Ammoniak zugesetzt bis sich ein pH-Wert der Dispersion größer 10 einstellte. Das gewonnene Produkt erschien im Vergleich zu Ansatz A voluminöser und gelartig; es wurde über eine Fritte abgetrennt und gewaschen. Nach dem Trocknen bei 110 °C über Nacht wurde der Feststoff 5 Stunden bei 550 °C im Muffelofen (Heizrate 2 K/min) behandelt. Der Masseverlust durch die thermische Behandlung betrug 13,0 %.

Ansatz C Es wurde bis auf folgende Abweichung die Synthesevariante Ansatz A wiederholt:

Die thermische Behandlung erfolgte bei 350 °C drei Stunden lang (Heizrate 2 K/min). Der Masseverlust nach dieser Behandlung betrug 4,8 %.

Ansatz D 2,86 g Laurylsulfat-Natriumsalz wurden in 400 ml Reinstwasser in einem PTFE-Gefäß gelöst; mit HCl wurde ein pH-Wert von ca. 4 eingestellt. Nun wurden unter

Ultraschallbehandlung (Branson Sonifier, Einstellung: 40% Output / 60 % Duty Cycle) 20 Millimol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (ca. 6,5 g) zugesetzt, wobei der pH-Wert auf etwa 1,6 fiel und eine milchige Dispersion entstand, Der pH-Wert wurde durch Zugabe von insgesamt 20 ml NH_3 innerhalb von 20 Minuten auf einen pH-Wert von etwa 10 bei weiterer Ultraschallbehandlung gebracht. Es schloss sich die Lagerung der Dispersion für 18 Stunden bei 105°C im Trockenschrank an. Nach Abtrennen des Feststoffs durch Zentrifugieren und Waschen des Niederschlags mit einer Wasser-Ethanol-Mischung wurde der Feststoff über Nacht bei 110°C getrocknet. Es folgte eine fünfstündige thermische Behandlung bei 550°C (Heizrate $2\text{K}/\text{min}$). Das Syntheseprodukt wurde anschließend zum Abkühlen über Nacht im Ofen belassen.

Die Charakterisierung des über Hydrolyse erhaltenen Zwischenprodukts und des thermisch behandelten Oxids erfolgte mittels Stickstoffsorptionsmessungen, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

2.2.2 Röntgendiffraktogramme und Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung eigensynthetisierter Zirkoniumoxide und kommerzieller Zirkoniumdioxide

Von den bei 110°C getrockneten und gemahlene Zirkonylchloridhydrolysaten, als auch von den bei höheren Temperaturen behandelten getrockneten und gemahlene Produkten wurden Pulverdifraktogramme aufgenommen. Abbildung 2.7 zeigt die Diffraktogramme der hydrothermal bei 105°C behandelten und bei 110°C getrockneten Zwischenprodukte A, B und C ohne weitere thermische Behandlung. In allen Fällen ist das erhaltene Hydrolysat als amorph zu bezeichnen; die Diffraktogramme der Hydrolysate aus Ansatz A (TMACl-Zusatz) und Ansatz B (kein TMACl-Zusatz) unterscheiden sich nicht. Das Pulverdifraktogramm des Hydrolysats Ansatz C (Wiederholung des Ansatzes A, identische Bedingungen) entspricht ebenfalls dem eines amorphen Produkts, wenngleich einige Reflexe im Vergleich zu den Ansätzen A und B schon deutlicher ausgeprägt sind. Es sind für die Hydrolysate A und B unter Verwendung eines stark aufgeweiteten Profils für monoklines Zirkoniumdioxid (ICSD Collection Code 80042) für die Simulation des Diffraktogramms Teilchendurchmesser kleiner 2 nm abschätzbar. Eine Simulation des Diffraktogramms des Hydrolysats C liefert ebenso eine Abschätzung der Teilchengröße des amorphen Anteils kleiner 2 nm bei Gegenwart von etwa 4,4 Massen-% der tetragonalen Modifikation (ICSD Collection Code 68589, mittlerer Kristallitdurchmesser ca. 8 nm).

In Abbildung 2.8 auf Seite 21 sind nunmehr Pulverdifraktogramme der thermisch behandelten Zirkonylchloridhydrolysate dargestellt. In den Ansätzen A und C sind – entgegen den Angaben in der Veröffentlichung von D’Souza et al. [30], nach der phasenrein tetragonales Zirkoniumdioxid hätte entstehen sollen– Gemische aus monoklinem (Hauptbestandteil) und tetragonalem Zirkoniumdioxid entstanden. Auch Ansatz B, wo auf den Zusatz des grenzflächenaktiven TMACl verzichtet wurde, ist eine Phasenmischung aus monokliner und tetragonaler Modifikation; ein signifikanter Einfluss des TMACl auf die Phasenzusammensetzung des kalzinierten Produkts ist nach eigenen Untersuchungen nicht beobachtbar gewesen.

Die Auswertung erfolgte wieder durch Simulation des Pulverdifraktogramms mit PowderCell. Der erwartete Effekt der Behandlungstemperatur auf die Kristallitgröße des Zirkoniumoxids ist aus den Angaben in Tabelle 2.8 ersichtlich. Das bei 350°C behandelte Produkt C weist somit im Vergleich zum Produkt aus Ansatz A die geringeren Kristallitgrößen auf. Die Syntheseprodukte A und B unterscheiden sich trotz unterschiedlichen Einsatzes von TMACl und verschiedenen Behandlungstemperaturen/-zeiten hinsichtlich

Abbildung 2.7: Pulverdiffraktogramme der Zirkonylchloridhydrolysate A, B und C (Synthese vgl. Abschnitt 2.2.1)

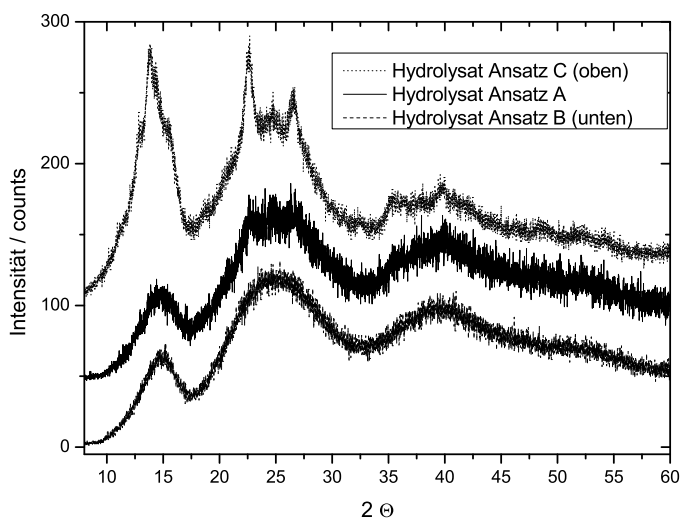


Tabelle 2.8: Phasenzusammensetzung und Kristallitgröße der synthetisierten Zirkoniumoxide nach thermischer Behandlung

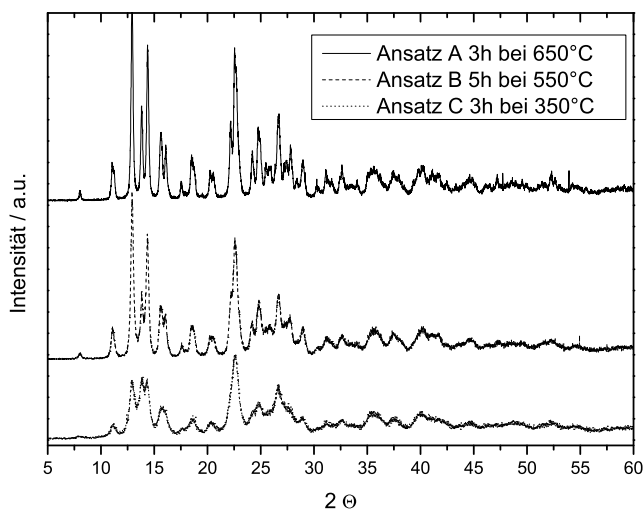
Phase	monoklin (Baddeleyit)	tetragonal
	/ m-% (Kristallitdurchmesser /nm)	/ m-% (nm)
Ansatz A (3 h bei 650°C)	85,1 (19,1)	14,9 (24,1)
Ansatz B (5 h bei 550°C)	87,5 (18,1)	12,5 (16,4)
Ansatz C (3 h bei 350°C)	71,7 (6,6)	28,3 (9,0)
Ansatz D (5 h bei 550°C)	41,4 (6,6)	58,6 (14,0)

der Phasenzusammensetzung nicht signifikant; die Kristallitgrößen der monoklinen Modifikation sind vergleichbar, in Ansatz A sind die Kristallite tetragonales Zirkoniumdioxids etwas größer. Die eigentlich beabsichtigte Herstellung eines phasenreinen Zirkoniumdioxids ist in den Syntheseansätzen A bis C nicht gelungen.

Das kalzinierte Produkt aus Ansatz D unter Verwendung von Laurylsulfat als grenzflächenaktive Komponente und Ultraschallbehandlung während der Hydrolyse ist ebenfalls eine Phasenmischung aus monoklinem und tetragonalem Zirkoniumdioxid, wobei jedoch tetragonales Zirkoniumdioxid die Hauptkomponente ist. Die Kristallitgrößen des kalzinierten Produkts D nach der thermischen Behandlung sind gegenüber Ansatz B (TMACl), der nach der gleichen Prozedur kalziniert wurde, geringer. Es liegt nahe, dass eine Stabilisierung der tetragonalen Phase bzw. Hemmung des Wachstums monokliner Zirkoniumdioxidkristallite durch Reste verbliebenen Laurylsulfats erreicht wird. Die Wirkung von Sulfationen auf den Erhalt bzw. die Bildung der tetragonalen Modifikation bei thermischer Behandlung ist bekannt [36].

Das Löseverhalten von Zirkoniumdioxid sollte auch an kommerziell verfügbaren Proben studiert werden. Es wurden dazu die Oxide ZrO₂Alfa (AlfaAesar) und ZrO₂Aldrich (Aldrich) verwendet. Beide Oxide sind nach XRD-Untersuchungen einzig monokliner Modifikation mit Kristallitdurchmessern von 28,6 nm (ZrO₂Alfa) bzw. 60,2 nm (ZrO₂Aldrich).

Abbildung 2.8: Pulverdiffraktogramme thermisch nachbehandelter Zirkonylchloridhydrolysate



2.3 Charakterisierung der Titan- und Zirkoniumoxide mittels IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie im Bereich niedriger Wellenzahlen (kleiner 1000 cm^{-1}) bietet durch die dort für die Gitterstruktur eines Stoffes charakteristischen Moden die Möglichkeit zur Phasenidentifizierung von Titandioxid und Zirkoniumdioxid. Weiterhin können mittels IR-Spektroskopie die technischen Titanoxide auf eventuell vorhandene Sulfate [37] untersucht werden. IR-Spektren wurden als CsI-Pressling (Gemenge aus etwa 1 mg Probe und 220 mg CsI) im Spektrometer IFS 66 (Bruker) mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} in Laboratmosphäre aufgenommen.

Die IR-Spektren der Titandioxide sind charakterisiert durch eine breite Bande von OH-Streckschwingungen ν_{OH} um 3450 cm^{-1} , die von adsorbiertem und im Feststoff kapillarkondensiertem Wasser bzw. Hydroxylgruppen herrührt; die zugehörige OH-Deformationsschwingung δ_{OH} wird für die verschiedenen Titanoxide im Bereich $1616\dots 1623\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Diskrete OH-Banden der Oberflächenhydroxylgruppen, die im Bereich $3800\dots 3600\text{ cm}^{-1}$ erwartet werden, konnten bei diesen Messungen an nicht ausgeheizten bzw. evakuierten Proben wegen der breiten hauptsächlich durch Wasser hervorgerufenen OH-Bande nicht beobachtet werden. Bei der Aufnahme von Emissionsspektren des Titanoxids DT51D sind diskrete OH-Banden der Oberflächenhydroxyle bei 3660 cm^{-1} und 3728 cm^{-1} beobachtbar, die terminalen Oberflächenhydroxylen (Literatur: 3670 cm^{-1}) bzw. überbrückenden Oberflächenhydroxylen (Literatur: 3730 cm^{-1}) zuzuordnen sind [38, 39]. Hinweise auf größere Anteile von aus dem Herstellungsprozess eventuell noch vorhandenem Sulfat [37] bzw. Anteile an Hydrogencarbonatspezies [40] ergeben sich aus den Spektren nicht. Im Bereich 4000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} sind noch Banden bei etwa 2950 cm^{-1} bzw. 2440 cm^{-1} vorhanden, die organischen Verunreinigungen bzw. Kohlendioxid aus der Atmosphäre zuzuordnen sind. Für die Skelettstruktur des Titandioxid-Festkörpers charakteristische Schwingungen (Ti-O- bzw. Ti-O-Ti-Streckschwingungen) liegen im Wellenzahlenbereich kleiner 1000 cm^{-1} (Abbildung 2.10 auf Seite 24 und Tabelle 2.9). IR-Spektren der Anatase können von Rutil RL11A durch die bei 442 cm^{-1} auftretende Bande

Tabelle 2.9: charakteristische IR-Schwingungen ausgewählter kommerzieller Titanoxide und synthetisierter bzw. kommerzieller Zirkoniumoxide (Messung in Transmission; CsI-Pressling)

Titanoxide	cm ⁻¹										
Hydratpaste	3440	1617	–	592	–	345					
G5	3439	1617	–	575	–	345					
DT51D	3447	1617	–	576	–	–b					
AT1	3462	1617	654	545	–	355					
P25	3447	1623	640	560	–	346					
RL11A	3455	1616	646	541	422	355					
Zirkoniumoxide	cm ⁻¹										
Ansatz A	3486	1616	741	–	608	515	451	419	359	270	237
Ansatz B	3471	1615	736	–	575	501	–	422	359	266	235
Ansatz C	3424	1618	736	–	577	505	450	–	356	265	237
ZrO ₂ Aldrich	3470	1615	742	624	526	517	452	414	375	273	239
ZrO ₂ Alfa	3454	1623	743	624	535	505	452	413	377	272	238

Tabelle 2.10: charakteristische IR-Banden (Wellenzahl kleiner 1000 cm⁻¹) für tetragonales bzw. monoklines Zirkoniumdioxid (nach Neumayer et al.)

Modifikation	cm ⁻¹						
t-ZrO ₂	436	363	158				
m-ZrO ₂	722	574	490	409	343	258	228

unterschieden werden. Die bei etwa 640 cm⁻¹ nur bei P25, RL11A und AT1 auftretende Bande kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die IR-Spektren der kommerziellen Zirkoniumdioxide und der synthetisierten Zirkoniumoxide zeigen ebenfalls eine breite OH-Bande im Bereich 3700...3200 cm⁻¹, sowie eine OH-Deformationsschwingung um 1620 cm⁻¹. Die Banden werden hauptsächlich von kapillarkondensiertem Wasser herrühren. IR-Spektren der Zirkonylchloridhydrolysate A, B und C zeigen im Wellenzahlbereich kleiner 1000 cm⁻¹ lediglich eine breite Bande nahe 480 cm⁻¹ mit einer Schulter bei etwa 570 cm⁻¹, was eine amorphe Struktur des Syntheseprodukts folgern lässt. Nach thermischer Behandlung weisen alle untersuchten Syntheseprodukte die für monoklines ZrO₂ typischen Gitterschwingungen auf (siehe Abbildung 2.9, sowie Tabelle 2.9 und Tabelle 2.10 nach Neumayer et al. [41]).

2.4 Bestimmung der Bandlückenenergien industrieller Titandioxidnanopartikel über UV-Vis-Remissionspektroskopie

Das Absorptionsverhalten der Titandioxidmodifikationen Anatas und Rutil im UV-Vis-Bereich ist charakterisiert durch das Auftreten einer Absorptionskante, die –je nach TiO₂-Modifikation– im Wellenlängenbereich von ungefähr 420 nm ... 370 nm liegt. Für Bulk-Anatas wird ein Energieabstand Fermi-Niveau-Leitungsband von 3,20 eV, für Bulk-Rutil von 3,00 eV (jeweils bei 298 K) in der Literatur angegeben [17, 42]. In einem auf der klassischen MO-Theorie basierenden Modell [43] wurde gezeigt, dass der Betrag der Bandlückenenergie $E(r)$ von Titandioxid [44] gemäß Gleichung 2.3 abhängig ist vom Teilchenradius r .

Abbildung 2.9: IR-Spektren kommerzieller Zirkoniumdioxide und kalzinierter Syntheseprodukte A, B und C (CsI-Pressling) im Wellenzahlenbereich $1000\text{ cm}^{-1} \dots 150\text{ cm}^{-1}$

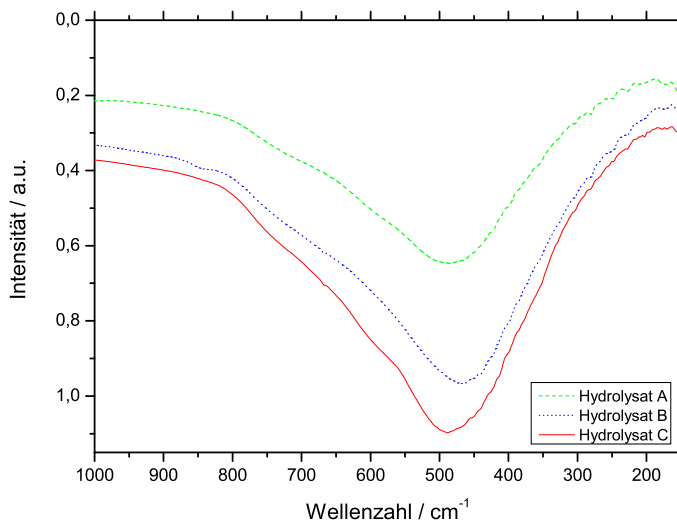
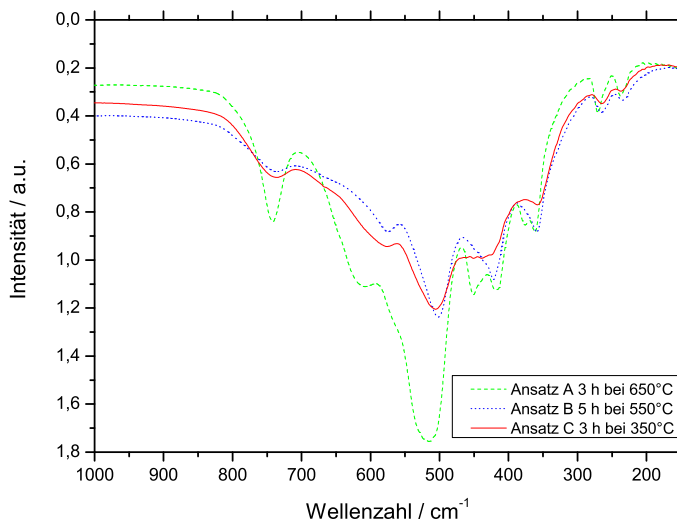
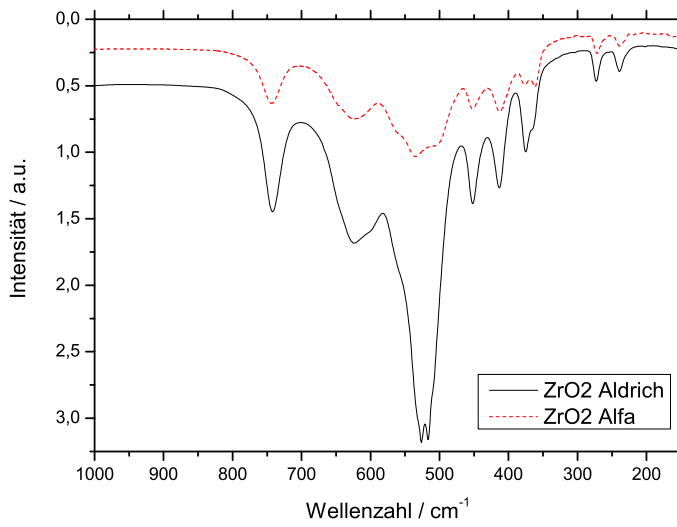
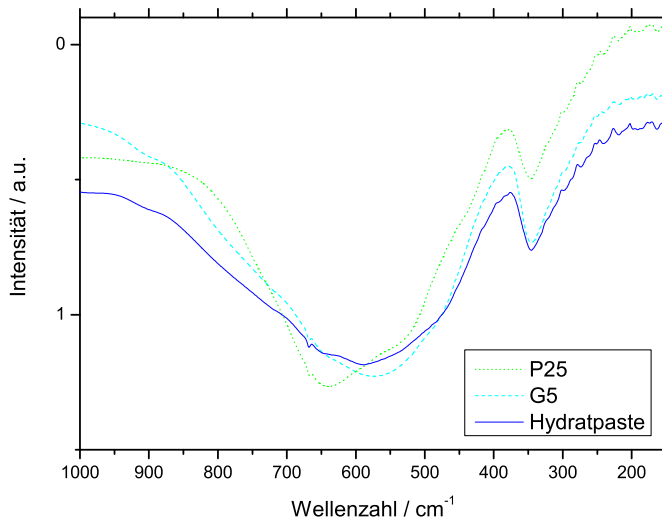
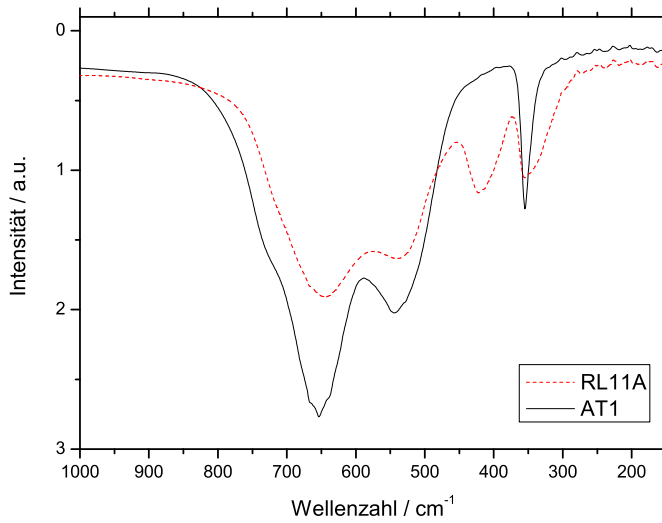


Abbildung 2.10: IR-Spektren verschiedener Titanoxide (CsI-Pressling) im Wellenzahlenbereich 1000 cm^{-1} ... 150 cm^{-1}



Dieses Verhalten wurde als „quantum-size effect“ bezeichnet. Es sollte geprüft werden, ob diese Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Partikelgröße an Anatasproben experimentell nachvollziehbar ist.

Dieser Size-Effekt ist mit dem Modell des Elektron(e⁻)-Elektronenloch(h)-Paares im Kasten mit effektiver Massennäherung (reduzierte Excitonenmasse $\mu = \frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_h}$, siehe Gleichung 2.3) erklärt worden. Es erfolgt mit sich verkleinernder Primärpartikelgröße hin in den Nanometerbereich eine Aufweitung der für Bulk-Material typischen Energiebänder; es kommt somit zu einer Blauverschiebung des optischen Übergangs. Bei TiO₂-Nanopartikeln von 2,4 nm Durchmesser wurden weiterhin gegenüber dem Bulkmaterial zusätzlich beobachtbare diskrete Übergänge berichtet [43, 44]. Wang et al. [45] geben als Erweiterung des Modells von Brus et al. [43] unter Berücksichtigung einer teilchengrößenabhängigen Coulomb-Wechselwirkung des Elektronen-Elektronenlochpaares Gleichung 2.4 zur Berechnung der Bandlückenenergie an, die erfolgreich bei PbS und TiO₂ [32] angewandt worden ist.

$$E(r) = E_{bulk} + \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2} - \frac{1.8 \cdot e^2}{\epsilon \cdot r} \quad (2.3)$$

$$E(r) = \sqrt{E_{bulk}^2 + \frac{2 \cdot \hbar^2 \cdot \left(\frac{\pi}{r}\right)^2}{\mu} \cdot E_{bulk}} \quad (2.4)$$

Experimentell wurde in verschiedenen Arbeiten [17, 32, 44, 45] über die Beobachtung dieses Size-Effekts bei Titandioxid berichtet. Für Anatasnanopartikel einer Teilchengröße von 5 nm sollte der Teilchengrößeneffekt eine Blauverschiebung des optischen Übergangs von etwa 0,1 eV hervorrufen [32].

2.4.1 Experimentelle Durchführung und angewandte Auswerteprozedur

Es wurden Remissionsspektren von Titandioxid-Nanopartikeln mit einem Praying-Mantis-Aufsatz an einem UV-Vis-Spektrometer Cary 5000 (Varian) aufgenommen. Die spektrale Auflösung betrug 1 nm; als Weißstandard, d.h. idealerweise nicht absorbierende, rückstreuende Substanz, wurde Magnesiumoxid gewählt. Es wurde somit die Remission relativ zu MgO gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur (18 ... 22 °C).

Die Remissionsspektren wurden gemäß Gleichung 2.5 in die Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ überführt.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} = \frac{K}{S} \quad (2.5)$$

R: Remission, K: phänomenologischer Absorptionskoeffizient, S: Streukoeffizient

Nach der Theorie von Kubelka und Munk [46] lässt sich –unter bestimmten Voraussetzungen– aus Remissionsspektren durch Anwendung von Gleichung 2.5 und Darstellung von $F(R)$ über der Wellenlänge eine spektrale Funktion erhalten, die dem wirklichen Absorptionsspektrum proportional ist. Die Kubelka-Munk-Theorie geht von diffuser Reflexion (Remission) –also der Abwesenheit regulärer Reflexion–, einer isotropen Verteilung, sowie zufällig angeordneten Partikeln, die im Vergleich zur Dicke der Probe deutlich kleiner sind, aus. Die $F(R)$ -Spektren der verschiedenen Titanoxide wurden zur Bestimmung der Bandlückenenergie unter Verwendung einer Abwandlung der von Kormann et al. [44] beschriebenen Prozedur (Gleichung 2.6) gemäß Gleichung 2.7 ausgewertet.

$$\alpha = \frac{2.303\rho}{lcM}A \quad (2.6)$$

α : Absorptionskoeffizient, A: Absorbanz, l: Schichtdicke, c: Konzentration, M: molare Masse, ρ : Dichte

$$a = \frac{2.303\rho}{M}F(R) \quad (2.7)$$

Aus der Kubelka-Munk-Funktion lässt sich kein Absorptionskoeffizient α gemäß Gl. 2.6 ermitteln, da bei der Remission zum einen sowohl Streu-, als auch Absorptionsprozesse des Festkörpers eine Rolle spielen, zum anderen eine Konzentration c und eine Schichtdicke l nicht angegeben werden können. Es kann nur ein phänomenologischer Absorptionskoeffizient K bestimmt werden. Der Streukoeffizient S , der in die Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ eingeht, ist unter anderem teilchengrößen- und wellenlängenabhängig. Weiterhin sind die Größen K und S in der Kubelka-Munk-Theorie für diffusen Lichteinfall hergeleitet worden und stellen demnach im Gegensatz zum Absorptionskoeffizienten der Transmissionsspektroskopie keine wahren physikalischen Stoffparameter dar [47]. In Abwandlung der Prozedur zur Bestimmung der Bandlückenenergie gemäß Gl. 2.7 wurde unterstellt, dass der Wert des Streukoeffizienten S im interessierenden engen Wellenlängenbereich unmittelbar nahe der Absorptionskante konstant ist. Statt der Absorbanz A wurde $F(R)$ –eine bei der Remissionsspektroskopie, wie ausgeführt, der Absorbanz analoge Größe– funktionell in Beziehung zu einer Größe a gesetzt, die dem Absorptionskoeffizienten in Näherung proportional ist. Die Anwendung der beschriebenen Prozedur ist für derart qualitative Fragestellungen, wie die Bestimmung der Absorptionskante von Titandioxid, legitim.

Stellt man $\log(a)$ in Abhängigkeit der Photonenenergie dar, kann man durch Regression des linearen Bereichs der Kurve und Extrapolation der erhaltenen Fitgeraden auf den Abszissenschnittpunkt die Bandlückenenergie für den jeweiligen Stoff ermitteln (siehe Anhang, Abbildung 10.1).

2.4.2 Ergebnisse

Die Kubelka-Munk-Funktionen der untersuchten Titanoxide sind in Abbildung 2.11 bzw. normiert in Abbildung 2.12 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass beim Oxid RL11A (100 % Rutil) die Absorptionskante wie erwartet gegenüber den anderen Titanoxiden längerwellig verschoben liegt. Auch bei der Darstellung $F(R)$ über der Photonenenergie für P25 wird deutlich, dass im Material neben Anataspartikeln auch Teilchen der Rutilphase vorliegen. Bei den übrigen reinen Anatasproben ist der oben beschriebene Size-Effekt im Ansatz zu beobachten. Erfolgt die Auswertung gemäß Gl. 2.7, so kann man die in Tabelle 2.11 zusammenfassend gegenübergestellten Bandlückenenergien abschätzen. Es sind dort auch die über Sorptionsmessungen abgeschätzten Partikelgrößen (siehe Kapitel 2.5) angegeben. Ein Absolutfehler der ermittelten Bandlückenenergie wurde nicht angegeben, da die Auswahl des linearen Bereichs für die Fitprozedur der Darstellung von $\log(a)$ in Abhängigkeit der Photonenenergie einer gewissen Willkür (visuelle Kontrolle der Linearität) unterliegt.

Die Unterscheidung zwischen Bulk-Anatas (z.B. AT1) und Bulk-Rutil (RL11A) ist mittels diffuser UV-Vis-Reflektanzspektroskopie möglich. Die aus den Spektren berechneten Bandlückenenergien für die Bulk-Phasen stimmen gut mit den entsprechenden in der Literatur angegebenen Werten überein. Eine erhöhte Bandlückenenergie gegenüber den Bulk-Anatasen TiO₂_RdH (Anatas, puriss. p. a., Riedel de Haen) und AT1 weisen die Titanoxide G5 und Hydratpaste auf. Diese Oxide besitzen eine Partikelgröße im Bereich von etwa 5 nm, liegen also in einem Partikelgrößenbereich, wo der Quantisierungs-Size-Effekt bereits deutlich beobachtbar ist. Auch das Oxid TIPO1 (TIPO-Hydrolysat) zeigt eine erhöhte Bandlückenenergie gegenüber Bulk-Anatas, wobei einschränkend be-

Abbildung 2.11: Kubelka-Munk-Funktion verschiedener Titandioxide

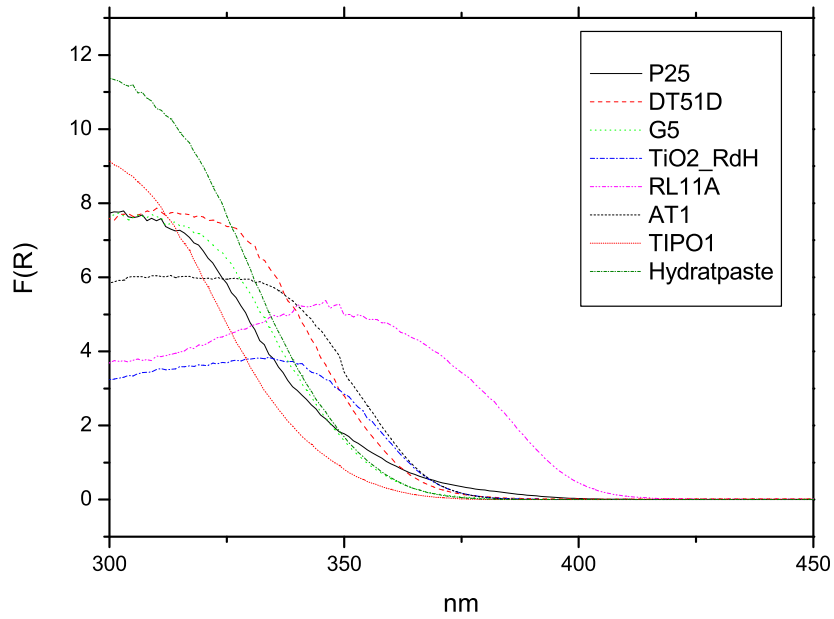


Abbildung 2.12: normierte Kubelka-Munk-Funktionen verschiedener Titandioxide

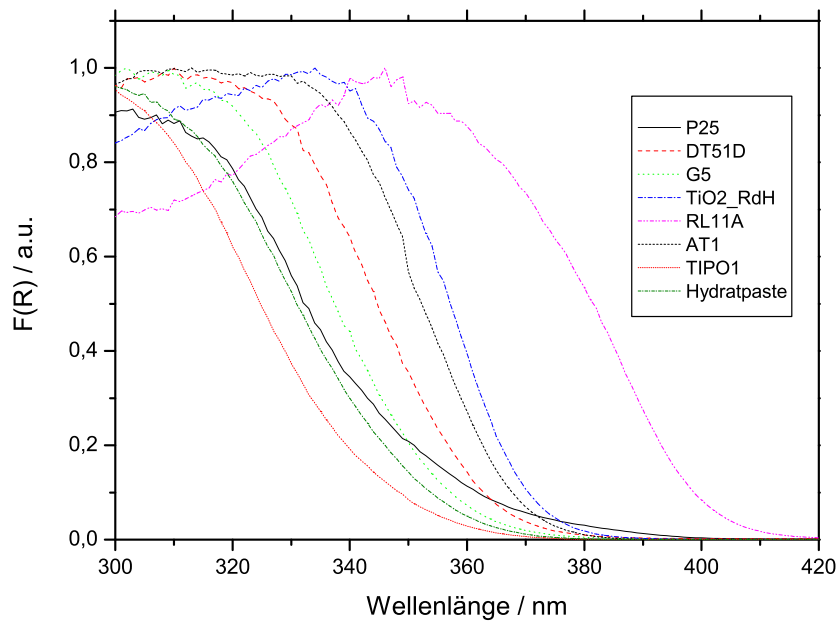


Tabelle 2.11: Gegenüberstellung der aus Remissionsspektren bestimmten Bandlückenenergien der Titandioxide (einschließlich Güte der Anpassung) in Abhängigkeit von Teilchengröße (bestimmt aus BET-Oberfläche) und Modifikation (XRD)

Bezeichnung	Bandlückenenergie / eV	Korrelationskoeffizient (Fitgerade)	d_{BET} / nm	m%-Anatas (XRD)	m%-Rutil (R) bzw. m%-Brookit (B)
RL11A	2,99	0,99976	155,7		100 (R)
AT1	3,25	0,99786	147,4	100	
TiO2_RdH	3,23	0,99929	171,6	100	
P25	3,13	0,99270	28,3		
DT51D	3,26	0,99987	17,8	100	
G5	3,30	0,99916	4,7	100	
Hydratpaste	3,33	0,99655	5,2	100	
TIPO1	3,36	0,99568	6,6	38	62 (B)

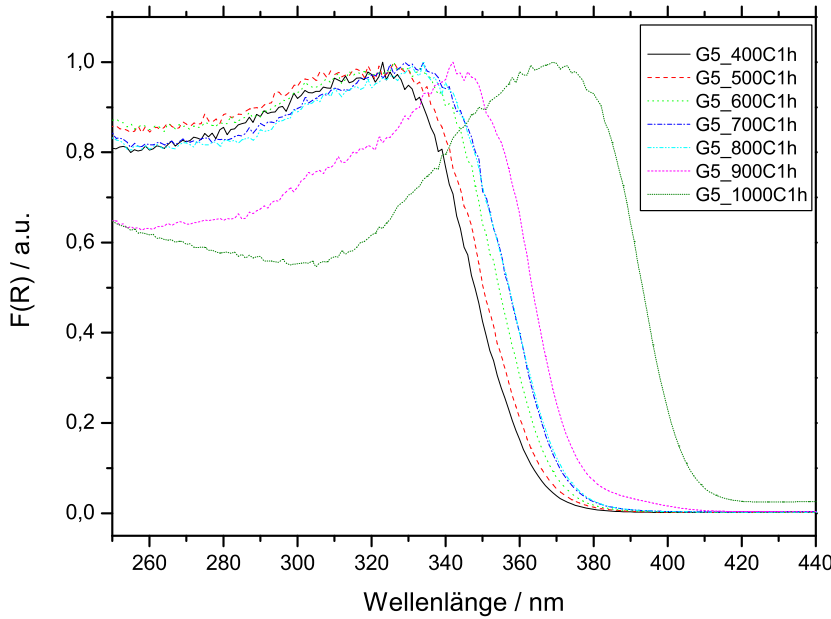
merkt werden muss, dass es sich bei diesem Oxid um eine Phasenmischung handelt. Die Bandlückenenergie von DT51D und AT1 ist im Rahmen des Fehlers identisch.

Setzt man die Bandlückenenergie von Bulk-Anatas den für TiO2_RdH experimentell erhaltenen Wert von 3,23 eV und berechnet die Teilchengröße gemäß Gleichung 2.3 unter Annahme einer reduzierten Masse des Elektron-Elektronenlochpaars von $1,6 m_e$ und einer relativen Dielektrizitätskonstante von Anatas von $\epsilon_r=184$ [44] und Verwendung der experimentellen Anatas-Bandlückenenergien, so erhält man für Hydratpaste und G5 Partikelgrößen von 4,30 nm bzw. 5,27 nm, die vergleichbar mit den über die BET-Oberflächen und Kristallitgrößen abgeschätzten Größen sind. Die Partikel von DT51D und AT1 müssten nach der Rechnung im Vergleich zu den Ergebnissen der Röntgenbeugung und der Abschätzung über die spezifische Oberfläche deutlich kleinere Partikelgrößen von 8,39 nm und 9,21 nm aufweisen. Bei Anwendung von Gleichung 2.4 sind die berechneten Partikelgrößen nochmals deutlich kleiner (vgl. 3,07 nm für Hydratpaste und 3,75 nm für G5). Die gemessenen Bandlückenenergien für Oxide mit nach anderen Methoden abgeschätzten größeren Partikeln sind durch Anwendung dieser Modelle also nicht zufriedenstellend zu erklären; die Modelle liefern jedoch bei Nanopartikeln mit Durchmessern kleiner 5 nm gute Ergebnisse [44, 45].

Um die Bandlückenenergie in Abhängigkeit der Teilchengröße systematischer zu untersuchen, wurden Proben des Oxids G5 für je eine Stunde im Muffelofen bei verschiedenen Temperaturen behandelt und Remissionsspektren der so erhaltenen Proben (Abbildung 2.13) aufgenommen. Die etwa 5 nm großen G5-Anataspertikel (4,7 nm BET-Durchmesser) wachsen bei thermischer Behandlung bis etwa 800 °C an (vergleiche Kapitel 2.9 auf Seite 46), dann erfolgt die Phasenumwandlung zu Rutil. Das Größenwachstum geht einher mit Erniedrigung der Bandlückenenergie; der Phasenübergang Anatas-Rutil ist deutlich an der starken Erniedrigung der Bandlückenenergie für bei 900 °C und 1000 °C behandeltes G5 nachweisbar. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem über XRD bestimmten Auftreten der Rutilmodifikation bei G5 erst ab einer Temperatur von 900 °C bei einer Dauer der thermischen Behandlung von einer Stunde.

Setzt man als Partikelradius die über die BET-Oberfläche bzw. über die Scherrer-Gleichung aus dem Kristallitdurchmesser ermittelten Radien in Gleichung 2.3 unter Verwendung einer effektiven reduzierten Excitonenmasse von $1,6 m_e$ und einer Bandlückenenergie für Bulk-Anatas von 3,189 eV (Fitergebnis aus dem Remissionsspektrum von bei 800 °C behandeltem G5) ein, so berechnen sich die in Abbildung 2.14 den experimentell

Abbildung 2.13: normierte Kubelka-Munk-Funktion von einer Stunde thermisch behandeltem G5



bestimmten Bandlückenenergien gegenübergestellten Energien. Zumindest qualitativ gibt diese Modellrechnung die experimentellen Beobachtungen wieder.

Eine gute Anpassung der experimentellen Werte nach Gleichung 2.3 mit der reduzierten effektiven Excitonenmasse μ als Parameter ist zwar möglich, jedoch erhält man nicht realistische Werte für μ von $0,085 m_e$. Die reduzierte effektive Excitonenmasse ist zwar nicht bekannt, jedoch sollte sie gemäß Literaturangaben deutlich größer als der ermittelte Fitwert sein. Es werden effektive Elektronenmassen m_e^* im Bereich $5 \dots 13 m_e$ und eine Elektronenlochmasse m_h^* von ungefähr $1 m_e$ für TiO_2 berichtet [44].

2.5 Stickstoffsorptionsmessungen

Stickstoffsorptionsisothermen wurden in erster Linie dazu angewandt, um Informationen über eine bei den Oxiden etwaig vorliegende Porenstruktur zu erhalten, sowie die Primärpartikelgröße der Materialien aus der spezifischen BET-Oberfläche abschätzen zu können. Bei großteiligen Oxiden wurden ergänzend Sorptionsmessungen mit Krypton durchgeführt.

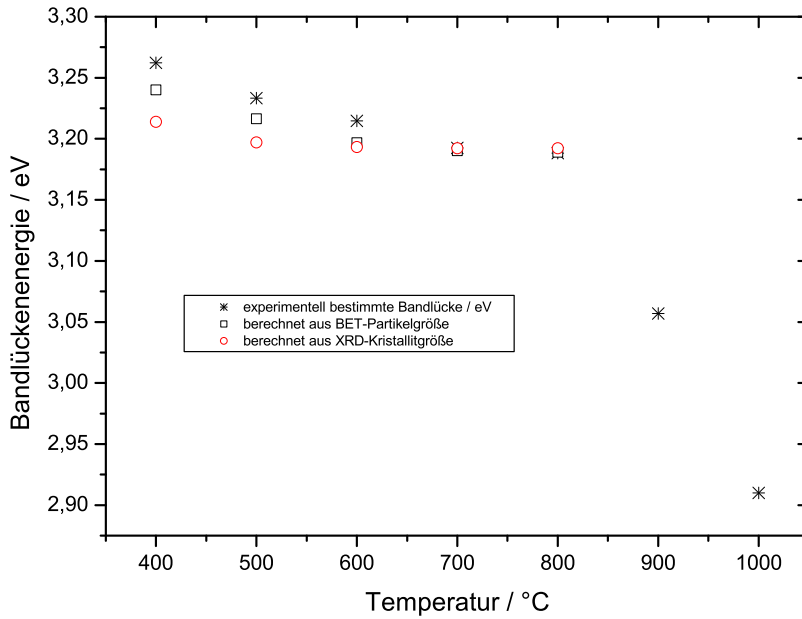
Die zur Auswertung von Sorptionsisothermen etablierte Theorie von Brunauer et al. [48] stellt eine Generalisierung der Langmuir-Isotherme unter Berücksichtigung von Multischichtadsorption dar. Die Isothermen weisen infolgedessen eine S-förmige Gestalt auf.

Nach Anpassung der Messdaten an die linearisierte Form der BET-Gleichung

$$\frac{1}{n \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} = a + b \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.8)$$

mit n : adsorbierte Stoffmenge beim Druck p , p_0 : Sättigungsdampfdruck, n_m : Monoschichtkapazität, C : BET-Konstante, lassen sich aus der graphischen Darstellung von $\frac{1}{n \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)}$ ge-

Abbildung 2.14: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der gemäß Gleichung 2.3 (für die Anatas-Modifikation) berechneten Bandlückenenergien von thermisch behandeltem G5



gen $\frac{p}{p_0}$ Achsabschnitt $a = \frac{1}{n_m \cdot C}$ und Steigung $b = \frac{C-1}{n_m \cdot C}$ bestimmen. Man erhält $n_m = \frac{1}{a+b}$. Aus der Monoschichtkapazität n_m ist bei bekanntem Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls A_{ads} ($16,2 \cdot (10^{-10}m)^2$ für N_2 bei 77 K, BET-Konstante 50...250) die spezifische BET-Oberfläche S_{BET} nach

$$S_{BET} = \frac{n_m \cdot N_A \cdot A_{ads}}{m_{Probe}} \quad (2.9)$$

mit N_A : Avogadrokonstante ($6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$), m_{Probe} : Probemasse, bestimmbar.

Liegt ein nichtporöses Material vor, so kann man aus der BET-Oberfläche S_{BET} bei Kenntnis der Dichte ρ des Materials unter der Annahme, dass im nicht porösen Stoff sphärische Partikel gleicher Größe vorliegen, die mittlere Partikelgröße d_{BET} abschätzen:

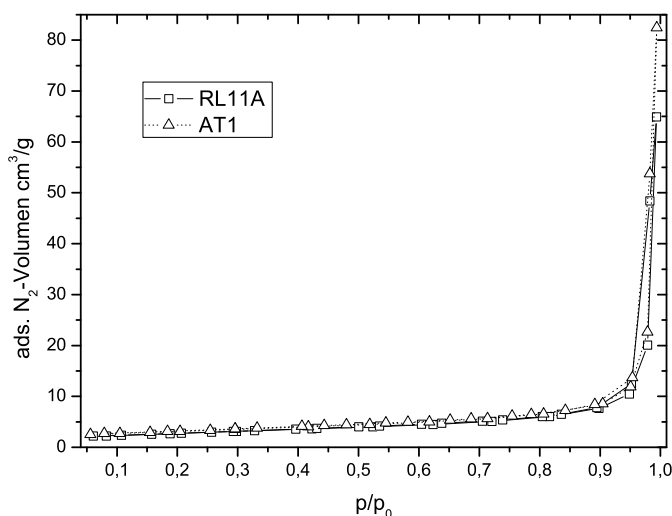
$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2.10)$$

Die im Folgenden genannten spezifischen BET-Oberflächen beziehen sich im Fall von Stickstoffsorption auf eine 6-Punkt-BET-Auswertung im Bereich relativer Drücke $\frac{p}{p_0}$ von 0,05 bis 0,30 bzw. bei Messungen mit Krypton auf eine 8-Punkt-Auswertung in diesem Druckbereich.

Unterscheiden sich Adsorptions- und Desorptionsast der Isotherme, tritt also eine Hysterese auf, ist aus der Gestalt der Ad-/Desorptionsisothermen eine Porenradienverteilung bestimmbar. Das Auftreten der Hysterese wird durch die Krümmungsabhängigkeit des Dampfdrucks bedingt. Dieser Effekt ist für die Erniedrigung des Dampfdrucks in kleinen Poren und die damit verbundene Kapillarkondensation verantwortlich. Gleichung 2.11 gibt den funktionellen Zusammenhang zwischen relativem Druck und dem Kelvinradius r_k (dem Kapillarradius, ab dem eine Kondensation eintritt) wieder.

$$r_k = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}} \quad (2.11)$$

Abbildung 2.15: Stickstoffsorptionsisothermen von AT1 und RL11A



mit r_k : Kelvinradius, σ : Grenzflächenspannung am Siedepunkt (für N_2 $8,85 \text{ mJ/m}^2$), V_m : Molvolumen des flüssigen Stickstoffs ($34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$), R : allgemeine Gaskonstante, T : Siedepunkt von N_2 (77 K).

Zur Berechnung der Porenradienverteilungen wurde die BJH-Methode [49] unter Verwendung der Daten aus Desorptionsisothermen angewandt. Zur Auswertung eventuell vorliegender Mikroporosität fand die t-Methode nach de Boer [50] Anwendung.

Die Sorptionsmessungen der bei 110°C vorgetrockneten Feststoffproben erfolgten mit dem volumetrischen Sorptionsautomaten Autosorb-1 (Quantachrome) bei 77 K (Stickstoffbad). Vor der Messung sind die Proben bei 350°C evakuiert worden, um eventuell in vorhandenen Poren kapillarkondensiertes Wasser zu entfernen. Diese Prozedur ist so lange durchgeführt worden, bis bei dieser Ausheiztemperatur ohne fortgesetztes Evakuieren der Druck im mit dem Probegefäß in Verbindung stehenden Vakuumteil des Geräts innerhalb von zwei Minuten 20 Millitorr nicht überschritten hat. Eine signifikante Veränderung der kristallinen technischen Oxide durch diese Vorbehandlung wurde nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu sind bereits bei dieser geringen Temperatur deutliche Veränderungen von frisch gefällten Titanoxiden [18] und Zirkoniumoxiden (siehe Tabelle 2.14 auf Seite 38) hinsichtlich Teilchengröße und Porenstruktur feststellbar.

2.5.1 kommerzielle Titandioxide

In den Abbildungen 2.15 bis 2.17 sind die Stickstoffsorptionsisothermen in Adsorption und Desorption der Titanoxide AT1, RL11A, P25, DT51D und G5 und des weitgehend amorphen Oxidhydrats Hydratpaste wiedergegeben. Die Isothermen wurden im Bereich relativer Drücke $\frac{p}{p_0}$ von etwa $0,05$ bis nahe 1 aufgenommen. Alle Isothermen der untersuchten Titanoxide können am ehesten dem Typ II nach der Klassifikation von Brunauer et al. [51] zugeordnet werden.

Die Isothermen der Oxide AT1 und RL11A sind nahezu identisch, das spezifische adsorbierte Stickstoffvolumen ist gering; Ad- und Desorptionsast unterscheiden sich nicht, es tritt keine Hysterese auf (die „scheinbare“ Hysterese im Bereich von $0,95$ bis 1 relativen Druckeinheiten ist der geringen Anzahl der Messpunkte in diesem Druckbereich geschul-

Abbildung 2.16: Stickstoffsorptionsisothermen von P25 und DT51D

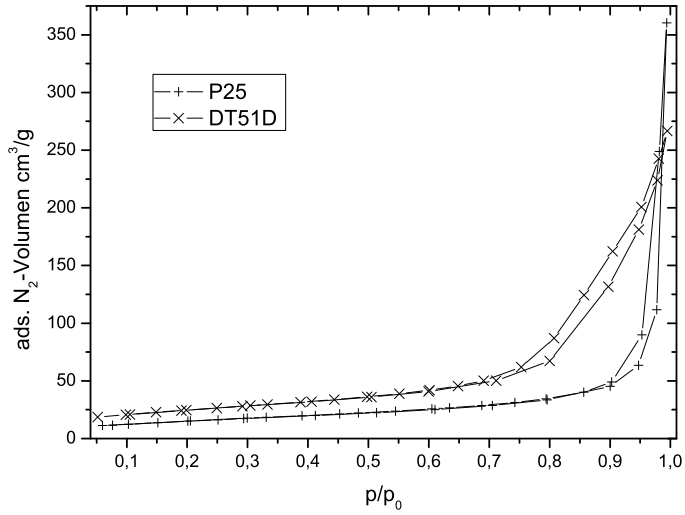


Abbildung 2.17: Stickstoffsorptionsisothermen von G5 und Hydratpaste

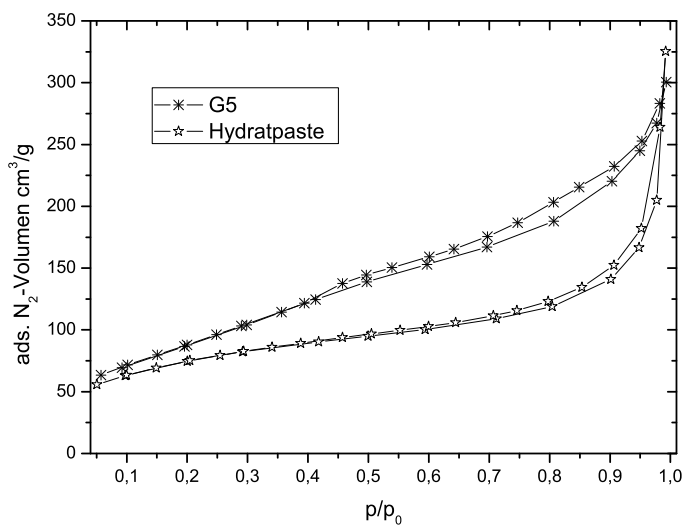
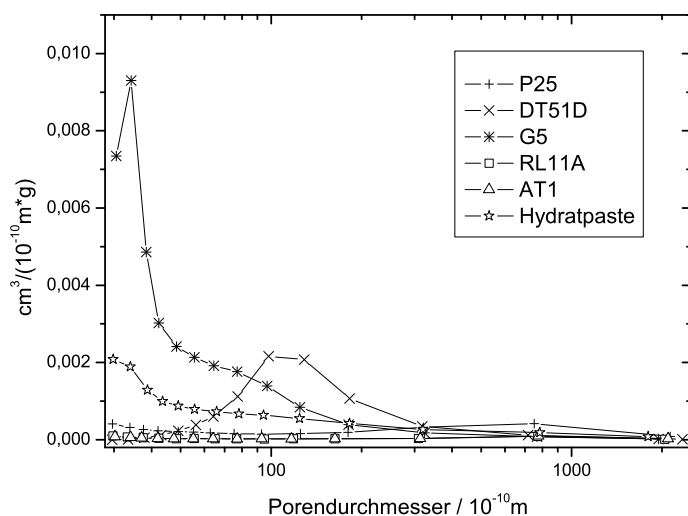


Abbildung 2.18: Porengrößenverteilung ausgewählter Titanoxide nach der BJH-Methode aus Desorptionsisothermen



det). AT1 und RL11A sind somit unporös und besitzen eine geringe spezifische Oberfläche (siehe Tabelle 2.12).

Auch P25 ist weitgehend unporös; bei DT51D und Hydratpaste ist in der N_2 -Sorptionisotherme eine schwache Hysterese in einem Bereich des relativen Drucks von 0,75 bis 0,95 zu erkennen. G5 zeigt eine im Vergleich zu den anderen Titanoxiden deutlichere Hysterese im Bereich relativer Drücke von 0,45 bis 0,95. Eine nach der BJH-Methode aus Stickstoffdesorptionsisothermen berechnete Porenradienverteilung einiger technischer Titanoxide ist in Abbildung 2.18 dargestellt.

Weiterhin zeigen die Oxide G5 und Hydratpaste, sowie das später noch in die Löseversuche einbezogene Titandioxid Hombikat UV 100 nach Auswertung mit der t-Methode Mikroporosität.

Die spezifischen Oberflächen nach Mehrpunkt-BET-Auswertung und die Mikroporenoberflächen sind in Tabelle 2.12 zusammengestellt. Bei AT1 und RL11A wurde zur exakteren Bestimmung der spezifischen Oberfläche zusätzlich Kryptonabsorption angewandt. Die mit Krypton ermittelten spezifischen BET-Oberflächen sind bei AT1 5 %, bei RL11A 17 % geringer als bei Messung mit Stickstoff.

2.5.2 synthetisierte amorphe und hydratisierte Titanoxide

In Kapitel 5.2.1 auf Seite 93 wird über die Gleichgewichtslöslichkeit hydratisierter Titanoxide, die durch Hydrolyse von Titanetraaisopropoxid (TIPO) bei verschiedenen pH-Werten entstanden sind, berichtet. Der 7 Tage nach Hydrolyse in der Dispersion vorliegende Feststoff wurde abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die Ergebnisse zur Charakterisierung dieser Feststoffe mittels Stickstoffsorption seien im Folgenden dargestellt. Tabelle 2.13 gibt die spezifischen BET-Oberflächen der bei verschiedenen pH-Bedingungen entstandenen Produkte wieder; einige zugehörige, für mesoporöse Systeme typische, Sorptionsisothermen sind in Abbildung 2.19 gezeigt. Während die spezifische BET-Oberfläche der untersuchten Proben in der Hydrolyse-pH-Reihenfolge 1,5/2,0/3,0 bis zu einem Maximum von $311,2 \text{ m}^2/\text{g}$ zunimmt, treten Änderungen der Sorptionsisothermen hinsichtlich der Lage und Ausprägung der Hysterese auf, was Unterschiede der Agglomeratgestalt der

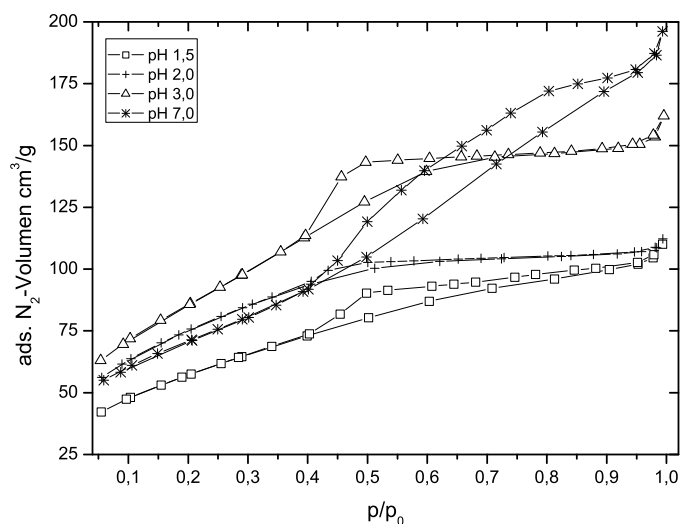
Tabelle 2.12: spezifische BET-Oberflächen S_{BET} und mittlerer Teilchendurchmesser d_{BET} der in Löseversuchen eingesetzten Titanoxide (N_2 - bzw. Kryptonsorption bei 77 K)

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$ (Adsorptiv)	Mikroporenoberfläche S_{mp} (t-Methode) / m^2/g	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$
AT1	10,8 (N_2); 10,38 (Kr)	-	146,2
RL11A	9,7 (N_2); 8,14 (Kr)	-	162,8
RdH	9,2 (N_2)	-	271,6
P25 (Kontrollnr. P1S0563)	55,7 (N_2)	-	28,3
P25 (Charge 1753)	56,1 (N_2)	-	28,1
DT51D	88,5 (N_2)	-	17,8
G5	332,5 (N_2)	168,7	4,7
Hydratpaste	302,4 (N_2)	119,6	5,2
Hombikat UV 100	266,2 (N_2)	99,5	5,9

Tabelle 2.13: N_2 -Sorptionsdaten von über TIPO-Hydrolyse bei verschiedenen pH-Werten entstandenen hydratisierten Titanoxiden

Hydrolyse-pH	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	Mikroporenoberfläche S_{mp} (t-Methode) / m^2/g	Masseverlust (Ausheizen bei 100°C) / %
1,5	235,9	20,0	17,2
2,0	267,8	8,8	18,2
3,0	311,2	16,5	17,9
7,0	248,1	42,8	9,9
11,0	8,8	-	18,8
12,5	4,1	-	14,7

Abbildung 2.19: Stickstoffsorptionsisothermen von TIPO-Hydrolysat für verschiedene Hydrolyse-pH-Bedingungen



erhaltenen Hydrolysate offenbart. Überraschend ist die festgestellte drastische Erniedrigung der spezifischen Oberfläche der im Alkalischen bei pH 11 bzw. pH 12,5 erhaltenen Stoffe. Hier entsteht kein poröses Material mehr, sondern ein kompaktes und nach XRD-Ergebnissen völlig amorphes Syntheseprodukt.

Gefällte, nicht thermisch nachbehandelte Titanoxide sind zu einem gewissen Grad hydratisiert; welche genaue Stöchiometrie Ihnen nun aber zukommt, lässt sich schwer quantifizieren. Die Unterscheidung hydratisierter und nichthydratisierter Titandioxidphasen mittels Röntgenbeugung ist problematisch, da identische Strukturen eingenommen werden. Die hier entstandenen Titanoxide sind zudem nur von geringer Kristallinität bzw. weitgehend röntgenamorph. Der ziemlich große Masseverlust der TIPO-Hydrolysate während des Evakuierens und der thermischen Behandlung vor der Sorptionsmessung deutet im Vergleich zu den geringeren Masseverlusten der kommerziellen Titandioxide (typisch zwischen 3 und 7 Masse-%) bei vergleichbarer Behandlung darauf hin, dass die TIPO-Hydrolysate als ein hydratisiertes Titanoxid einer Stöchiometrie zwischen $\text{TiO}(\text{OH})_2$ und TiO_2 aufgefasst werden können.

2.5.3 amorphe Zirkonylchloridhydrolysate und synthetisierte Zirkoniumdioxide

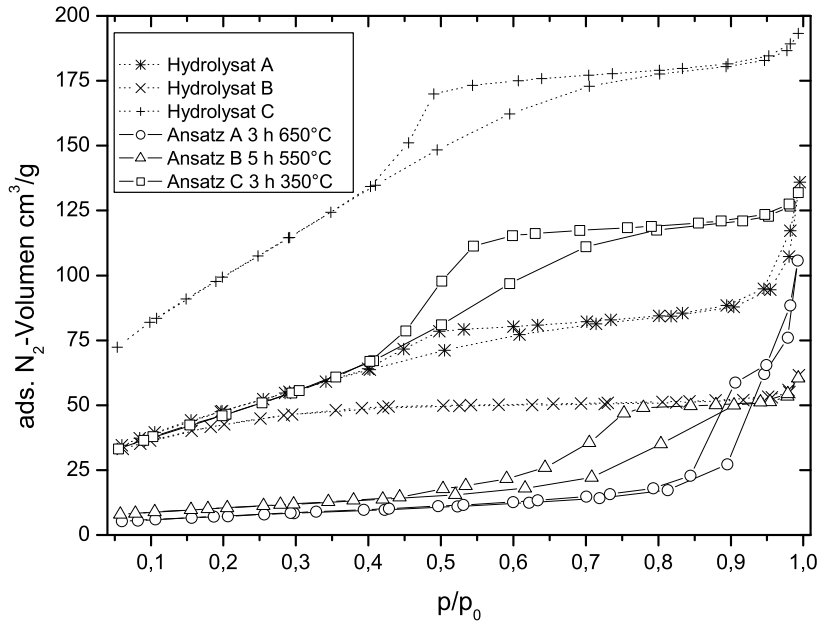
Abbildung 2.20a zeigt die Stickstoffsorptionsisothermen in Adsorption und Desorption der Zirkonylchloridhydrolysate A, B und C und der thermisch behandelten Syntheseendprodukte (vgl. Kapitel 2.2.1 auf Seite 17). Die nach der BET-Auswertung erhaltenen spezifischen Oberflächen (einschließlich des abschätzbaren Teilchendurchmessers unter Annahme einer Dichte von Zirkoniumdioxid von $5,8 \text{ g/cm}^3$), sowie die nach der t-Methode bestimmte Mikroporenoberfläche können Tabelle 2.14 entnommen werden. Die nicht thermisch behandelten Hydrolysate weisen sowohl Mesoporen, als auch nach Auswertung mit der t-Methode in sehr geringem Umfang Mikroporen (siehe Abbildung 2.21 und Tabelle 2.14) auf.

Die Sorptionsisothermen der Hydrolysate A und C (Synthese unter identischen Bedingungen mit Tetramethylammoniumchlorid (TMACl)) sowie deren Porengrößenverteilungen ähneln sich; es tritt in beiden Fällen eine Hysterese im Bereich des relativen Drucks zwischen 0,4 und 0,8 auf, jedoch zeigt das Hydrolysat C eine deutlich größere spezifische BET-Oberfläche. Versuch A ließ sich somit nicht gut reproduzieren. In beiden Synthesen waren die Einwaagen von Zirkonylchlorid, TMACl, sowie das Lösungsvolumen und das Volumen zugesetzten wässrigen Ammoniaks praktisch gleich (Abweichungen von wenigen Milligramm in der Einwaage bzw. Abweichungen im Lösevolumen von maximal +/- 2 ml). Ebenso waren die nach Ammoniak-Zugabe erreichten pH-Werte faktisch gleich. Die einzige registrierte Abweichung liegt in der Zugabe des NH_3 (25 %), die beim Hydrolysat C zügiger erfolgte. Ob dies der Grund für den beobachteten Unterschied hinsichtlich der Porosität der beiden Proben ist, bleibt ohne weitere Untersuchungen Spekulation. Das Hydrolysat B (Hydrolyse ohne TMACl-Zusatz) zeigt praktisch keine Mesoporosität. Ein Einfluss von TMACl auf die Aggregatstruktur scheint somit gegeben.

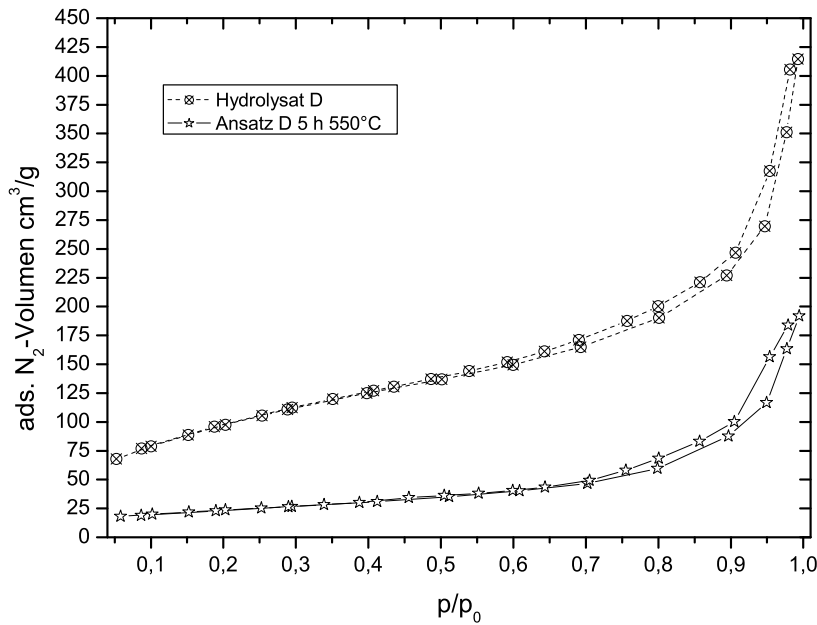
In Abbildung 2.20b sind Ad- und Desorptionsisothermen des Hydrolysats D (Synthese mit Laurylsulfat und Ultraschallbehandlung) und des kalzinierten Endprodukts D dargestellt. Beide Proben zeigen im Gegensatz zu den Hydrolysaten A und C nur eine schwache Hysterese.

Mit dem Einsatz verschiedener oberflächenaktiver Substanzen während der Hydrolyse von Zirkoniumdioxidprecursoren können also die Eigenschaften des entstehenden Oxids in einem weiten Rahmen variiert werden. Weitergehende Untersuchungen zu dieser Thema-

Abbildung 2.20: Stickstoffsorptionsisothermen der Zirkonylchloridhydrolysate (evakuiert bei 110 °C) und der zugehörigen thermisch behandelten Endprodukte (evakuiert bei 350 °C)



(a) Syntheseansätze A, C (Hydrolyse in Gegenwart von TMACl) bzw. B (ohne TMACl)



(b) Ansatz D (Hydrolyse in Gegenwart von Laurylsulfat)

Abbildung 2.21: Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode der Zirkonylchloridhydrolysate und der zugehörigen thermisch behandelten Endprodukte aus Desorptionsisothermen

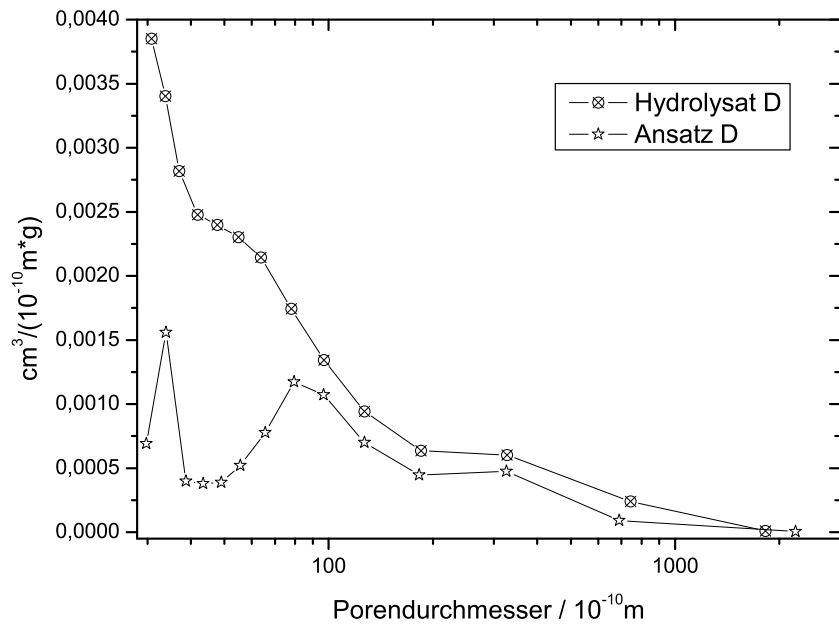
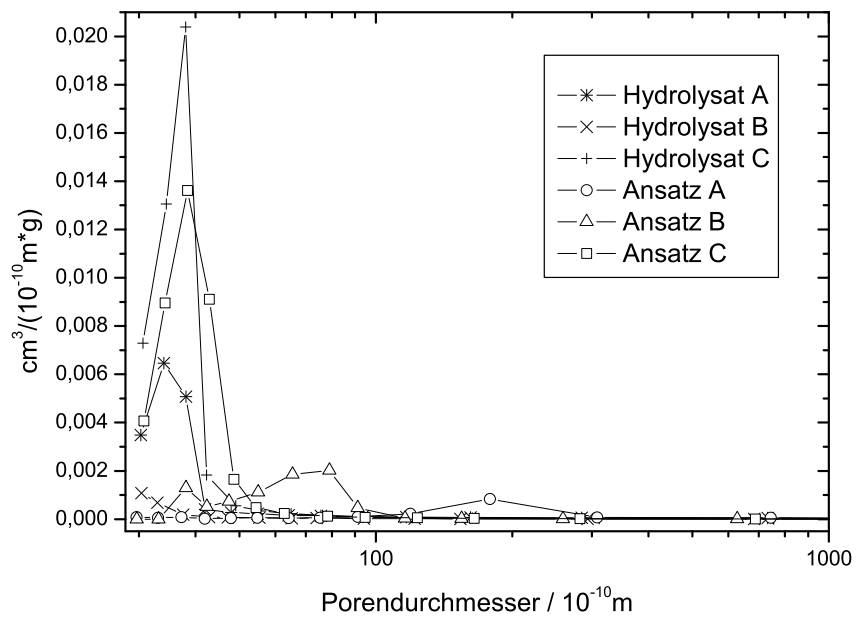


Tabelle 2.14: spezifische BET-Oberflächen S_{BET} synthetisierter bzw. kommerzieller Zirkoniumoxide/-oxidhydroxide (N_2 -Sorptions bei 77 K)

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	Mikroporenoberfläche (t-Methode) / m^2/g	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$
Hydrolysat A, 110°C	177,6	29,0	5,8
Hydrolysat B, 110°C	145,8	6,6	7,1
Hydrolysat C, 110°C	366,1	21,3	2,8
Hydrolysat C, bei 350°C evakuiert	261,0	16,7	4,0
Hydrolysat D, 110°C	358,2	135,8	2,9
A, 3 h 650°C	26,6	-	38,9
B, 5 h 550°C	37,3	11,4	27,7
C, 3 h 350°C	174,6	22,3	5,9
D, 5 h 550°C	84,2	-	12,3
ZrO ₂ (Alfa Aesar)	24,3	-	42,6
ZrO ₂ (Aldrich)	7,0	-	147,8

tik, sowie zu anderen Einflussfaktoren wurden nicht angestellt, da lediglich als Zielstellung die Synthese eines Zirkoniumdioxids kleiner Primärpartikelgröße verfolgt wurde.

Aus den unterschiedlichen thermischen Behandlungsprozeduren der Ansätze lässt sich erwartungsgemäß erkennen, dass bei den relativ hohen Temperaturen von 550 °C und 650 °C eine deutliche Erniedrigung der spezifischen BET-Oberfläche unter signifikanter Veränderung der Gestalt der Sorptionsisothermen und damit der Aggregatstruktur infolge von Kristallisations-/Sinterprozessen auftritt. Bei dem bei nur 350 °C behandelten Syntheseansatz C hingegen treten keine so gravierenden Veränderungen auf, es kommt zwar ebenso zur Bildung nanokristallinen Zirkoniumdioxids, wie dem Pulverdiffraktogramm (Abbildung 2.8 auf Seite 21) entnommen werden kann, jedoch bleibt die Aggregatgestalt –wie aus den ähnlichen Porengrößenverteilungen des Hydrolyrats C und des thermisch behandelten Endprodukts C (Abbildung 2.21) gefolgert werden kann– weitgehend erhalten.

Die Zirkoniumdioxide ZrO₂Alfa (Alfa Aesar) und ZrO₂Aldrich (Aldrich) sind unporös. Die entsprechenden spezifischen BET-Oberflächen dieser Oxide sind in Tabelle 2.14 aufgeführt.

2.5.4 Kieselsäuren

Neben Titandioxid- und Zirkoniumdioxidnanopartikeln wurde auch das Löseverhalten der hochdispersen Kieselsäure HDK T40 (Wacker Chemie AG) untersucht. Die spezifische BET-Oberfläche S_{BET} (N_2 -Sorptions bei 77 K) des Ausgangsmaterials beträgt 407,9 m^2/g ; eine mittlere Primärpartikelgröße d_{BET} (bei einer Dichte von 2,2 g/cm^3 für Siliziumdioxid) von 6,7 nm ist daraus ableitbar.

2.6 Bestimmung der Oberflächenladungsdichte von Titandioxiden

Die Oberflächenladungsdichte dispergierter Partikel bzw. die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Festkörper-Lösung üben einen entscheidenden Einfluss auf die Dispersionsstabilität [52–54] und die Löslichkeit bzw. Lösekinetik [55, 56]

von Feststoffen aus; weiterhin lassen sich bei Kenntnis der Oberflächenladung Rückschlüsse auf mögliche Adsorptionsvorgänge ziehen. Eine charakteristische Größe, die aus Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven abgeleitet werden kann, ist der Nullladungspunkt pzc , d.h. der pH-Wert, bei dem der betreffende Stoff keine Nettooberflächenladung zeigt. Der Nullladungspunkt von verschiedenen Titandioxidmodifikationen wurde in einer großen Anzahl von Arbeiten untersucht; ein Übersichtsartikel von Parks [57], sowie eine neuere Arbeit von Kosmulski [58] setzen sich mit den Resultaten kritisch auseinander. In einem weiteren Artikel von Kosmulski [59] findet man eine Zusammenstellung aktueller Ergebnisse zu Nullladungspunkten verschiedener Stoffe, so auch zu hier untersuchten industriellen Titandioxiden und zu gefällten Titanoxiden. Es wird festgestellt, dass in der Literatur Angaben zum Nullladungspunkt pzc im Bereich von pH 2 bis pH 8 zu finden sind; die meisten Quellen geben Werte zwischen pH 5 und pH 6 an. Kosmulski empfiehlt nach Auswertung von 138 Quellen einen Wert von pH 5,9 für den Nullladungspunkt pzc von Titandioxid unabhängig von der Bestimmungsmethode und der vorliegenden Kristallmodifikation. Tendenziell werden für Rutil gegenüber Anatas etwas niedrigere pH-Werte für den Nullladungspunkt berichtet, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass angesichts der Standardabweichung der jeweiligen gemittelten Datensätze von beinahe einer pH-Einheit keine Unterscheidung gerechtfertigt werden kann.

Die experimentelle Bestimmung des Nullladungspunkts verschiedener Titandioxide erfolgte durch Bestimmung des gemeinsamen Schnittpunkts mehrerer Kurven in der Oberflächenladungsdichte-pH-Darstellung; die Oberflächenladungsdichtekurven lassen sich durch Auswertung potentiometrischer Kolloidtitrationskurven in Elektrolytsystemen (im Folgenden ausschließlich NaCl-Lösungen) verschiedener Konzentration berechnen.

Messvorschrift: In einem festgelegten Volumen einer mit Argon gespülten NaCl-Elektrolytlösung wird eine bekannte Masse m_{Probe} des Feststoffs im temperierten Messgefäß unter Rühren dispergiert; durch potentiometrische Titration mit NaOH-Maßlösung (argongespült) wird das NaOH-Volumen bestimmt, das nötig ist um einen pH-Wert von 9,5 zu erreichen. Das zugegebene NaOH-Volumen wird notiert. Es erfolgt nun unter weiterer Ar-Spülung Titration dieser Dispersion mit HCl-Maßlösung der Konzentration $c(\text{HCl})$ bis zu einem pH-Wert kleiner 3,5. Man erhält eine Titrationskurve (Messkurve) dieser Dispersion. In einem zweiten Experiment wird das gleiche Volumen NaCl-Lösung wie im vorangegangenen in das Messgefäß überführt, jedoch unterbleibt die Feststoffzugabe. Das gleiche Volumen an NaOH, das im ersten Versuch zum Erreichen des Start-pH-Werts benötigt wurde, wird zudosiert. Erneut erfolgt Titration mit HCl bis pH kleiner 3,5. Die Messzelle wird ebenfalls wie im ersten Versuch durchgehend mit Argon gespült. Als Ergebnis der zweiten Titration erhält man eine für eine Säure-Base-Titration typische Titrationskurve (im Folgenden als Blindkurve bezeichnet). Die Differenz von Messkurve und Blindkurve ist durch Protolysereaktionen der Oberflächengruppen des Festkörpers bedingt.

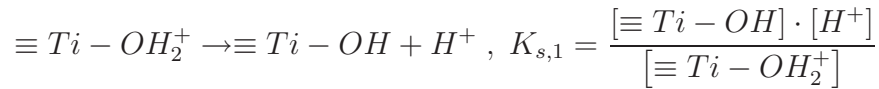
Die Oberflächenladungsdichte σ_0 in Abhängigkeit vom pH-Wert lässt sich aus Messkurve und Blindkurve bei Kenntnis der spezifischen BET-Oberfläche S_{BET} des Probenmaterials somit nach Gleichung 2.12 experimentell bestimmen. Zur Auswertung wurde ein vorhandenes, in der Arbeitsgruppe erstelltes Basic-Programm verwendet.

$$\sigma_0(\text{pH}) = \frac{\Delta v(\text{pH}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F_A}{S_{\text{BET}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (2.12)$$

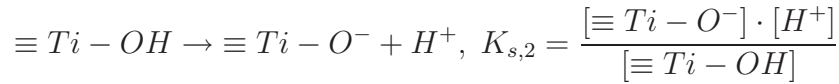
$\Delta v(\text{pH})$: Differenz von Messkurve und Blindkurve, F_A : Faraday-Konstante.

Ursächlich für die Oberflächenladungsdichte eines oxidischen Festkörpers sind die an seiner Oberfläche befindlichen Oberflächengruppen, die saure bzw. basische Funktionalität

zeigen können. Es ist allgemein bekannt, dass die Grenzfläche von Oxiden häufig hydroxylterminiert ist. Im Folgenden wird daher ausschließlich von für die Oberflächenladungsdichte ausschlaggebenden Oberflächenhydroxylgruppen ausgegangen; für Titandioxid sind folgende Reaktionen der Oberflächenhydroxyle möglich ($[]$: Oberflächenkonzentration):



bzw.



Für diese beiden Reaktionen lassen sich die vom dimensionslosen Oberflächenpotential Y_0 abhängigen Gleichgewichtskonstanten $K_{s,1}$ und $K_{s,2}$ formulieren. Zwischen intrinsischen Gleichgewichtskonstanten $K_{s,i}^0$ für die Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen und den scheinbaren Gleichgewichtskonstanten $K_{s,i}$ besteht der Zusammenhang $K_{s,i} = K_{s,i}^0 \cdot \exp(Y_0)$. Für die Abhängigkeit der Oberflächenladungsdichte σ_0 vom dimensionslosen Oberflächenpotential Y_0 gilt für die diffuse elektrische Doppelschicht für eine ebene Grenzfläche Gleichung 2.13 [55, 56].

$$\sigma_0 = \sqrt{8 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot R_g \cdot T \cdot I} \cdot \sinh\left(\frac{Y_0}{2}\right) \quad (2.13)$$

mit ϵ_0 : Permittivität des Vakuums, ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante, T: Temperatur, R_g : allgemeine Gaskonstante, I: Ionenstärke.

Barringer und Bowen [52] geben für die saure Reaktion der Oberflächenhydroxylgruppen eines gefällten, schwach kristallinen und nicht thermisch behandelten Titandioxids intrinsische pK_s -Werte von 2,0 bzw. 8,4 an, womit ein Nullladungspunkt $pzc = \frac{1}{2} \cdot (pK_{s,1}^0 + pK_{s,2}^0)$ von 5,2 folgt. In der gleichen Arbeit werden noch weitere aus anderen Quellen stammende pK -Werte genannt (siehe Tabelle 2.15).

In Abbildung 2.22 sind die über Titration bestimmten Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven für die Titandioxide DT51D, G5, P25 und ein durch Hydrolyse von TIPO in Reinstwasser hergestelltes amorphes Titanoxid gegenübergestellt. Vor Durchführung der Kolloidtitration mussten die Titandioxide P25 und DT51D mit einem Anionenaustauscherharz (Dowex 1X4) behandelt werden, um an der Oxidoberfläche adsorbierte Chloridionen bzw. Sulfationen zu entfernen (Beispiel für Oberflächenladungsdichtekurven von nicht mit Ionenaustauscher behandeltem DT51D siehe Anhang, Abbildung 10.2). Aus den graphischen Darstellungen in Abbildung 2.22 kann der Nullladungspunkt pzc ($\sigma_0=0$; $Y_0=0$) der jeweiligen Oxide bei Abwesenheit spezifisch adsorbierter Ionen über den (im Idealfall) gemeinsamen Schnittpunkt aller Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven bei verschiedener Hintergrundelektrolytkonzentration bestimmt werden. Der so erhaltene Nullladungspunkt der Titanoxide ist in Tabelle 2.15 angegeben. Das in Klammern angegebene pH-Intervall bezieht sich auf die Unsicherheit der pzc -Angabe (=pH-Bereich der Schnittpunkte), da im Experiment (vgl. P25 in Abbildung 2.22) nicht immer genau ein gemeinsamer Schnittpunkt der Kurven gefunden wird. Für die kristallinen Titandioxide werden Nullladungspunkte zwischen 5,8 und 6,4 gefunden; die Ergebnisse liegen also in dem Bereich, den ein Großteil von Autoren als Nullladungspunkt für Titandioxid berichten. Auffällig ist der gegenüber den kristallinen Titandioxiden erniedrigte Nullladungspunkt eines durch Hydrolyse von TIPO erhaltenen und lediglich bei 100 °C thermisch behandelten amorphen Titanoxids (siehe Abbildung 2.22 unten rechts); dieser pzc kommt den Angaben von Barringer und Bowen [52] für ein vergleichbares schwach kristallines Titandioxid nahe (siehe Tabelle 2.15).

Abbildung 2.22: Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven der Titandioxide DT51D, P25 und G5 und eines TIPO-Hydrolysats

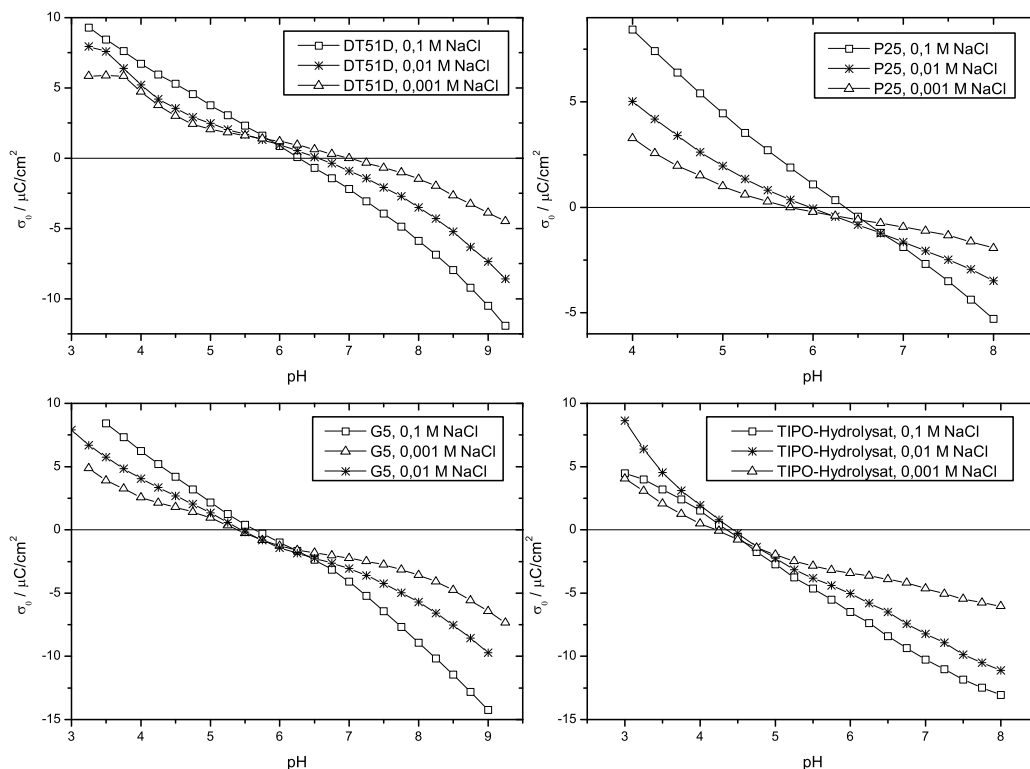


Tabelle 2.15: Nullladungspunkt pzc von Titanoxiden bestimmt über den Schnittpunkt dreier σ_0 -pH-Kurven bei verschiedener NaCl-Hintergrundelektrolytkonzentration und nach Barringer et al. extrapolierte intrinsische Säurekonstanten der Oberflächenhydroxylgruppen

	pzc	$pK_{s,1}^0$	$pK_{s,2}^0$
DT51D (Anatas)	5,8 (+/- 0,1)	2,5	9,2
G5 (Anatas)	6,1 (+/- 0,3)	2,6	9,4
P25 (Anatas, Rutil)	6,5 (+/- 0,3)	3,2	10,1
TIPO-Hydrolysat	4,7 (+/- 0,1)	1,9	7,7
Literaturwerte [52]	pzc (aus pK-Werten)	$pK_{s,1}^0$	$pK_{s,2}^0$
Rutil	5,9	2,7	9,1
Anatas	5,95	3,2	8,7
Titandioxid (röntgenamorph)	5,2	2,0	8,4

Die intrinsischen Säurekonstanten der Oberflächenhydroxylgruppen können durch eine Extrapolationsprozedur [52] aus den bei verschiedenen Hintergrundelektrolytkonzentrationen gemessenen Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven abgeschätzt werden (siehe Tabelle 2.15). Es wurde hierbei eine Oberflächengruppendichte von $13/\text{nm}^2$ für Titandioxid (Literaturwert nach [52]) angenommen. Die erhaltenen intrinsischen Säurekonstanten für die Anatase G5 und DT51D sind als gleich zu bezeichnen; die intrinsischen pK_s -Werte für P25 (Anatas-Rutil-Mischung) liegen etwas höher. Größenordnungsmäßig werden intrinsische pK_s -Werte der Oberflächenhydroxylgruppen ähnlich den Literaturangaben gefunden. Auch die von Barringer et al. gemachte Beobachtung, dass die Oberflächenhydroxylgruppen amorpher Titanoxide gegenüber kristallinem Titandioxid acider reagieren, kann am Beispiel der Probe TIPO-Hydrolysat nachvollzogen werden (vgl. Tabelle 2.15).

2.7 Aggregatgröße der eingesetzten Titandioxid-Partikel in wässriger Dispersion bestimmt über dynamische Lichtstreuung

Die in den Löseversuchen eingesetzten Nanopartikel wurden mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Mittels dynamischer Lichtstreuung sind unmittelbar Informationen hinsichtlich der Aggregatbildungstendenz bzw. Aggregatgröße der im wässrigen Löse-/Dispersionsmedium befindlichen Partikel verfügbar. Das Messprinzip beruht auf der Auswertung der modenselektiven Streuintensität einer Partikeldispersion in Abhängigkeit von der Zeit. Zeitliche Fluktuationen der Intensität der gestreuten Strahlung sind durch die thermische Bewegung der Partikel in der Dispersion bedingt; es lässt sich eine Korrelationsfunktion dieser zeitabhängigen Intensität der gestreuten Strahlung bestimmen, aus der man die Diffusionsgeschwindigkeit bzw. einen Diffusionskoeffizienten Partikel-Lösung D_{PL} bestimmen kann. Die Autokorrelationsfunktion $G(t)$ für Partikel einer einheitlichen Größe kann als Exponentialfunktion $G(t) = C_o \cdot \exp(-\Gamma \cdot t)$ bzw. bei einer breiteren Verteilung als $G(t) = C_o \cdot \exp(-\Gamma \cdot t + \mu_2(\Gamma \cdot t)^2 - \mu_3(\Gamma \cdot t)^3)$ dargestellt werden. C_o ist eine optische Konstante, Γ die Fluktuationszeit, t die Zeit; μ_i sind Parameter, die Breite und Schiefe der Verteilung charakterisieren. Aus der logarithmierten Form der Funktion $G(t)$ lässt sich durch lineares Fitten die Fluktuationszeit Γ ermitteln [60]. Zur weiteren Auswertung müssen als Stoffparameter Viskosität η der Lösung und Brechungsindex n der flüssigen Phase bekannt sein. Zwischen der Fluktuationszeit Γ und dem Diffusionskoeffizienten D_{PL} besteht folgender Zusammenhang (Gleichung 2.14):

$$D_{\text{PL}} = \frac{\Gamma}{\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)}{\lambda}\right)^2} \quad (2.14)$$

mit Θ : Streuwinkel und λ Wellenlänge des Laserlichts.

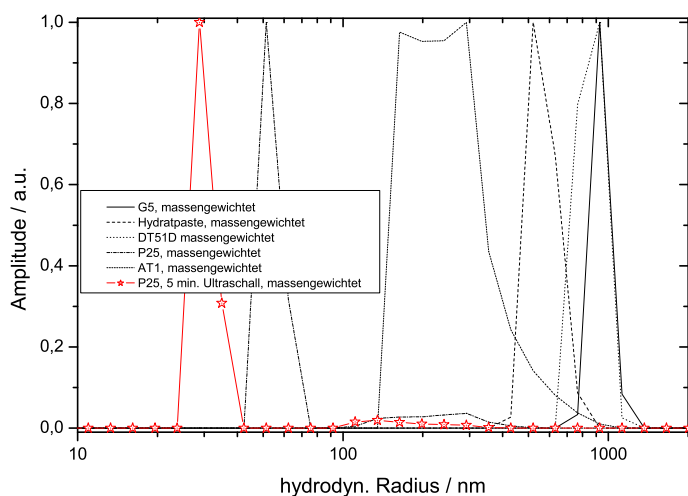
Zwischen dem mittleren hydrodynamischen Radius R_{hdyn} der Partikel bzw. von Partikelaggregaten in einem Dispersionsmedium der Temperatur T und dem aus der Autokorrelationsfunktion $G(t)$ ableitbaren Diffusionskoeffizienten Partikel-Lösung D_{PL} besteht folgender einfacher Zusammenhang (Stokes-Einstein-Beziehung, Gleichung 2.15):

$$6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_{\text{hdyn}} \cdot D_{\text{PL}} = k_B \cdot T \quad (2.15)$$

k_B : Boltzmann-Konstante.

Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung nach dem Prinzip der nichtinvasiven Rückstreuung (Detektion des rückgestreuten Lichts in einem Winkel von 173° relativ zur

Abbildung 2.23: massengewichtete Aggregatgrößenverteilung von in Reinstwasser dispergierten Titanoxiden bestimmt über dynamische Lichtstreuung (ca. 100 mg/l, unfiltriert)



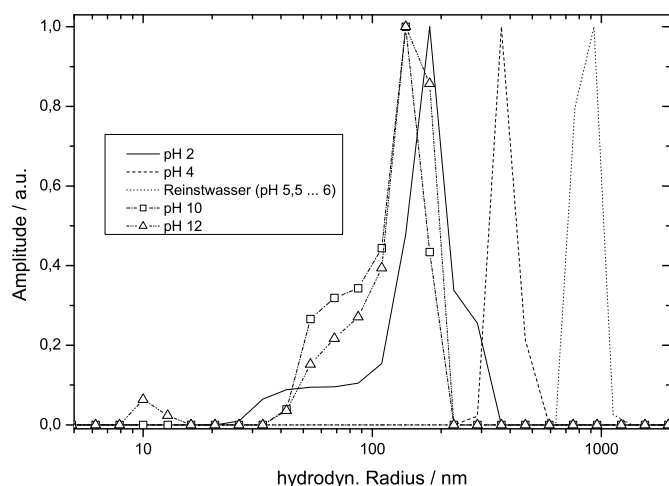
Einstrahlrichtung) wurden mit dem Gerät ALV/NIBS HPPS (ALV GmbH) und dem an das Spektrometer gekoppelten Korrelator ALV 5000/EPP (ALV GmbH) durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient ein He-Ne-Laser (632,8 nm); die Detektion der gestreuten Photonen erfolgt modenselektiv über einen an eine Faseroptik gekoppelten Einzelphotonendetektor. Die Temperierung des Probevolumens (Küvette) erfolgt mit einem Peltierelement. Die Auswertung wurde mit der auch zur Steuerung des Geräts verwendeten Software HPPS 5.1 bzw. ALV 5000/E durchgeführt. Hier ist neben der einfachen Bestimmung eines mittleren hydrodynamischen Radius durch in der Software implementierte Algorithmen unter Anwendung der Rayleigh-Theorie auch die Berechnung von Teilchengrößenverteilungen möglich.

Die zu messenden Dispersionen wurden –wo angebracht– vor der Messung filtriert; einige Proben wurden in einem Ultraschallbad behandelt.

In Abbildung 2.23 sind die mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmten massengewichteten Teilchengrößenverteilungen einiger Titanoxide dargestellt, die in Reinstwasser (pH 5,5...6,0) unter Rühren dispergiert wurden. Die Massenkonzentration an Titandioxid betrug etwa 100 mg/l. Es wird deutlich, dass unter diesen Bedingungen (bei einem pH-Wert in der Nähe des Nullladungspunkts von Titandioxid [58]) die Oxide –sowohl die nach der Abschätzung über die BET-Oberfläche aus Primärpartikeln weniger Nanometer, als auch die aus über 100 nm großen Primärpartikeln bestehenden– in größeren aus Zusammenlagerung von Primärpartikeln gebildeten multimodal verteilten Aggregaten von Radien zwischen 200 nm und 1000 nm vorliegen; einzig P25 zeigt von den hier untersuchten Titandioxiden auch kleinere Aggregate von etwa 50 nm Radius. Durch eine Behandlung der Dispersionen im Ultraschallbad kann bei allen Titanoxiden eine Verkleinerung der Aggregate erzielt werden, was in Abbildung 2.23 beispielhaft für P25 dargestellt ist; es können so Aggregate von etwa 30 nm Radius erhalten werden. In wässriger Dispersion liegen die Titandioxid-Nanopartikel somit als aus mehreren Primärpartikeln bestehende Agglomerate vor. In Löseversuchen von niedrigem pH-Wert war die Größe der Agglomerate nach einigen Tagen Lösezeit gegenüber den in Reinstwasser vorliegenden erniedrigt.

Für das Titandioxid DT51D wurde weiterhin die Abhängigkeit der Aggregatgröße vom pH-Wert des Dispersionsmediums untersucht. Der pH-Wert der Dispersionen wurde mit HCl bzw. NaOH verändert. Die Dispersionen wurden jeweils unmittelbar vor den Mes-

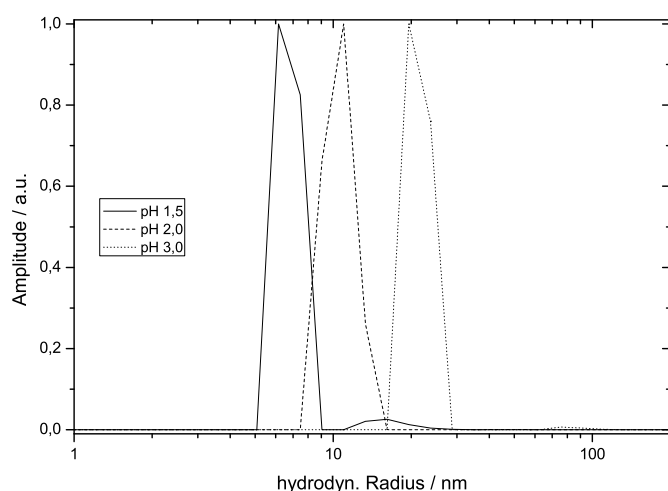
Abbildung 2.24: massengewichtete Aggregatgrößenverteilung des Titandioxids DT51D bei verschiedenen pH-Werten des Dispersionsmediums (Massekonzentration ca. 100 mg/l, frisch hergestellte Dispersionen, filtriert 5 μm)



sungen hergestellt. Systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aggregatgröße vom Alter der Dispersion wurden nicht angestellt, jedoch fiel auf, dass in gealterten Dispersionen das Maximum der Aggregatgrößenverteilung hin zu kleineren Agglomeraten verschoben ist und vermehrt auch Teilchen mit Radien kleiner 50 nm in sauren Dispersionen von P25 und DT51D detektiert werden konnten. Derartige Reaggregationsprozesse mit Verkleinerung der Aggregate nach längerem Kontakt des zu dispergierenden Titandioxids mit dem wässrigen Dispersionsmittel wurden auch von Klein et al. [8] beobachtet. Die in Abbildung 2.24 gezeigten Teilchengrößenverteilungen, sowie das Vorliegen äußerst stabiler Dispersionen bei pH 2 und pH 12 verdeutlichen die bekannte Abhängigkeit der Stabilität von Dispersionskolloiden von der Oberflächenladung des zu dispergierenden Stoffs: in der Nähe des Nullladungspunkts des betreffenden Oxids ist die Dispersionsstabilität minimal (vgl. Dispersion in Reinstwasser); Primärpartikel bzw. kleinere Aggregate lagern sich nun infolge der geringen stabilisierenden Oberflächenladung zu großen Agglomeraten zusammen. Der mittlere hydrodynamische Radius der Aggregate ist im untersuchten Bereich minimal bei pH-Werten von 2, 10 bzw. 12; die in Mittel größten Agglomerate wurden bei Dispersionen in Reinstwasser von etwa pH 5,5...6 gefunden.

Ein ähnliches Verhalten der Agglomeratgröße in Abhängigkeit vom pH-Wert der flüssigen Phase ist auch bei der Synthese von Titanoxid-/Titanoxidhydrat-Partikeln durch Hydrolyse von Titanisopropoxid (TIPO) beobachtet worden. Die in Abbildung 2.25 veranschaulichten Agglomeratgrößenverteilungen der Synthesansätze (vgl. Kapitel 2.1.1.3 auf Seite 10) wurden etwa einen Tag nach Zugabe von TIPO zu 0,1 molaren NaCl-Lösungen unterschiedlichen Hydrolyse-pH-Werts bestimmt. Die mittlere Agglomeratgröße wächst mit zunehmendem Hydrolyse-pH. Nur bei den Hydrolyse-pH-Werten 1,5/2/3 wurden unter den experimentellen Bedingungen stabile Dispersionen erhalten; bei höheren pH-Werten lag der Feststoff flockenförmig vor.

Abbildung 2.25: massengewichtete Aggregatgrößenverteilung von TIPO-Hydrolysat-Dispersionen (in 0,1 n NaCl) unterschiedlichen pH-Werts etwa einen Tag nach der Hydrolyse (unfiltriert)



2.8 Gegenüberstellung der Ergebnisse zur Abschätzung der Primärteilchengröße nach verschiedenen Methoden

In diesem Abschnitt seien die Resultate zur Abschätzung der Teilchengröße nach unterschiedlichen Verfahren kurz gegenübergestellt und bewertet. Wie gezeigt wurde, können über verschiedene Messverfahren die Teilchengrößen von Nanopartikeln indirekt abgeschätzt werden. Die diskutierte teilchengrößenabhängige Bandlückenenergie von Anataskanokristallen konnte zwar qualitativ beobachtet werden, jedoch war eine quantitative Beschreibung der Teilchengrößenabhängigkeit mit einfachen vorgeschlagenen Modellen nicht erfolgreich.

Gute Möglichkeiten zur Abschätzung der mittleren minimalen räumlichen Ausdehnung nanokristalliner Teilchen bietet die Röntgendiffraktometrie. Die durch Simulation der Diffraktogramme und Auswertung der Halbwertsbreiten von Reflexen in den Diffraktogrammen bestimmten Kristallitgrößen unterschiedlicher Phasen sind in sich konsistent. Die Größenordnung der aus der spezifischen BET-Oberfläche bestimmten mittleren Teilchendurchmessern wird gefunden, wobei jedoch bei den kleinteiligen Titandioxiden G5 und Hombikat UV 100 deutliche Abweichungen der nach beiden Methoden abgeschätzten Partikelgrößen bestehen; ansonsten sind die mittleren über die BET-Oberfläche bestimmten Teilchendurchmesser wie erwartet größer oder in etwa gleich dem mittleren Kristallitdurchmesser.

Mittels Ramanspektroskopie konnte qualitativ die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von Banden im Spektrum von Titandioxiden beobachtet werden. Für eine quantitative Modellierung teilchengrößenabhängiger Effekte wäre zunächst die Registrierung von Ramanspektren höherer spektraler Auflösung nötig, um Aussagen zur genauen Bandenlage zu gewinnen; weiterhin müsste die Dispersionsfunktion des zu untersuchenden Feststoffs bekannt sein.

Über Sorptionsmessungen ist in guter Näherung aus der spezifischen BET-Oberfläche eine mittlere Teilchengröße unmittelbar abschätzbar. Auch diese Methode beruht wie die

Tabelle 2.16: Gegenüberstellung der mittleren Teilchendurchmesser d_{BET} und der über XRD bestimmten mittleren Kristallitdurchmesser verschiedener Titanoxide und Zirkonoxide

	d_{BET} / nm	mittlerer Kristallitdurchmesser / nm
AT1	146,2	56,2
RL11A	162,8	68,0 (Rutil); 63,0 (Anatas)
P25 (Charge 1753)	28,1	24,4 (Anatas); 29,7 (Rutil)
DT51D	17,8	23,9
G5	4,7	9,7
Hydratpaste	5,2	11,3 (Anatas); 4,7 (amorph)
Hombikat UV 100	5,9	15,7
Hydrolysat A, 110°C	5,8	< 2
Hydrolysat B, 110°C	7,1	< 2
Hydrolysat C, 110°C	2,8	< 2 (amorph); 8,3 (tetragonal)
Hydrolysat D, 110°C	2,9	< 2
A, 3 h 650°C	38,9	19,1 (monoklin); 24,1 (tetragonal)
B, 5 h 550°C	27,7	18,1 (monoklin); 16,4 (tetragonal)
C, 3 h 350°C	5,9	6,6 (monoklin); 9,0 (tetragonal)
D, 5 h 550°C	12,3	6,6 (monoklin); 14,0 (tetragonal)
ZrO2 (Alfa Aesar)	42,6	28,6
ZrO2 (Aldrich)	147,8	60,2

vorgenannten auf verschiedenen Annahmen, sowie einer sehr groben Vereinfachung der Teilchenstruktur als Kugeln gleicher Größe. Dennoch bietet diese einfache Prozedur zur Abschätzung der Teilchengröße gegenüber den vorgenannten Verfahren den Vorteil, dass außer der groben Modellnäherung keine weiteren Annahmen gemacht werden müssen und alle benötigten Stoffparameter entweder bekannt sind oder ziemlich einfach und relativ genau bestimmt werden können. Auch können die Teilchengrößen amorpher Substanzen –im Gegensatz zu den anderen beschriebenen Methoden– unproblematisch abgeschätzt werden. Die aus der BET-Auswertung erhaltenen spezifischen Oberflächen wurden daher im Folgenden zur Berechnung von Primärteilchengrößen verwendet; diese so bestimmten Teilchengrößen wurden auch in den Modellierungen verwendet.

2.9 Änderungen der Nanopartikel bezüglich Primärteilchengröße und Phasenzusammensetzung bei thermischer Behandlung

Wie im Abschnitt 2.1 ausgeführt, kann Titandioxid in verschiedenen kristallinen Modifikationen vorkommen. Von den bekannten Kristallmodifikationen des Titandioxids finden bis jetzt in der Technik –insbesondere aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften– nur Anatas und Rutil Anwendung. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Phasenstabilität dieser Oxide in vielen Arbeiten untersucht worden ist. Bemerkenswert ist jedoch, dass hinsichtlich der Fragestellung, ob nun Anatas oder Rutil die bei Standardbedingungen thermodynamisch stabile Phase darstelle, auch in aktueller Literatur noch widersprüchliche Angaben zu finden sind. Die Diskrepanzen sind in erster Linie auf die geringen Unterschiede in der freien Standardbildungsenthalpie der beiden Kristallmodifikationen und die damit bezüglich der experimentellen Bestimmungsgenauigkeit dieser Größe ein-

hergehende unsichere Zuordnung der stabileren Phase zurückzuführen. Allgemein ist Rutil als die thermodynamisch stabilere der beiden Titandioxidmodifikationen bekannt; so wird als freie Standardbildungsenthalpie für Rutil $-889,5 \text{ kJ/mol}$, für Anatas $-884,5 \text{ kJ/mol}$ angegeben [61].

Es wurden hinsichtlich des Phasenübergangs Anatas-Rutil Abhängigkeiten der Phasenübergangstemperatur von der Kristallitgröße nachgewiesen; der Phasenübergang Anatas-Rutil erfolgt bei kleinen Anatasteilchen demnach bei gegenüber dem der Anatas-Bulkphase niedrigeren Temperaturen. Weiterhin wird über eine teilchengrößenabhängige Umkehr des Verhältnisses der Phasenstabilität von Anatas zu Rutil berichtet [62, 63] und mit unterschiedlichen Beiträgen der freien Oberflächenenthalpie erklärt. Auch Einflüsse der Vorbehandlung der Oxide und der Einfluss von Verunreinigungen auf die Phasenübergangstemperatur werden diskutiert [64].

Vor diesem Hintergrund ist die Veränderung der Teilchengröße und der Phasenzusammensetzung bei thermischer Beanspruchung der Anatas-Nanopartikel DT51D und G5, sowie der Anatas-Rutil-Mischung P25 untersucht worden. Dazu wurde das mindestens einen Tag bei 110 °C in einem Zirkonoxidkeramiktiegel vorgetrocknete Titandioxid in einen auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Muffelofen überführt und dort eine Stunde belassen. Dann wurde der Keramiktiegel mit dem Oxid bei Temperaturen bis 600 °C sofort zum Abkühlen aus dem Ofen entfernt; bei höheren Temperaturen wurde nach der gewünschten Behandlungszeit der Muffelofen abgeschaltet und geöffnet und der Tiegel, wenn keine Rotglut mehr zu beobachten war, aus dem Ofen zum weiteren Abkühlen entfernt.

Aus Abbildung 2.26 ist ersichtlich, dass bei einer thermischen Behandlung von einer Stunde bei einer Temperatur größer 700 °C bereits der größere Massenanteil des Oxids P25 in der Rutilphase vorliegt (die eingezeichneten Linien geben keinen physikalischen Zusammenhang wieder, sie dienen ausschließlich der Veranschaulichung; ebenso in Abbildung 2.28). Die Phasenumwandlung setzt bei diesem Oxid zwischen 600 und 700 °C bei einstündiger Behandlung ein. Die in der Abbildung wiedergegebene Phasenzusammensetzung ist aus XRD-Resultaten abgeleitet. Die Röntgendiffraktogramme der ursprünglich reinen Anataspartikel DT51D und G5 zeigen hingegen bei dieser Temperatur –obwohl kleinere Primärpartikel vorliegen– keine Hinweise auf die Rutilphase. Die in P25 ursprünglich vorliegenden 12 bis 14 m-% Rutilpartikel wirken somit offenbar als Kristallisationskeime, die die weitere Bildung der Rutilphase aus Anataspartikeln unterstützen. Dieses Ergebnis unterstützt im Kontext mit den Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur (siehe Abbildung 2.28; der mittlere Kristallitdurchmesser wurde dabei als massengewichtetes Mittel der Kristallitdurchmesser der vorliegenden Anatas- und Rutilkristallite definiert) in der Literatur beschriebene Beobachtungen und Interpretationen [63], wonach sich Rutilpartikel in Anatas-Rutil-Mischungen bei thermischer Behandlung unter Anlagerung kleinerer, sich in die Rutilphase umwandelnder Anataspartikel vergrößern. Abbildung 2.27 zeigt eine Gegenüberstellung der Bestimmung der Phasenzusammensetzung thermisch behandelten Titandioxids P25 über Röntgendiffraktometrie und Raman-spektroskopie. Beide Methoden liefern für die thermisch behandelten P25-Proben nahezu identische Phasenzusammensetzungen; lediglich bei der bei 700 °C behandelten Probe ergibt sich eine größere Abweichung.

Bei Vorliegen phasenreiner Anatasausgangsmaterialien kann die mittlere Teilchengröße durch kurze (einstündige) thermische Behandlung bei moderaten Temperaturen (kleiner 800 °C) unter Erhalt der Anatasmodifikation verändert werden. Auch hier ist ein Teilchenwachstum durch Anlagerung kleinerer an größere Anataspartikel und Sintern der Partikel wahrscheinlich. Dies kann für die Gewinnung phasenreiner Anatas-Titandioxide unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße zur Untersuchung in Löseversuchen (siehe Kapitel 6.2) ausgenutzt werden. Bei den ursprünglich phasenreinen Anatasen DT51D und

Abbildung 2.26: Phasenzusammensetzung technischer Titandioxide nach einstündiger thermischer Behandlung bestimmt mit XRD

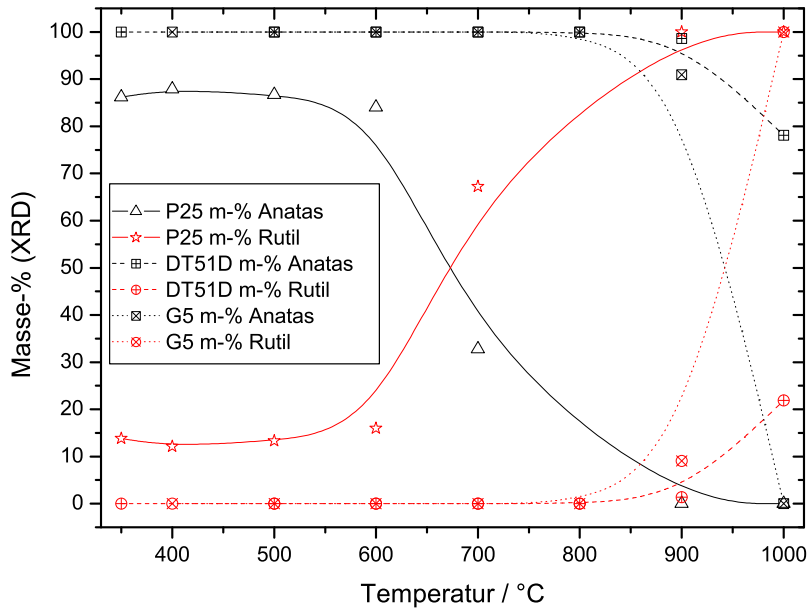


Abbildung 2.27: Phasenzusammensetzung von P25 nach einstündiger thermischer Behandlung bestimmt über XRD bzw. aus Ramanspektren (Vergleich)

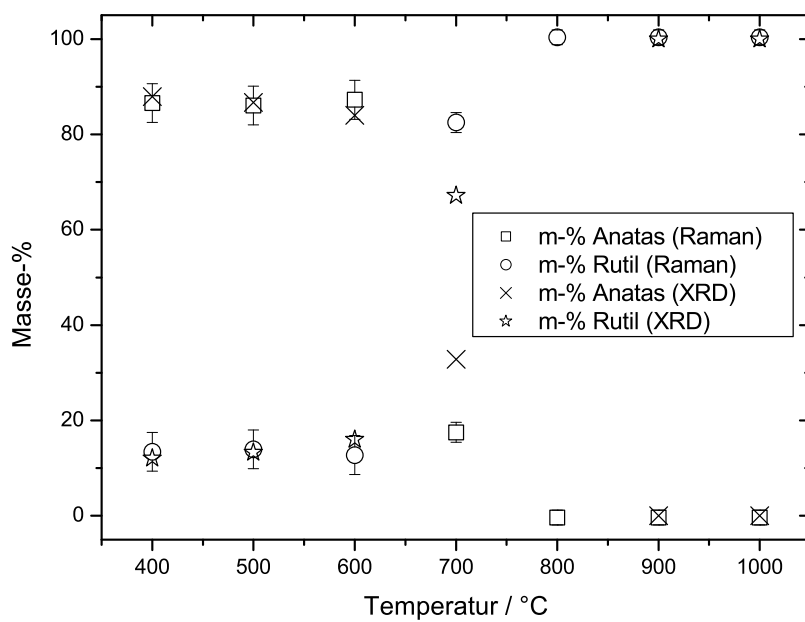
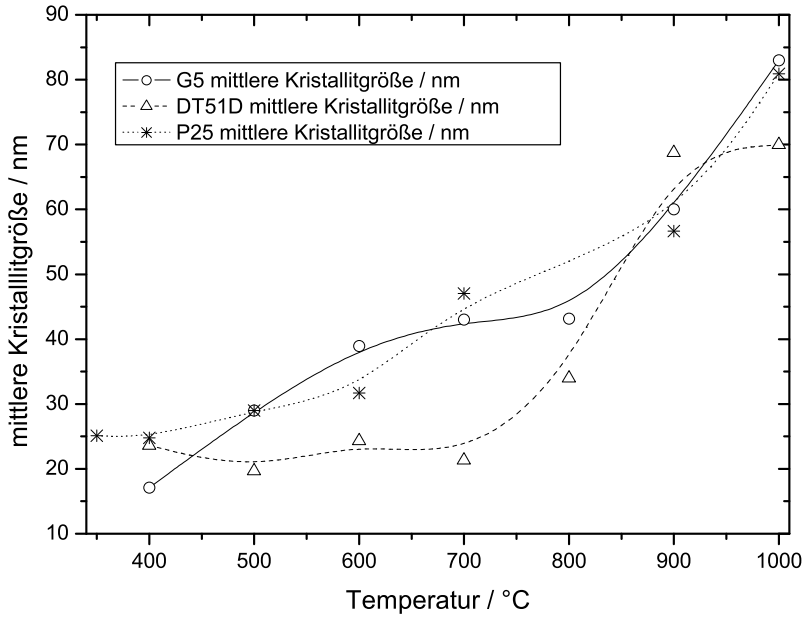
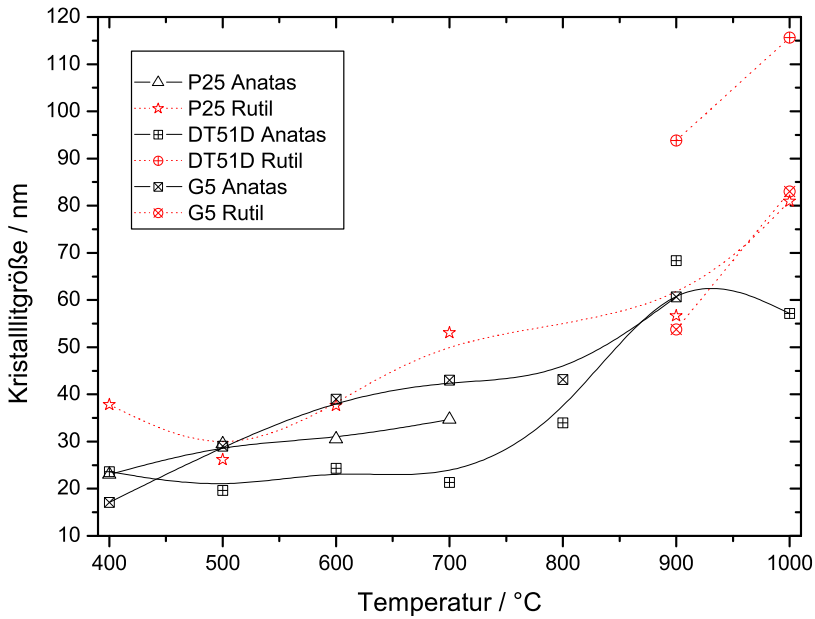


Abbildung 2.28: Kristallitdurchmesser (XRD) von Titandioxiden nach einstündiger thermischer Behandlung in Abhängigkeit der Temperatur

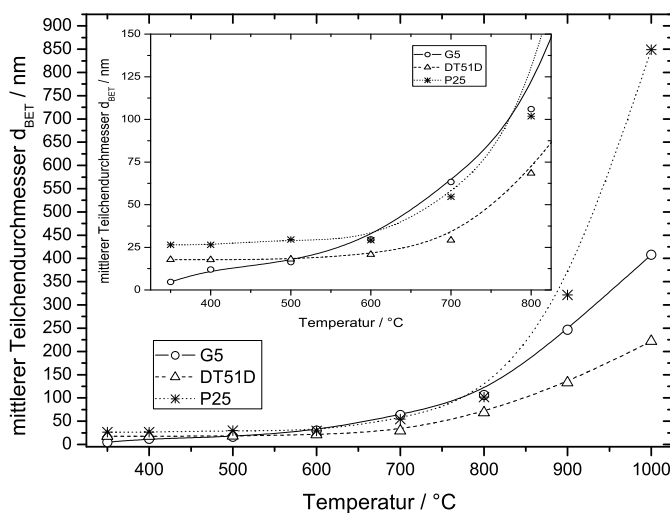


(a) mittlerer Kristallitdurchmesser in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur



(b) Kristallitdurchmesser der auftretenden Titandioxidmodifikationen in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur

Abbildung 2.29: Änderung des mittleren aus der spezifischen BET-Oberfläche abgeschätzten Teilchendurchmessers d_{BET} nach einstündiger thermischer Behandlung verschiedener Titandioxide



G5 war unter den experimentellen Bedingungen erst ab einer Temperatur von 900 °C die Rutilphase nachweisbar.

Ein der Änderung des mittleren Kristallitdurchmessers der Titandioxide in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur analoges Verhalten bis etwa 700 °C zeigt der aus der spezifischen BET-Oberfläche abschätzbare Teilchendurchmesser d_{BET} , wie Abbildung 2.29 entnommen werden kann (die zugrundeliegenden bestimmten spezifischen BET-Oberflächen sind in den Tabellen 10.1 bis 10.3 im Anhang zusammengestellt). Bei einstündiger thermischer Behandlung ab 800 °C tritt eine rapide Erniedrigung der spezifischen Oberfläche –und damit Vergrößerung des mittleren Teilchendurchmessers d_{BET} –, die wohl durch Sinterprozesse bedingt ist, auf. Die Kristallitgröße wächst ebenfalls –jedoch deutlich geringer als d_{BET} – an.

Bis zum erstmaligen Auftreten der Rutilmodifikation im ursprünglichen Anatas-Titandioxid DT51D erfolgt nur geringes Teilchenwachstum durch Zusammenlagerung von Anatasprimärpartikeln innerhalb der Aggregate; ab der Temperatur des Auftretens der Rutilphase wird der Wachstumsmechanismus wohl zum Großteil vom Wachsen von Rutilkristallen unter Anlagerung und Phasenumwandlung kleinerer Anataskristallite, sowie den bei höherer Temperatur schnelleren Diffusionsvorgängen bestimmt (siehe Abbildung 2.28b). G5 verhält sich ähnlich, wobei sich aber die (sehr kleinen) Anataskristallite zunächst bei Behandlungstemperaturen bis 600 °C vergrößern; die Kristallitgrößen der bei 700 °C und 800 °C behandelten Proben (unter vollständigem Erhalt der Anatasmodifikation) sind dann mit der Kristallitgröße der bei 600 °C behandelten Probe vergleichbar. Ein weiteres Anwachsen der Kristallitgröße erfolgt in Analogie zum Verhalten von DT51D mit Auftreten der Rutilmodifikation.

Bei der Anatas-Rutil-Mischung P25 tritt bereits bei einer einstündigen Behandlung ab 700 °C eine deutliche Vergrößerung der mittleren Kristallitgröße auf, die wiederum durch das deutliche Anwachsen von Rutilkristalliten hervorgerufen wird.

Kapitel 3

Quantitative Bestimmung geringer Titan- und Zirkoniumgehalte in wässrigen Lösungen

Zur Bestimmung des Titan- bzw. Zirkoniumgehalts der während des Löseprozesses aus den Versuchsansätzen entnommenen und filtrierten Lösungen wurden voltammetrische Methoden und ICP-MS (bei Titan) angewandt. Die vorliegenden Konzentrationen der beiden Metallionen in den jeweiligen Probelösungen liegen –je nach pH-Wert– im Größenordnungsbereich von etwa 10^{-9} mol/l bis $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l, also im Spurenbereich. Die in Lösung anzutreffenden Titan- bzw. Zirkoniumgehalte sind somit nur mit sehr empfindlichen Analysemethoden quantifizierbar.

3.1 Voltammetrische und polarographische Verfahren

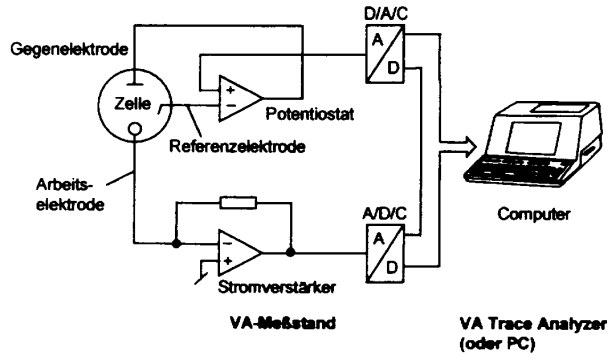
3.1.1 Grundlagen

Das elektrochemische Analysenverfahren der Polarographie, der Voltammetrie unter Verwendung einer Quecksilberelektrode, ist charakterisiert durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven, deren Verlauf durch die an der Quecksilberelektrode ablaufenden Polarisationserscheinungen bestimmt wird. Nach der Art des angewandten Spannungssignals werden die verschiedenen polarographischen Verfahren unterschieden. Als wesentliche und grundlegende polarographische Techniken seien die Gleichstrompolarographie (DC-Polarographie) bei Verwendung einer sich zeitlich linear ändernden Gleichspannung als Polarisationsspannung, die differentielle Pulspolarographie (DPP), welche durch eine sich zeitlich linear ändernde Gleichspannung überlagert mit Spannungspulsen definierter Pulshöhe als Spannungssignal charakterisiert ist, und die AC-Polarographie (Verwendung von Wechselspannung) genannt.

Die adsorptive Stripping-Voltammetrie (AdSV) ist ein Spezialfall der Polarographie. Es wird an der stationären Hg-Elektrode, sowie mit Voranreicherung des Analyten gearbeitet.

Die Messungen wurden mit dem VA Computrace 757 (Metrohm AG), einem über einen PC ansteuerbaren Polarographiestand, durchgeführt. Das Prinzipschaltbild eines Polarographen ist in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite (nach Henze [65]) dargestellt. Es wird in einer 3-Elektroden-Anordnung, bestehend aus Quecksilberelektrode/Arbeitselektrode, Referenzelektrode (Ag/AgCl-System) und Hilfelektrode/Gegenelektrode (Pt-Stab) mit Spannungsführung durch einen Potentiostaten gearbeitet. Die Spannungs- und die Strommessung sind in dieser Anordnung ohne gegenseitige Beeinflussung realisierbar. Das zwischen Referenzsystem und Quecksilberelektrode herrschende Potential wird hochohmig

Abbildung 3.1: Prinzipschaltbild eines Polarographen (nach Henze)



und somit praktisch stromlos bestimmt. Der bei Potentialänderung resultierende elektrische Strom wird zwischen Quecksilberelektrode und Hilfelektrode gemessen.

Im einfachen Fall der DC-Polarographie wird zwischen Quecksilberelektrode und Hilfelektrode eine vom einem Anfangspotential ausgehend zeitlich linear anwachsende bzw. abfallende Gleichspannung angelegt und zeitgleich der resultierende Strom zwischen Quecksilberelektrode und Hilfelektrode registriert.

Das Messsignal der Gleichstrompolarographie, das die quantitative Bestimmung elektrochemisch aktiver, d.h. reduzierbarer bzw. oxidierbarer Substanzen –in der Literatur im Zusammenhang mit Polarographie oft auch als Depolarisatoren bezeichnet– erlaubt, ist der konzentrationsproportionale Diffusionsgrenzstrom $I_{d, \text{grenz}}$, der bei einem für den jeweiligen Depolarisator charakteristischen Potential, dem Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}$, auftritt.

Auf die Theorie der verschiedenen polarographischen Techniken soll hier nicht näher eingegangen werden; es sei auf die polarographische Literatur verwiesen (siehe z.B. [65–67]).

Als Lösung für den Diffusionsgrenzstrom $I_{d, \text{grenz}}$ der DC-Polarographie erhält man

$$I_{d, \text{grenz}} = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{c_{\text{bulk}}}{\delta} \quad (3.1)$$

mit z : Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F : Faraday-Konstante, A : Elektrodenoberfläche, D : Diffusionskoeffizient, c_{bulk} : Depolarisatorkonzentration in der Lösung, δ : Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht.

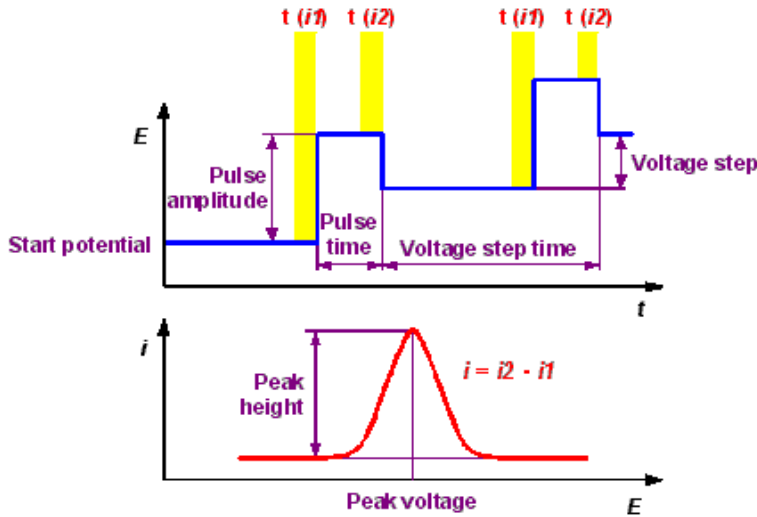
Der Diffusionsgrenzstrom ist somit bei konstanter Elektrodenoberfläche A und zeitlich konstanter Dicke δ der Nernst'schen Diffusionsschicht der Analytkonzentration in der Lösung c_{bulk} direkt proportional. Gleichung 3.1 gilt somit nur für eine ebene stationäre Elektrode [67] und gerührte Lösungen.

Für das Halbstufenpotential gilt [65]

$$E_{\frac{1}{2}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{f_{\text{ox}} \cdot \sqrt{D_{\text{red}}}}{f_{\text{red}} \cdot \sqrt{D_{\text{ox}}}}\right) \quad (3.2)$$

mit E^0 : Standardpotential, R : Gaskonstante, T : absolute Temperatur, $f_{\text{ox/red}}$ bzw. $D_{\text{ox/red}}$: Aktivitätskoeffizient bzw. Diffusionskoeffizient der oxidierten/reduzierten Form des Depolarisators. Die Lage des Halbstufenpotentials ist im jeweiligen polarographischen System für den Depolarisator charakteristisch und bietet somit die Möglichkeit zur qualitativen Bestimmung.

Abbildung 3.2: Spannungsregime eines Polarographen im DP-Modus



In der Praxis wird wegen des besseren Nachweisvermögens und der besseren Auswertbarkeit der Polarogramme oft die differentielle Pulspolarographie (DPP) gegenüber der DC-Polarographie bevorzugt. Das Spannungsregime der differentiellen Pulspolarographie ist in Abbildung 3.2 (nach [68]) veranschaulicht. Im Fall der DPP wird das Potential zeitlich in Analogie zur DC-Polarographie linear verändert; diese Spannungsrampe wird jedoch zusätzlich mit Pulsen definierter Pulsamplitude (pulse amplitude) ΔE_A und Pulslänge (pulse time) t_p überlagert. Im Polarogramm wird nun eine Stromdifferenz in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung registriert. Der Strom wird dabei kurz vor Anlegen des Spannungspulses bzw. kurz vor dem Wiederabfallen der Spannung gemessen (vgl. Abbildung 3.2 oben in den Zeitintervallen $t(i1)$ und $t(i2)$) um möglichst nur den konzentrationsproportionalen faradayschen Anteil des Stroms zu registrieren. Pro Spannungspuls erhält man einen Messwert für die Stromdifferenz $i = i2 - i1$. Anstelle der Stromstufen der DC-Polarographie erhält man peakförmige Signale. Das DP-Polarogramm stellt – infolge des Spannungsregimes – formal die Ableitung eines Gleichstrompolarogramms dar. Das konzentrationsproportionale Signal der DPP ist der Peakstrom I_{peak} . Er wird aus dem DP-Polarogramm relativ zu einer Basislinie, wie in Abbildung 3.2 unten gezeigt, bestimmt. Als Lösung für den Zusammenhang zwischen dem Betrag des Peakstroms I_{peak} und der Depolarisatorkonzentration in der Bulk-Lösung [65,66] erhält man

$$I_{peak} = \frac{z^2 \cdot F^2}{4 \cdot R \cdot T} \cdot A \cdot c_{bulk} \cdot \Delta E_A \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t_p}} \quad (3.3)$$

ΔE_A : Pulsamplitude, t_p : Pulszeit.

Der Peakstrom ist, wie in Gleichung 3.3 zu erkennen, von den Geräteparametern Pulsamplitude ΔE_A und Pulszeit t_p abhängig. Die Beziehung besitzt im Bereich kleiner Pulsamplituden und dem Vorliegen reversibler Elektrodenprozesse Gültigkeit. Durch Erhöhung der Pulsamplitude und Verringerung der Pulszeit ist es also möglich, den Peakstrom zu erhöhen.

Das Analogon zum Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}$ der DC-Polarographie ist das Peakpotential E_{peak} der DPP. Es ist gemäß

$$E_{peak} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \cdot \Delta E_A \quad (3.4)$$

gegenüber dem Halbstufenpotential verschoben.

3.1.2 Prozedur zur Berechnung des Analyseergebnisses

Die gemessenen Polarogramme wurden mit der zum Polarographierstand VA Computrace 757 gehörenden VA Computrace Software 1.0 ausgewertet. Die Basislinienkorrektur wurde mit einem Geradenabschnitt, der Peakanfang und Peakende verbindet, als Basislinie durchgeführt. Der Peakstrom wurde bei allen Analysen als konzentrationsproportionales Signal verwendet. Zur Konzentrationsbestimmung wurde die Standardadditionsmethode angewandt, deren Vorteil gegenüber der Auswertung nach Kalibrierkurven in einer größeren Toleranz gegenüber uneinheitlichen Probenmatrices liegt. Die Peakströme wurden nach Korrektur um den bei einer vorhergehenden Blindmessung ermittelten Peakstrom mittels gewichteter linearer Regression ausgewertet [68]. Mit m Kalibrierpunkten berechnet sich dabei der Wichtungsfaktor w_i aus der Varianz s_i^2 des Messwerts bei Wiederholungsbestimmungen gemäß $w_i = \frac{s_i^2}{\sum s_i^2/m}$. Durch die Standardaddition erhält man m Wertepaare (x_i, y_i) zwischen denen der lineare Zusammenhang $y = a + b \cdot x$ besteht. Die Geradenparameter werden durch gewichtete Minimierung der Fehlerquadrate berechnet, d.h. die Differenz zwischen Messwert y_i und dem Funktionswert $Y_i = a + b \cdot x_i$ soll minimal werden:

$$\sum w_i \cdot (y_i - a - b \cdot x_i)^2 = \sum w_i \cdot (Y_i - y_i)^2 \quad (3.5)$$

Aus Gleichung 3.5 sind die Parameter b und a der Regressionsgeraden gemäß Gleichung 3.6 und Gleichung 3.7 bestimmbar.

$$b = \frac{\sum w_i \cdot x_i \cdot y_i - \sum w_i \cdot x_i \cdot \sum w_i \cdot y_i}{m \cdot \sum w_i \cdot x_i^2 - (\sum w_i \cdot x_i)^2} \quad (3.6)$$

$$a = \frac{\sum w_i \cdot y_i - b \cdot \sum w_i \cdot x_i}{m} \quad (3.7)$$

Aus der Varianz $s_0^2 = \frac{\sum w_i \cdot (y_i - Y_i)^2}{m-2}$ zwischen gemessenen und berechneten Funktionswerten lassen sich die Varianzen des Achsabschnitts s_a^2 (Gleichung 3.9) und des Anstiegs s_b^2 (Gleichung 3.8) bestimmen.

$$s_b^2 = \frac{m \cdot s_0^2}{m \cdot \sum w_i \cdot x_i^2 - (\sum w_i \cdot x_i)^2} \quad (3.8)$$

$$s_a^2 = \frac{s_b^2}{m} \cdot \sum w_i \cdot x_i \quad (3.9)$$

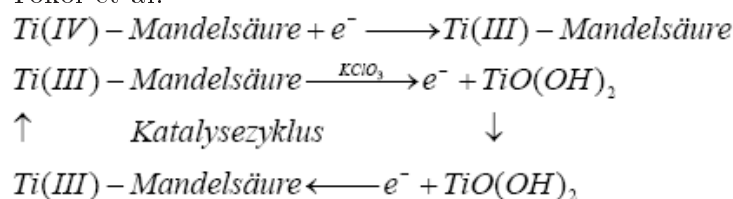
Der von der Software ausgegebene Analysenwert $c_{analyt} \pm \Delta c$ der Analytkonzentration c_{analyt} ist das arithmetische Mittel $c_{analyt} = \frac{c_{max} + c_{min}}{2}$ der aus der Kalibrierung möglichen Maximal- und Minimalwerte $c_{max} = \frac{a+s_a}{b-s_b}$ und $c_{min} = \frac{a-s_a}{b+s_b}$. Als Vertrauensbereich wird die Größe $\Delta c = \frac{c_{max} - c_{min}}{2}$ angegeben.

Sämtliche ab Kapitel 5 auf Seite 76 angegebene polarographisch bestimmte Konzentrationen –wenn nicht anders vermerkt– beziehen sich auf diese Definition.

3.2 Quantitative Titananalyse mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie (AdSV) im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem

Als quantitative Analysenmethoden der AdSV (Adsorptionsstrippingvoltammetrie) für Titan(IV) sind die Bestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System als Titan(IV)-Mandelsäurekomplex [69–72] und die AdSV-Analyse eines Titan-5-Br-PADAP-Komplexes

Abbildung 3.3: postulierter Katalysezyklus im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System nach Yokoi et al.



[73] zu nennen. Insbesondere die erstgenannte Methode erwies sich als empfindlich genug, um die in den Löseuntersuchungen von Titandioxid anzutreffenden Titankonzentrationen in Lösung bei den gewählten Bedingungen quantitativ zu ermitteln [74], wobei sie zudem sehr praktikabel und mit verhältnismäßig geringem Aufwand durchzuführen ist. Eine DPP-Titananalyse der Probelösungen ohne Voranreicherung in einem Oxalatpuffersystem [18, 75, 76] war infolge der geringen zu bestimmenden Titangehalte nicht erfolgreich.

Die adsorptive Strippingvoltammetrie wird vorteilhaft zur quantitativen Bestimmung von in geringer Konzentration in Lösung vorliegenden Metallionen angewandt, die sich nicht mittels inverser Voltammetrie –infolge schlechter Amalgambildung, wie bei Titan oder Zirkonium– bestimmen lassen. Das Metallion wird durch Reaktion mit einem Komplexbildner in eine an der stationären –d.h. sich zeitlich bezüglich der Oberfläche nicht verändernden– Hg-Arbeits Elektrode (HMDE: hanging mercury drop electrode) adsorbierbare Verbindung überführt. Der Metallkomplex wird bei konstantem Anreicherungs potential bei vorgegebener Anreicherungszeit adsorbiert. Anschließend erfolgt die Aufnahme des Polarogramms. Bei einem für den Metallkomplex charakteristischen Potential kann die Reduktion der Verbindung erfolgen; man erhält ein konzentrationsproportionales –im Fall der differentiellen Pulspolarographie (DPP) peakförmiges– Signal. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt im Allgemeinen nach der Standardadditionsmethode.

Im Folgenden wird die Durchführung der AdSV-Methode beschrieben. Der Einfluss voltammetrischer Parameter und anderer experimenteller Größen, wie z.B. der Zusammensetzung des Leitelektrolyten, auf die Empfindlichkeit der Titan-AdSV-Methode wird dargestellt. Weiterhin werden die aus Kalibriergeraden berechneten theoretischen Nachweisgrenzen gegenübergestellt.

Die AdSV-Bestimmung von Titan im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System beruht auf der Reduktion eines an der stationären Quecksilberelektrode (HMDE) adsorptiv angereicherten 1:1 Titan(IV)-Mandelsäure-Komplexes zum Titan(III)-Mandelsäurekomplex bei pH 3,0. . . 3,3 [70]. Eine Signalverstärkung wird erreicht durch katalytische Ströme, die aus der Reoxidation des Titan(III)-Mandelsäure-Komplexes durch Kaliumchlorat resultieren. Der von Yokoi et al. [69] postulierte Katalysezyklus ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben.

Zunächst erfolgt die elektrochemische Reduktion des an der Quecksilberelektrode adsorbierten Titan(IV)-Mandelsäurekomplexes bei einem Potential von etwa -0,79 V (gegen Ag/AgCl). Der dann an der Hg-Elektrode vorliegende Titan(III)-Mandelsäurekomplex wird durch das im Leitelektrolyten vorliegende Kaliumchlorat zu Titanoxidhydrat, das immer noch an der Elektrodenoberfläche vorliegt, reoxidiert. Eine erneute elektrochemische Reduktion des Titan(IV) ist nun möglich. Durch die Zugabe von Kaliumchlorat ist eine Signalverstärkung um mehr als eine Größenordnung realisierbar (siehe [69] und Abschnitt 3.2.9 auf Seite 66).

Durchführung der Messung: Für die quantitative Bestimmung von Titan(IV) im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem werden folgende wässrige Lösungen –ausgehend vom Feststoff bzw. im Fall von Ammoniak von 25%-igem NH₃– hergestellt:

Tabelle 3.1: Voltammetrische Parameter der Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem, Zusammensetzung des Grundelektrolyten

Anreicherungspotential (gegen Ag/AgCl) / mV	-570
Anreicherungszeit / s	30
Hg-Elektrodenoberfläche / mm ²	0,3
Pulsamplitude / mV	25
Pulszeit / s	0,1
Sweep rate / mV/s	25
Temperatur der Grundlösung / °C	25
Gesamtvolumen Grundelektrolyt / ml	9,15
Messzellenkonzentration KClO ₃ / mmol/l	54,64
Messzellenkonzentration Mandelsäure / mmol/l	4,81
Messzellenkonzentration NH ₃ / mmol/l	2,73

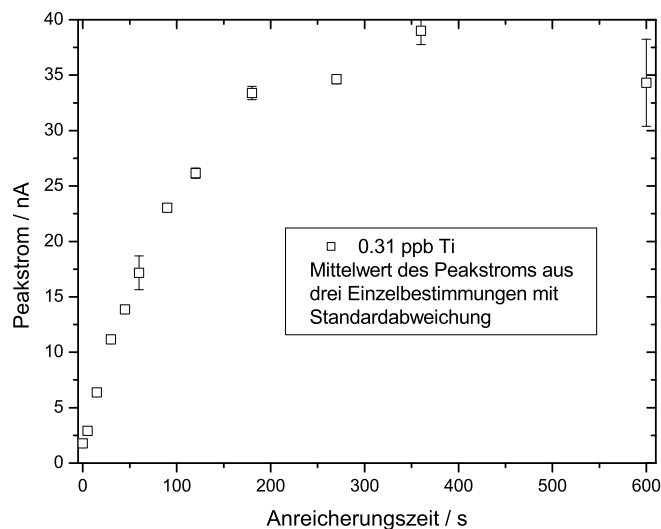
- 0,5 M Kaliumchlorat, puriss. p. a., Fluka
- 0,44 M DL-Mandelsäure, puriss. p. a., Fluka
- 0,5 M Ammoniak, suprapur, Merck
- 0,1 mg/l Titan(IV)-Standardlösung, 0,1 M an HCl puriss. p. a., Fluka

Wegen der niedrigen zu bestimmenden Gehalte an Titan(IV) werden Chemikalien höchster Reinheit verwendet, um die Analysenblindwerte möglichst niedrig zu halten. Die Substanzen werden in Polymethylpenten(PMP)-Kolben mit Reinstwasser (aus der Reinstwasseranlage Seralpur Pro 90 CN entnommen) gelöst bzw. verdünnt. Die Mandelsäurelösung sollte gekühlt (< 10 °C) aufbewahrt und höchstens eine Woche lang verwendet werden. Die 0,1 mg/l-Titan(IV)-Standardlösung wurde ausgehend von einem AAS-Standard 1 g/l Ti (Fluka) in mehreren Verdünnungsschritten mit 0,1 M HCl erhalten. Die so hergestellte Standardlösung wird höchstens eine Woche lang verwendet. In dieser Zeit (auch deutlich darüber hinaus) ist keine Erniedrigung der Konzentration an ionogen gelöstem Titan(IV) feststellbar. Die Konzentrationsbestimmung in den Probelösungen erfolgt durch Standardaddition.

In die auf 25 °C temperierte PTFE-Messzelle des VA Computrace 757 werden 8 ml Reinstwasser, 1 ml 0,5 M KClO₃, 100 µl 0,44 M Mandelsäure und 50 µl 0,5 M NH₃ überführt. Es stellt sich ein pH-Wert von etwa 3,2...3,3 in dieser Grundlösung ein. Bei sehr niedrigen zu bestimmenden Titankonzentrationen können die 8 ml Reinstwasser komplett durch Probelösung –unter Verzicht auf die Blindwertkorrektur– ersetzt werden; zusätzlich ist eventuell die Einstellung des pH-Werts auf 3,0...3,3 mit NaOH/HCl nötig. Die Temperierung der Messzelle muss erfolgen, da insbesondere im Fall von AdSV-Bestimmungen unter Ausnutzung von katalytischen Effekten eine starke Temperaturabhängigkeit des Peakstroms gegeben ist [77] (siehe Abschnitt 3.2.6 auf Seite 61). Die Verwendung von PTFE gegenüber Glas als Material für die Messzelle ist vorteilhaft im Hinblick auf die Reinigung der Messzelle zwischen einzelnen Bestimmungen und der geringeren Anfälligkeit für „Memory-Effekte“ [78], d.h. das Verschleppen von Analysenlösung einer vorhergehenden Bestimmung mit hoher Analytkonzentration in die Grundlösung der nächsten Bestimmung und der damit einhergehenden Erhöhung des Analysenblindwerts.

Die am Polarographen VA Computrace 757 vorgenommenen Ausgangseinstellungen für die Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem und die Ausgangszusammensetzung des Grundelektrolyten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Vor der ersten Mes-

Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen Anreicherungszeit und Peakstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)



sung wurde die Grundlösung mindestens 200 s lang mit Argon (Reinheit 4.6) gespült. Das Spülen mit Inertgas dient dazu die Messung störenden gelösten Sauerstoff aus dem Grundelektrolyten zu verdrängen. Nach dieser Spülzeit herrscht auch eine konstante Temperatur von $(25 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ im Messzellenvolumen. Nun erfolgt eine Blindmessung. Alle nachfolgend registrierten Polarogramme werden um diese Blindmessung korrigiert. Nach der Zugabe der Probe wird 60 s mit Argon gespült, das Polarogramm wird dreimal nacheinander gemessen; nach den Standardadditionen schließt sich jeweils eine 30-sekündige Argonspülung vor der Aufnahme der Polarogramme an. Es werden insgesamt drei Standardadditionen durchgeführt. Dabei ist das Volumen der Standardlösung so zu bemessen, dass nach diesen drei Zugaben eine Verdopplung bis Verfünffachung der Peakhöhe erfolgt ist. Das Polarogramm wird nach jeder Standardzugabe jeweils dreimal gemessen. Die Auswertung erfolgt nach einer gewichteten Regressionsmethode (siehe Kapitel 3.1.2) mit der zum Polarographen zugehörigen VA Computrace 757 Software 1.0 (Metrohm AG).

Ausgehend von den in Tabelle 3.1 genannten apparativen Einstellungen wurde der Einfluss der Veränderung einzelner Messparameter auf die Gestalt der Strom-Spannungskurven und die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens, sowie der Einfluss der Mandelsäure- und Kaliumchloratkonzentration und des pH-Werts auf das Signal untersucht.

3.2.1 Einfluss der Anreicherungszeit auf den Peakstrom

Ausgehend von den in Tabelle 3.1 genannten instrumentellen Einstellungen und der aufgeführten Zusammensetzung des Grundelektrolyten wurde die Anreicherungszeit im Zeitbereich 0 Sekunden bis 10 Minuten variiert. Die Messzellenkonzentration an Titan(IV) ist durch Zugabe von Titan(IV)-Standardlösung auf 0,31 ppb ($= 6,82 \text{ nmol/l}$) festgelegt worden. Abbildung 3.4 zeigt die sich unter diesen Bedingungen ergebende Abhängigkeit der Peakstroms von der Anreicherungszeit. Die wiedergegebenen Messpunkte sind der Mittelwert des Peakstroms aus drei Einzelbestimmungen. In der Abbildung ist in den Fehlerbalken die Standardabweichung des Peakstroms dargestellt. Wie zu erwarten, steigt der Peakstrom mit zunehmender Anreicherungszeit zunächst linear im Bereich von 0 Sekunden bis 90 Sekunden mit $(0,255 \pm 0,002) \frac{\text{nA}}{\text{s}}$ an und strebt schließlich

–infolge der eintretenden Sättigung der Hg-Oberfläche mit dem adsorbierbaren Titan(IV)-Mandelsäurekomplex– einem für große Anreicherungszeiten sich einstellenden Grenzwert für den Peakstrom entgegen.

Es ist zu erkennen, dass schon relativ kurze Anreicherungszeiten kleiner eine Minute zu einer deutlichen Erhöhung des Peakstroms –und damit der Empfindlichkeit der Analysenmethode– führen. Der konzentrationsproportionale Peakstrom verzehnfacht sich in etwa nach einminütiger Anreicherung gegenüber dem bei einer Anreicherungszeit von 0 s gemessenen Peakstrom von 1,8 nA. Wählt man zu lange Anreicherungszeiten ist neben der festzustellenden geringeren Reproduzierbarkeit des Messsignals im Vergleich zu einer kurzen Anreicherung (siehe Abbildung 3.4) kein linearer Zusammenhang mehr zwischen Anreicherungszeit und Peakstrom gegeben, was die Auswertung mit linearen Kalibrierfunktionen bzw. die Konzentrationsbestimmung nach der Standardadditionsmethode unmöglich macht. Bei Routinebestimmungen nach der Standardadditionsmethode ist daher darauf zu achten, die Konzentration in möglichst kleinen Schritten zu erhöhen, um den Linearitätsbereich der Arbeitselektrode nicht zu verlassen. Eine Anreicherungszeit größer 90 s ist unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht zweckmäßig.

Weiterhin ist das Peakpotential der Titan(IV)-Reduktion bei sich verlängernder Anreicherung geringfügig hin zu positiveren Potentialen (vgl. -776 mV (gegen Ag/AgCl) nach 600 s Anreicherung gegenüber -796 mV ohne Anreicherung) verschoben.

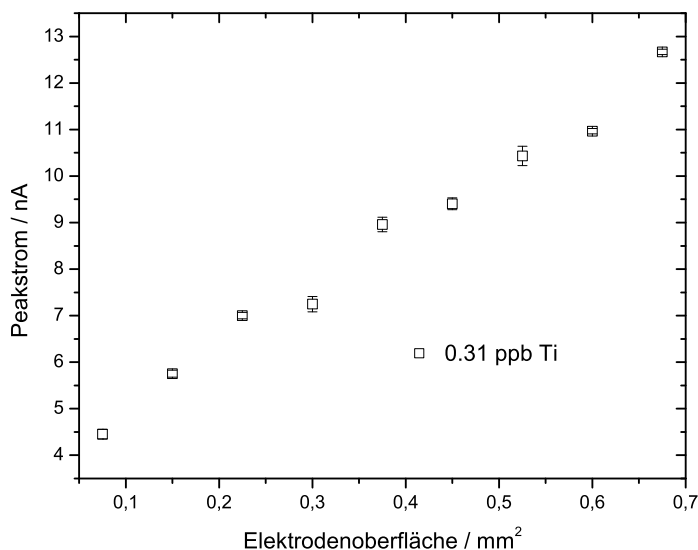
3.2.2 Zusammenhang zwischen Peakstrom und Hg-Elektrodenoberfläche

Eine Grundvoraussetzung um erfolgreich strippingvoltammetrische Bestimmungen durchführen zu können, ist die reproduzierbare Bildung der stationären Quecksilberelektrode. Da der Peakstrom direkt proportional zur Elektrodenoberfläche ist (vgl. Gleichung 3.1), beeinflusst eine schlecht reproduzierbare Bildung des als Elektrode dienenden Hg-Tropfens, z.B. infolge verunreinigten Quecksilbers oder schlecht benetzender, kontaminierter Glaskapillaren, die Güte der Messungen deutlich. Beim verwendeten Polarographen wird der Quecksilberfluss durch die Glaskapillare der verbauten Multi-Mode-Elektrode (MME) pneumatisch mithilfe des –zum Spülen der Lösung dienenden– Inertgases geregelt. Die Hg-Elektrodenoberfläche hängt somit direkt vom anliegenden Inertgasdruck ab; der Inertgasdruck muss also innerhalb gewisser Toleranzen während der Messung konstant bleiben, um reproduzierbare Messergebnisse zu gewährleisten. Die Elektrodenoberfläche wird durch die Öffnungszeit eines Ventils, das den unter Überdruck stehenden Quecksilbervorrat mit der Kapillare verbindet, bestimmt. Abbildung 3.5 zeigt die lineare Abhängigkeit des Peakstroms von der Tropfenoberfläche. Die Werte der hier angegebenen Tropfenoberflächen sind aus der Gerätedokumentation entnommen worden [68].

3.2.3 Einfluss des pH-Werts des Grundelektrolyten

Ein entscheidender Parameter bei voltammetrischen –insbesondere strippingvoltammetrischen– Bestimmungen ist der pH-Wert des Grundelektrolyten. Über den pH-Wert des Systems wird festgelegt, ob und in welcher Quantität sich der polarographisch aktive Komplex bildet und wie gut dieser an der Hg-Elektrode adsorbiert wird. Li et al. [70] schlagen vor die strippingvoltammetrische Titananalyse im pH-Bereich 3,0 . . . 3,3 durchzuführen. Im Grundelektrolyten stellt sich durch die Protolyse der Mandelsäure ($pK_s=3,3$ [69]) ohnehin ein pH-Wert in diesem Bereich ein. Nach der Ammoniak-Zugabe stellt der Grundelektrolyt ein Puffersystem dar.

Abbildung 3.5: Abhängigkeit des Peakstroms von der Elektrodenoberfläche der HMDE (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)



Ausgehend von der in Tabelle 3.1 aufgeführten Zusammensetzung des Grundelektrolyten unter Nutzung der aufgeführten Geräteeinstellungen wurde durch Zugabe von HCl bzw. NH_3 der pH-Wert im Bereich 2,7 ... 3,6 variiert. Die Auswirkungen dieser pH-Veränderung auf den Peakstrom (Abbildung 3.6) und die Lage des Peakpotentials (Abbildung 3.7) sind im Folgenden dargestellt.

Der Peakstrom zeigt unter den gewählten Bedingungen bei etwa $\text{pH}=2,95$ ein Maximum. Im pH-Intervall 3,05...3,45 sind die erhaltenen Werte für den Peakstrom angesichts des Fehlers der Methode als annähernd gleich zu bezeichnen; hin zu höheren bzw. niedrigeren pH-Werten sind die Messungen weniger gut reproduzierbar und die Basislinie wird instabil. Die Erniedrigung des Peakstroms bei pH-Werten kleiner 2,95 ist auf die Protonierung der Mandelsäure und die damit einhergehende Störung der Bildung des Titan-Mandelsäure-Komplexes zurückzuführen. Für pH-Werte größer 3,6 verringert sich der Peakstrom. Grund für dieses Verhalten könnte die weitergehende Hydrolyse von Titan(IV) sein. Die Komplexierung der bei höheren pH-Werten vorliegenden Titanspezies durch Mandelsäure könnte schlechter verlaufen.

Das Peakpotential E_{peak} der Reduktion des Titan(IV)-Mandelsäurekomplexes verschiebt sich hin zu negativeren Potentialen mit der Erhöhung des pH-Werts des Grundelektrolyten. Das ist ein Hinweis auf die erhöhte Stabilität des Titan-Mandelsäure-Komplexes mit zunehmendem pH-Wert. Es ergibt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit des Peakpotentials vom pH-Wert im untersuchten pH-Bereich, die gut durch eine Regressionsfunktion $E_{\text{peak}} = (-427,3 \pm 6,1)\text{mV} - (109,4 \pm 1,9)\frac{\text{mV}}{\text{pH}}$ beschrieben wird. Der gefundene Zusammenhang steht somit in guter Übereinstimmung zu den Resultaten von Li et al. [70], die eine Potentialänderung von $0,10\frac{\text{V}}{\text{pH}}$ in diesem pH-Bereich angeben.

3.2.4 Einfluss des Anreicherungs potentials

Die adsorptive Voranreicherung des umzusetzenden Titan(IV)-Mandelsäurekomplexes wurde bei verschiedenen Anreicherungs potentials durchgeführt (siehe Abbildung 3.8). Nach Li et al. [70] ist der zu adsorbierende Komplex einfach positiv geladen; eine Adsorption

Abbildung 3.6: Einfluss des pH-Werts des Grundelektrolyten auf den Peakstrom (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)

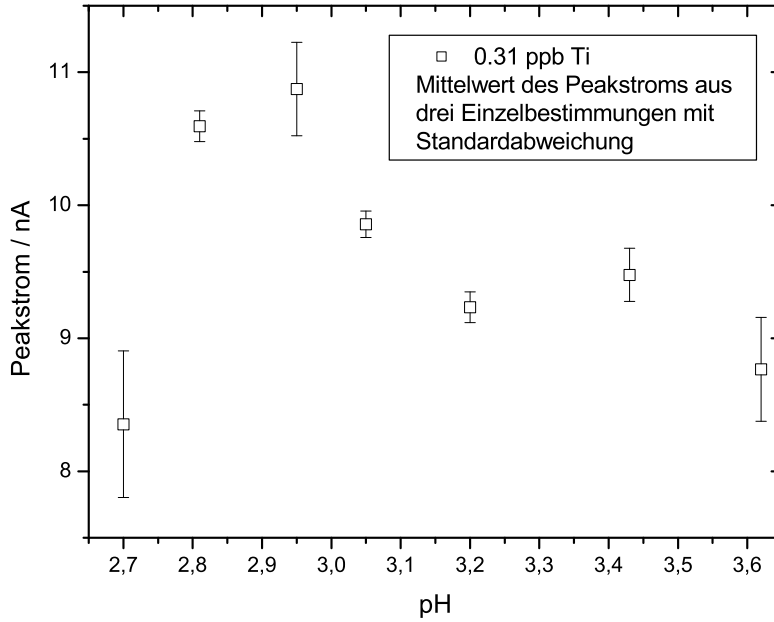


Abbildung 3.7: Einfluss des pH-Werts des Grundelektrolyten auf die Lage des Peakpotentials der Reduktion des Titan(IV)-Mandelsäure-Komplexes (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)

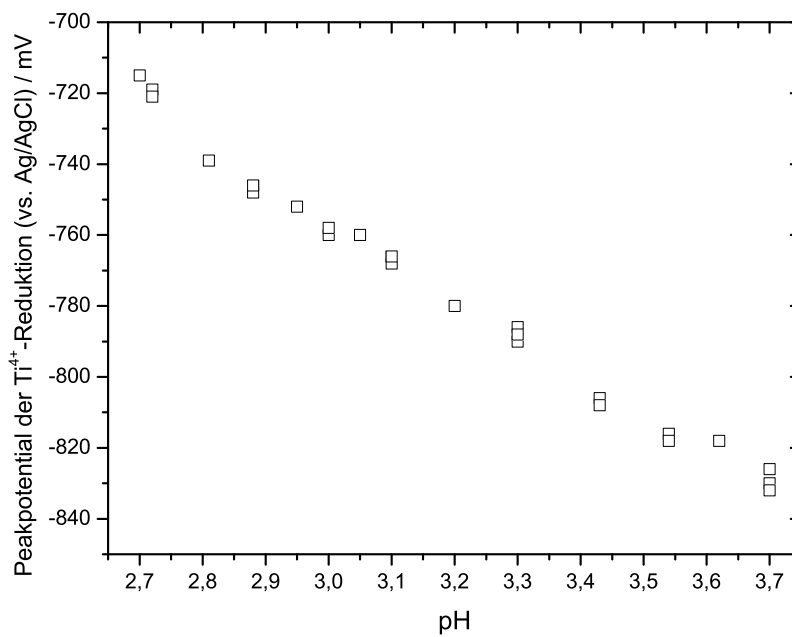
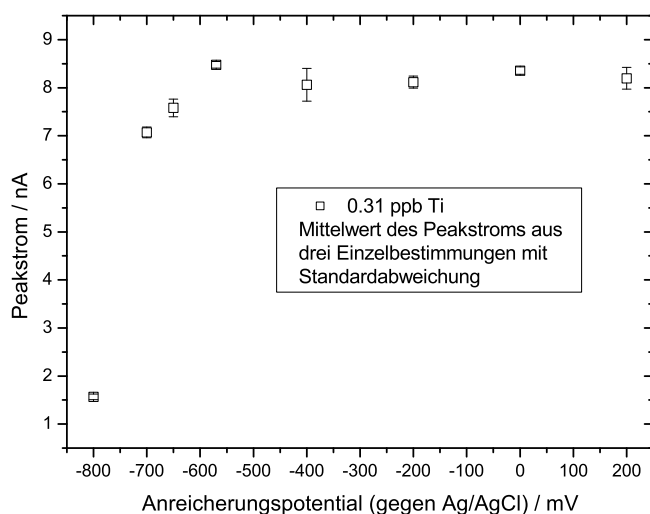


Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen gewähltem Anreicherungspotential und Peakstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)



an der Hg-Elektrode sollte also bevorzugt bei Vorliegen einer negativierten Hg-Oberfläche –wie in einem weiten Potentialbereich gegeben– erfolgen. Folglich ist der Peakstrom in einem relativ großen Potentialbereich nahezu unabhängig vom gewählten Anreicherungspotential. Ein Maximalwert für den Peakstrom wird bei einem Anreicherungspotential von -570 mV (gegen Ag/AgCl) gefunden. Wählt man negativere Potentiale, nimmt der gemessene Peakstrom kontinuierlich ab, bis bei einem Anreicherungspotential, das dem Peakpotential der Reduktion des Titan(IV)-Mandelsäurekomplexes entspricht, –oder bei entsprechend negativeren Potentiale– keine Voranreicherung infolge der sofortigen Reduktion des Komplexes mehr möglich ist. Der dann resultierende Peakstrom entspricht somit dem im Fall einer Anreicherungszeit von 0 s gemessenen (siehe Abbildung 3.4).

3.2.5 Zusammenhang zwischen Pulsamplitude und Peakstrom bzw. Peakpotential

Gemäß Gleichungen 3.3 und 3.4 sind Peakstrom und Peakpotential abhängig von der Pulsamplitude (zur Definition vgl. Abbildung 3.2 auf Seite 53). Eine Erhöhung der Pulsamplitude führt zu einer Verstärkung des Peakstroms. In Abbildung 3.9 ist dieses Verhalten verdeutlicht. Der lineare Zusammenhang zwischen Peakstrom und Pulsamplitude ist im Experiment bis zu Pulsamplituden von 30 mV zu beobachten. Weiterhin verschiebt sich wie erwartet mit Erhöhung der Pulsamplitude das Peakpotential gegenüber dem Halbstufenpotential immer mehr in Richtung positiveres Potential (Abbildung 3.10).

3.2.6 Zur Temperaturabhängigkeit des Peakstroms

Die Temperatur des Grundelektrolyten beeinflusst den Peakstrom der Ti-AdSV-Methode über zum Teil gegenläufige Temperatureffekte. Als entscheidende Einflussfaktoren auf den Peakstrom im vorliegenden System sind die Temperaturabhängigkeit der Stofftransportvorgänge (insbesondere die der Diffusion) und der Adsorption des Titan-Mandelsäurekomplexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Elektrodendurchtrittsreaktion bzw. der nachgelagerten katalytischen Reaktion zu nennen. Nach Chen et al. [77] kann man die

Abbildung 3.9: Abhängigkeit des Peakstroms von der Pulsamplitude (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)

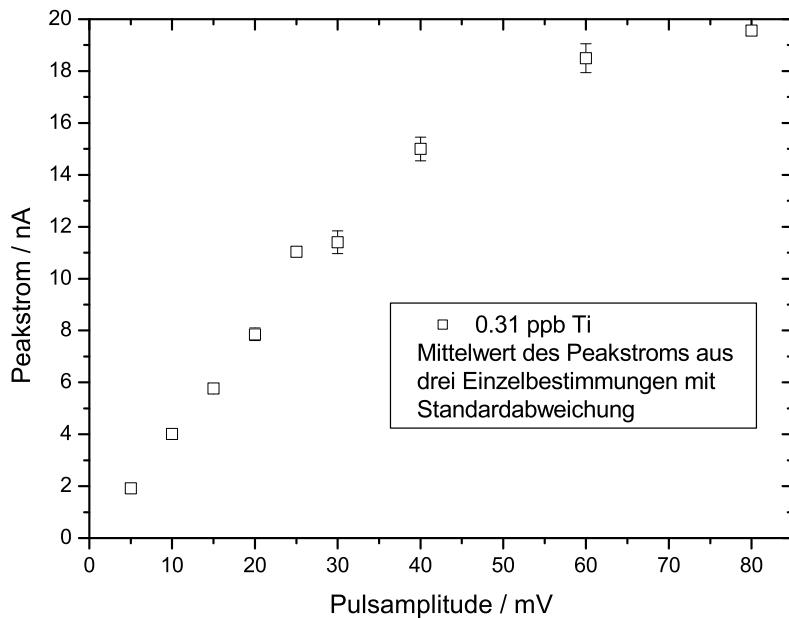


Abbildung 3.10: Abhängigkeit des Peakpotentials von der Pulsamplitude (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)

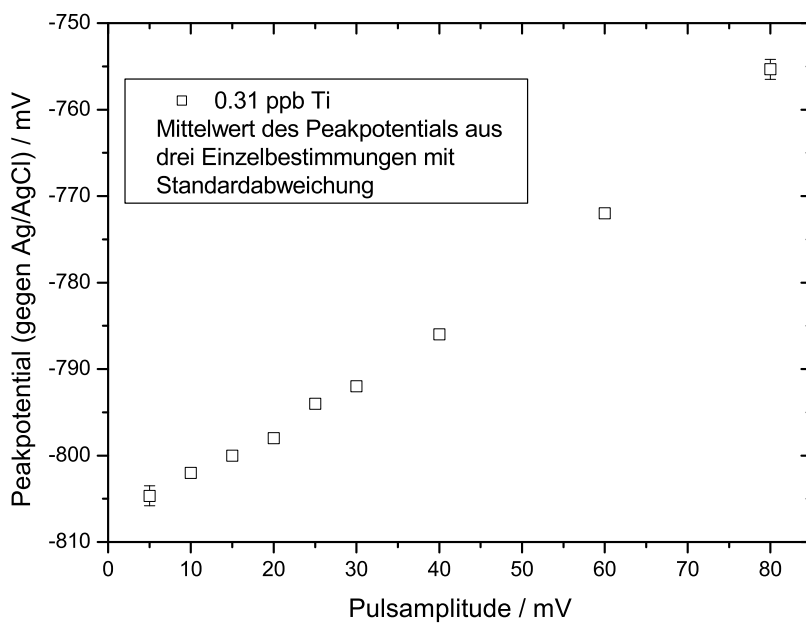
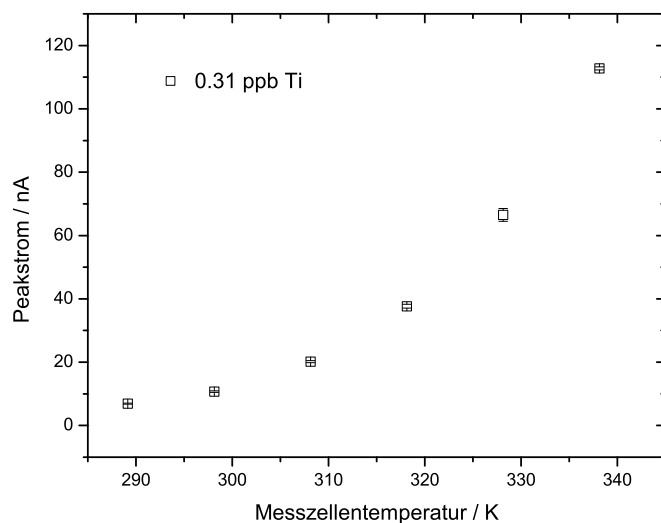


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit des Peakstroms im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System



von den oben genannten Vorgängen komplexen Abhängigkeiten des polarographischen Stroms $I_{peak}(T)$ vereinfachend auf eine exponentielle Beziehung (Gleichung 3.10) reduzieren. Damit ist es möglich das Verhalten verschiedener polarographischer Systeme zu vergleichen.

$$I_{peak}(T) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{T}\right) \quad (3.10)$$

E_A wird dabei als Summe möglicher Aktivierungsenergien aufgefasst, T ist die absolute Temperatur, I_0 ein präexponentieller Faktor. Man definiert dann den Temperaturkoeffizienten k als

$$k = \frac{dI_{peak}(T)}{I_{peak}(T) \cdot dT} = -\frac{Q}{T^2} \quad (3.11)$$

In Abbildung 3.11 ist der Einfluss der Temperatur der Messzellenlösung (Titangehalt 0,31 ppb) auf den Peakstrom dargestellt. Die übrigen Messparameter sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die Temperatur wurde ausgehend von 16 °C bis auf 65 °C unter Verwendung einer Thermostatiereinrichtung erhöht. Die Genauigkeit der Temperaturangabe nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts Wärmeträgerflüssigkeit-Messzellenvolumen liegt im gesamten untersuchten Bereich bei etwa +/- 1 K.

Nach dem Auftragen von $\ln(I_{peak})$ gegen $\frac{1}{T}$ (vgl. linearisierte Form von Gleichung 3.10) lässt sich über lineare Regression (Korrelationskoeffizient 0,99942) aus der Geradensteigung $Q = -(5794 \pm 31) \cdot \frac{1}{K}$ nach Gleichung 3.11 der Temperaturkoeffizient k bestimmen. Man erhält Temperaturkoeffizienten im Bereich von 6,9 %/K bis 5,1 %/K (Tabelle 3.2); eine Erhöhung der Temperatur im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem um 1 °C ausgehend von 25 °C führt zu einer Signalverstärkung um etwa 6,5 % (zum Vergleich in einem Oxalatpuffer-System ohne katalytischen Strom 4,7 %/K [77]). Es ist daher ersichtlich, dass eine Thermostatierung notwendig ist, um reproduzierbare Messungen gleicher Empfindlichkeit –und damit richtige Analyseergebnisse– zu gewährleisten.

Tabelle 3.2: Temperaturkoeffizienten k im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System

Temperatur / °C	16	25	35	45	55	65
Temperaturkoeffizient k / %/K	6,9	6,5	6,1	5,7	5,4	5,1

3.2.7 Einfluss von in der Messzelle anwesenden TiO₂-Nanopartikeln auf die AdSV-Bestimmungsmethode

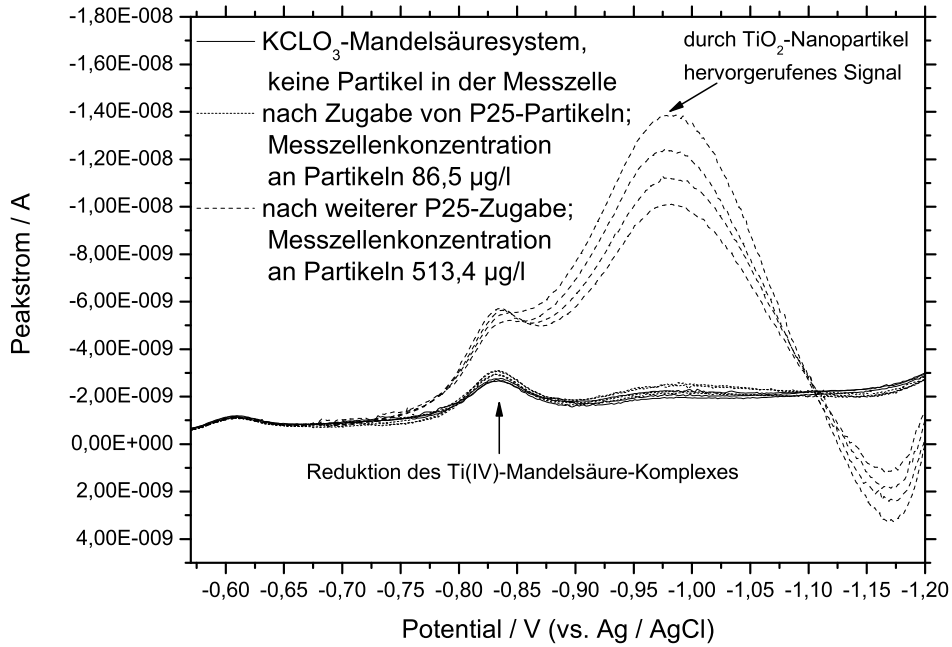
Die mit der voltammetrischen Methode zu untersuchenden Probelösungen stammen aus Löseversuchen mit Titandioxidnanopartikeln. Die dispergierten Feststoffpartikel sind vor der Analyse –um den Löseprozess zu einem definierten Zeitpunkt abzubrechen– mit einem 0,2 μm -Filter abgetrennt worden. Diese Porengröße ist für gewöhnlich ausreichend um nahezu den gesamten in –aus Einzelpartikeln zusammengesetzten– Aggregaten vorliegenden Feststoff abzutrennen, wie durch dynamische Lichtstreuungsexperimente bestätigt werden konnte. Im Rahmen der Methodvalidierung stellte sich die Frage, inwieweit die Gegenwart von Titandioxid-Kolloidteilchen im polarographischen System die AdSV-Analyse beeinflusst und ob mit einer Verfälschung der elektrochemisch bestimmten Konzentration durch eine etwaige polarographische Aktivität der dispergierten Teilchen zu rechnen ist. Dies ist insoweit interessant, als TiO₂-Nanopartikel in bestimmten Systemen polarographisch aktiv sind und entsprechende Studien zu dieser Thematik –allerdings unter Verwendung sehr konzentrierter und stark saurer Kolloidlösungen– existieren [79, 80]. In Abbildung 3.12 sind Polarogramme von Grundsystemen verschiedener Konzentration an dispergierten Titandioxid-Nanopartikeln gezeigt. Es wird deutlich, dass bei Gegenwart geringer Mengen (86,5 $\mu\text{g/l}$ P25) im Grundelektrolyten dispergierter Partikel kaum ein Einfluss auf den Verlauf des Grundstroms gegeben ist (vgl. insbesondere die gemittelten Polarogramme Abbildung 3.12b). Nur ein geringfügiger Anstieg der Basislinie hin zu negativen Potentialen ist festzustellen; das der Reduktion des Titan(IV)-Mandelsäurekomplexes zuzuordnende Stromsignal (Blindwert) wird nicht beeinflusst. Es deutet sich das Entstehen eines bei Abwesenheit von TiO₂-Nanopartikeln nicht vorhandenen Signals bei ca. -980 mV (gegen Ag/AgCl) an.

3.2.8 Einfluss der Mandelsäurekonzentration auf den Peakstrom

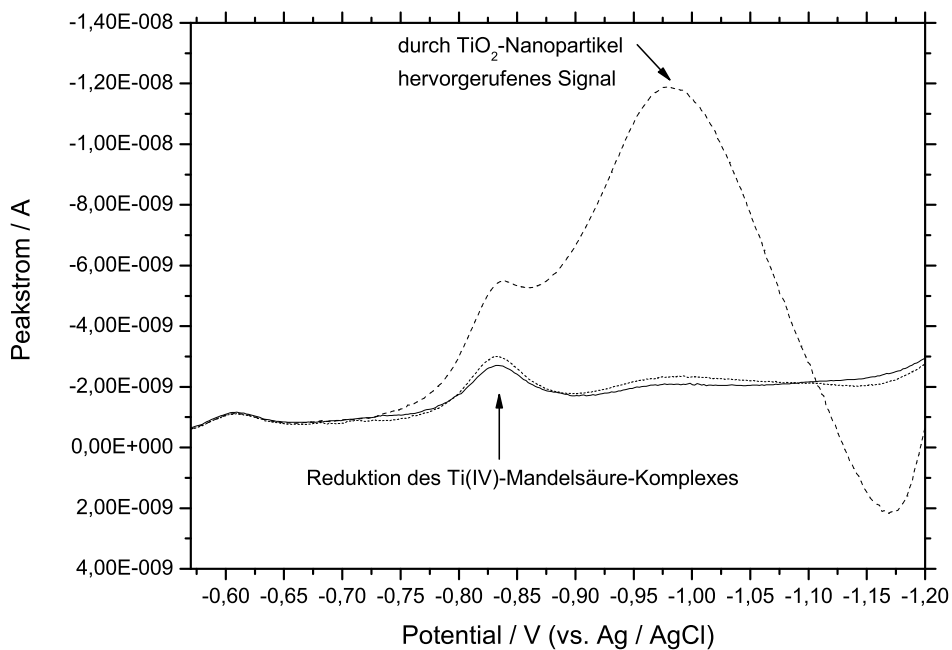
Gemäß Abbildung 3.3 auf Seite 55 ist der mit dem Auftreten des Peakstroms verbundene primäre Elektrodenprozess die Reduktion des an der HMDE adsorbierten Titan(IV)-Mandelsäure-Komplexes. Unter Beibehaltung der in Tabelle 3.1 genannten Messparameter und Reagenzkonzentrationen und einer Messzellenkonzentration an Titan(IV) im Bereich von 1,044. . . 1,022 ppb wurde einzig die Mandelsäurekonzentration variiert. Die Messungen zur Abhängigkeit des Peakstroms von der Mandelsäurekonzentration und Messungen zum Einfluss der Chloratkonzentration auf den Peakstrom (Abschnitt 3.2.9) wurden in großen Teilen im Rahmen des Forschungspraktikums Physikalische Chemie V im WS 2005/06 von S. Fischer und M. Schöbitz [81] durchgeführt, denen an dieser Stelle gedankt sei.

Der Quotient aus Peakstrom und Titankonzentration ist in Abbildung 3.13 in Abhängigkeit von der Mandelsäurekonzentration dargestellt. Mit steigender Mandelsäurekonzentration nimmt der Peakstrom zunächst zu. Eine Erhöhung des Peakstroms um 16 % tritt bei einer Verdopplung der Mandelsäurekonzentration im polarographischen System bezogen auf die Ausgangszusammensetzung (4,81 mmol/l Mandelsäure) auf. Eine weitere Vergrößerung der Mandelsäurekonzentration bewirkt keine weitere Erhöhung des Peakstroms.

Abbildung 3.12: Einfluss von TiO_2 -Nanopartikeln P25 auf den Grundstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem

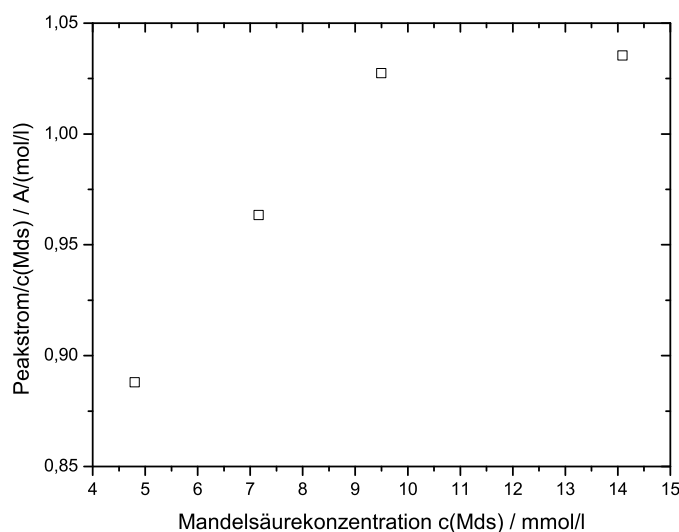


(a) Grundstrom in Abhängigkeit des Potentials bei verschiedenen Titandioxidgehalten im Grundelektrolyten



(b) Mittelwert aus je 4 Polarogrammen (Konzentrationen an dispergierten Partikeln vgl. oben)

Abbildung 3.13: Effekt der Mandelsäurekonzentration im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem auf den Peakstrom der Ti-Reduktion (Titangehalte 1,022...1,044 ppb, übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)



3.2.9 Effekt der Kaliumchloratkonzentration auf den Peakstrom

Ausgehend von der in Tabelle 3.1 angegebenen Zusammensetzung des Grundelektrolyten und der voltammetrischen Parameter wurde bei Titankonzentrationen von 0,33 ppb die Kaliumchloratkonzentration im System verändert. Der Effekt der Kaliumchloratkonzentration in der Messzelle auf den Peakstrom unter diesen Bedingungen ist in Abbildung 3.14 veranschaulicht. Ein ähnlicher Einfluss auf den Peakstrom wie bei Erhöhung der Mandelsäurekonzentration wird beobachtet. Es tritt in etwa eine Verdopplung der Signalhöhe bei Vervierfachung der Kaliumchloratkonzentration von etwa 0,05 mol/l auf circa 0,2 mol/l ein. Eine weitere Erhöhung der Kaliumchloratkonzentration resultiert in einer weiteren Verstärkung des Signals (bei jedoch abnehmender Reproduzierbarkeit der Messergebnisse), bis bei Konzentrationen größer 0,3 mol/l sich ein konstanter Wert für den Peakstrom einstellt.

Aus obigen Ausführungen wird deutlich, dass sich der bei der DP-Voltammetrie konzentrationsproportionale Peakstrom im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem auf verschiedene Weise –sowohl über Geräteparameter, als auch über die Zusammensetzung des Grundelektrolyten– beeinflussen lässt. Man hat somit die Möglichkeit durch Veränderung dieser Größen die Nachweisstärke der AdSV-Methode zu optimieren. Dabei kommt es in erster Linie nicht auf eine bloße Signalverstärkung an; vielmehr ist eine gute Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen zu gewährleisten. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss einiger apparativer Parameter auf die theoretische Nachweisgrenze der Methode aufgezeigt. Von einer Veränderung der in Tabelle 3.1 angegebenen Zusammensetzung des Grundelektrolyten wurde abgesehen. Insbesondere Messungen mit deutlich erhöhter Kaliumchloratkonzentration erwiesen sich als nicht praktikabel.

Abbildung 3.14: Abhängigkeit des Peakstroms von der Kaliumchloratkonzentration im Grundelektrolyten (übrige Parameter wie in Tabelle 3.1)

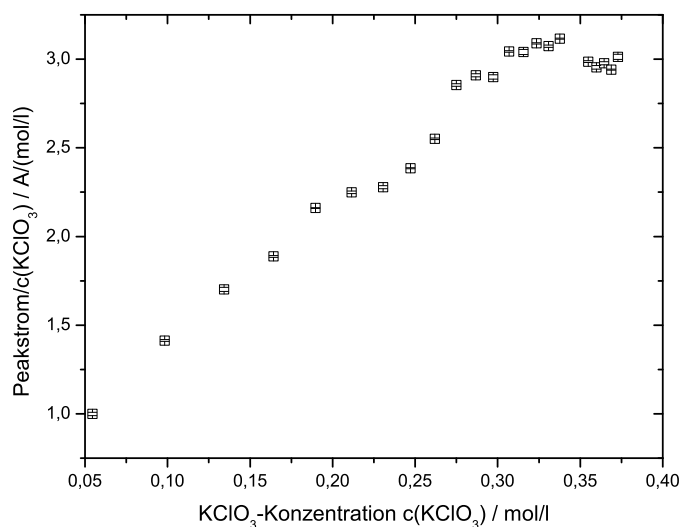


Tabelle 3.3: Abgeänderte voltammetrische Parameter der Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem (Zusammensetzung des Grundelektrolyten wie in Tabelle 3.1)

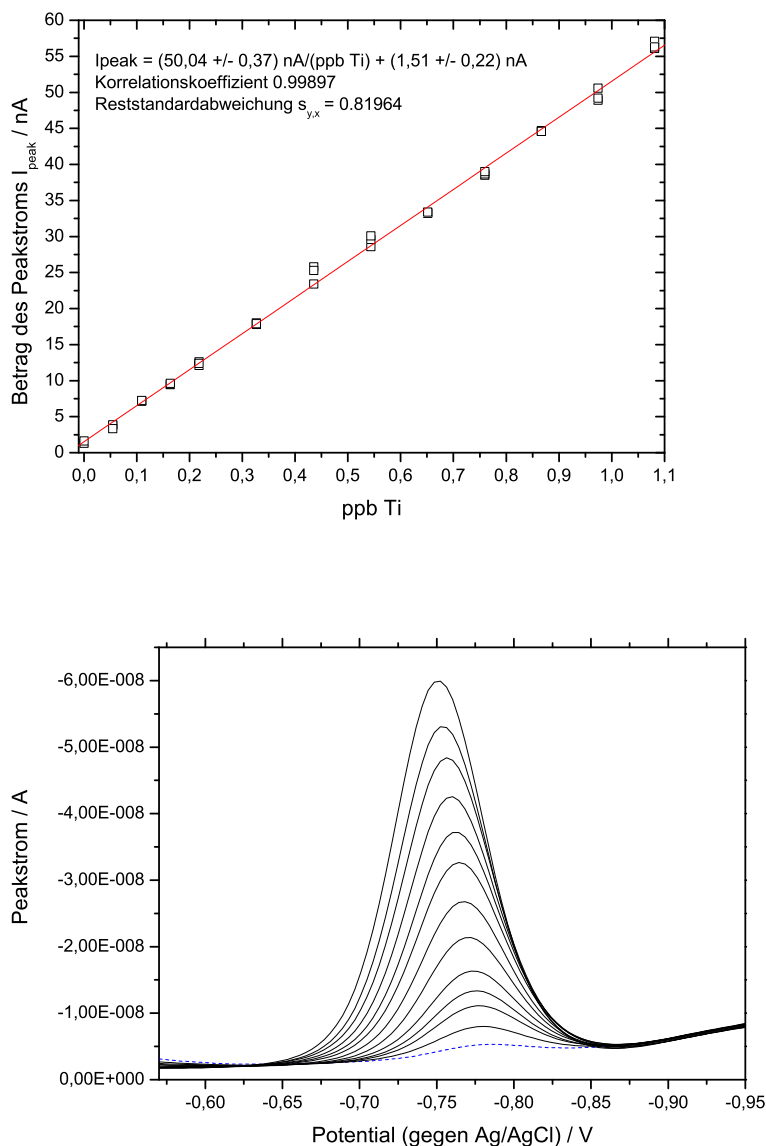
Anreicherungspotential (gegen Ag/AgCl) / mV	-570
Anreicherungszeit / s	60
Hg-Elektrodenoberfläche / mm ²	0,68
Pulsamplitude / mV	60
Pulszeit / s	0,1
Sweep rate / mV/s	40
Temperatur der Grundlösung / °C	25

3.2.10 Abschätzung der theoretischen Nachweisgrenze der AdSV-Titan-Bestimmungsmethode im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem aus Kalibriergeraden

Die Nachweisgrenze einer Analysenmethode lässt sich aus einer linearen Kalibrierfunktion $y = a + b \cdot x$ gemäß Gleichung 3.14 unmittelbar über die Reststandardabweichung bestimmen. Diese Vorgehensweise ist legitim, wenn der absolute Zufallsfehler der bestimmten Messgröße y unabhängig von deren Größe ist [82]. Dies ist im vorliegenden System der Fall.

Zunächst ist eine Kalibrierung im Massenkonzentrationsbereich $b_{Ti} = 0,055 \dots 1,081$ ppb Ti (entsprechend ca. 1,15... 22,57 nmol/l) mit den in Tabelle 3.3 wiedergegebenen Messparametern durchgeführt worden. In dem genannten Konzentrationsbereich besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Messgröße Peakstrom und der Titankonzentration in Lösung. Es wurden zwölf Kalibrierpunkte (Dreifachbestimmung) in oben genanntem Konzentrationsbereich aufgenommen, sowie eine Blindmessung durchgeführt. Aus den Kalibrierdaten wurde eine Kalibriergerade $I_{peak}(b_{Ti}) = 50,042 \cdot \frac{nA}{ppb} \cdot b_{Ti} + 1,508 \cdot nA$ (Korrelationskoeffizient $R = 0,99897$) mittels linearer Regression erhalten (siehe Abbildung 3.15 oben). Die Standardabweichungen des Achsenabschnitts bzw. der Steigung, sowie weitere statistische Kenngrößen sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. In Abbildung 3.15 unten

Abbildung 3.15: Kalibrierung der AdSV-Titan-Bestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem und zugehörige Polarogramme



sind weiterhin die zugehörigen Polarogramme (jeweils als arithmetisches Mittel aus drei Einzelbestimmungen) –einschließlich Blindmessung (gestrichelt)– gezeigt. Es ist in den Polarogrammen mit zunehmender Signalthöhe eine Verschiebung des Peakpotentials zu beobachten. Dies resultiert aus einer leichten Verschiebung des pH-Werts infolge sukzessiver Zugabe von salzsaurer Titan(IV)-Standardlösung. Der pH-Wert erniedrigt sich dabei in einem Bereich, in dem keine nennenswerte Veränderung der Empfindlichkeit der Methode infolge pH-Wertänderung eintritt. Im untersuchten Konzentrationsbereich besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Peakstrom und Titanmesszellenkonzentration.

Aus der Reststandardabweichung $s_{y,x}$ und den Parametern der Regressionsgerade berechnet sich die theoretische Nachweisgrenze x_{NWG} der Analysenmethode über den kritischen Messwert y_k (Gleichungen 3.14 und 3.13). Ein linearer Zusammenhang zwischen N Wertepaaren (x_i, y_i) kann durch eine Regressionsgerade $y = a + b \cdot x$ beschrieben werden. Die Reststandardabweichung $s_{y,x}$ dieser Regression ist gemäß Gleichung 3.12 aus den Fehlerquadratsummen $Q_{xx} = N \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$, $Q_{yy} = N \cdot \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2$ und

Tabelle 3.4: Statistische Kenngrößen der Kalibrierung der Ti-AdSV-Bestimmung in Abbildung 3.15 (60 s Anreicherung; 60 mV/s, sonst wie in Tabelle 3.1)

	Koeffizient	Standardabweichung	Konfidenzbereich (95 %)
b / nA/ppb	50,04	0,37	49,29...50,80
a / nA	1,51	0,22	1,06...1,96
R	0,99897		
$s_{y,x}$	0,81964		
N_c	12		
N_a	3		
y_k / nA	2,79		
x_{NWG} mit $t(95\%, f=10)$ / ppb	0,026		

$Q_{xy} = N \cdot \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i$ zugänglich.

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \left(Q_{yy} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}} \right)} \quad (3.12)$$

Der kritische Messwert y_k berechnet sich nach Gleichung 3.13 aus der Summe von Achsenabschnitt und zugehörigem Vertrauensbereich.

$$y_k = a + s_{y,x} \cdot t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{1}{N_a} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (3.13)$$

$t(P,f)$: t-Faktor (einseitig), N_c : Anzahl der Kalibrierstandards, N_a : Anzahl der Wiederholungsbestimmungen, \bar{x} : Mittelpunkt der Kalibriergeraden.

Der Gehalt an der Nachweisgrenze x_{NWG} ergibt sich dann aus den Geradenparametern:

$$x_{NWG} = \frac{y_k - a}{b} \quad (3.14)$$

Die Nachweisgrenze der Methode unter Berücksichtigung des Analysenblindwerts und unter Verwendung der Messparameter in Tabelle 3.3 berechnet sich zu 0,026 ppb Ti (entsprechend 0,54 nmol/l). Die Bestimmungsgrenze einer Analysenmethode als die Konzentration, die mit einer geforderten Präzision noch quantitativ bestimmt werden kann, entspricht in etwa dem Dreifachen der Nachweisgrenze. Titankonzentrationen im Spurenbereich einiger Nanomol pro Liter können also mit der AdSV-Methode noch quantitativ bestimmt werden. Bei Durchführung einer Kalibrierung (6 Punkte, 3 Wiederholungsmessungen) unter Verwendung der in Tabelle 3.1 genannten Einstellungen erhält man eine Nachweisgrenze von 0,044 ppb Ti (0,92 nmol/l). Verlängert man unter Beibehaltung der übrigen in Tabelle 3.1 genannten Einstellungen die Anreicherungszeit auf 90 s, ist eine Nachweisgrenze von 0,015 ppb Ti (entsprechend 0,31 nmol/l) aus einer Kalibrierung infolge höherer Empfindlichkeit b und geringer Reststandardabweichung (siehe Tabelle 3.6) berechenbar. Die ermittelten Nachweisgrenzen der AdSV-Bestimmung von Titan(IV) im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem können nicht direkt mit Literaturangaben verglichen werden, da unterschiedliche Probenmatrices, verschiedene voltammetrische Parameter/Apparaturen und Grundlösungen abweichender Zusammensetzung verwendet worden sind.

Tabelle 3.5: Analysenergebnisse der AdSV-Titanbestimmung von Lösungen bekannter Konzentration über Standardaddition

Ti in Lösung (Soll) / nmol/l	Ti gefunden (Analyse)/ nmol/l	Wiederfindung / %
1,824	1,801 ± 0,111	98,7 (92,7 ... 104,8)
4,555	4,398 ± 0,122	96,6 (93,9 ... 99,2)

Tabelle 3.6: Regressionsparameter einer Kalibrierung der AdSV-Ti-Bestimmung (90 s Anreicherung, sonst wie in Tabelle 3.1)

	Koeffizient	Standardabweichung	Konfidenzbereich (95 %)
b / nA/ppb	67,77	0,90	65,89...69,64
a / nA	3,05	0,19	2,68...3,41
R	0,99835		
$s_{y,x}$	0,44687		
N_c	6		
N_a	3		
y_k / nA	4,05		
x_{NWG} mit t (95 %, f=4) / ppb	0,015		

Gawrys et al. [71] geben für die Titanbestimmung in einer eisenhaltigen Aufschlusslösung einer Glasprobe von pH 3,0 als Nachweisgrenze 0,28 ppb bei 90 s Anreicherung, 10 mV/s Scanrate, 25 mV Pulsamplitude, 0,2 s Pulszeit und einer Elektrodenoberfläche von 1,2 mm² an. Die Grundlösung war 3,27 millimolar an Mandelsäure und 4,09 millimolar an KClO₃. Yokoi et al. [69] nennen in einem Grundelektrolyten (pH 3,0...3,3), der 4 millimolar an Mandelsäure und 45 millimolar an KClO₃ ist, unter Verwendung einer Anreicherungszeit von 60 s, einer Pulszeit von 0,1 s, einer Scanrate von 25 mV/s und einer Hg-Elektrodenoberfläche von 29 mm² eine Nachweisgrenze von 0,31 ppt. Die Wiederfindung bekannter Konzentrationen von aus Ti-Standardlösung abgeleiteten Proben durch die AdSV-Bestimmung unter Verwendung des Standardadditionsverfahrens ist in Tabelle 3.5 wiedergegeben. Es wurde die Auswerteprozedur der Gerätesoftware gemäß Abschnitt 3.1.2 auf Seite 54 verwendet. Die Wiederfindung der bekannten Konzentration gelingt bei den vorliegenden niedrigen Messzellenkonzentrationen sehr gut.

Die oben beschriebene voltammetrische Bestimmungsmethode ist somit gut geeignet um Titankonzentrationen, wie sie beim Lösevorgang von Titandioxid auftreten, zu bestimmen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass obige Kalibrierungen und Messungen unter idealen Bedingungen ausgehend von Standardlösung, d.h. ohne etwaigen Matrixeinfluss, durchgeführt worden sind. Auch ist eine Konzentrationsbestimmung über Kalibriergeraden wegen schlecht reproduzierbarer Empfindlichkeit der Methode über längere Zeiträume und möglichen Einflüssen von in verschiedenen Lösesystem enthaltenen Komponenten nicht realisierbar. Einzig die Standardadditionsmethode liefert robuste Ergebnisse (siehe Tabelle 3.5); sie wurde daher bei allen Konzentrationsbestimmungen verwendet. In „realen“ Proben aus Löseversuchen wurde eine niedrigere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und eine verringerte Empfindlichkeit der Methode festgestellt.

Durch eine Verlängerung der Anreicherungszeit, wie oben verdeutlicht, und Vergrößerung der Hg-Elektrodenoberfläche könnte das Nachweisvermögen weiter gesteigert werden. Entscheidender für eine deutlichere Erhöhung des Nachweisvermögens wären jedoch ei-

ne –bis jetzt nicht erfolgreiche– Verringerung des Analysenblindwerts sowie eine weitere Optimierung der Reproduzierbarkeit von Wiederholungsbestimmungen.

3.3 Quantitative Bestimmung von Zirkonium mittels AdSV

In Analogie zu Titan ist die direkte Bestimmung ionogenen Zirkoniums in wässrigen Lösungen mittels Polarographie nicht möglich. Auch sind spektralphotometrische Methoden [83, 84] angesichts der niedrigen Löslichkeit nicht praktikabel. Es kann aber ebenso wie im Fall von Titan eine quantitative Analyse über die elektrochemische Reduktion eines organischen Zirkoniumkomplexes nach adsorptiver Voranreicherung durchgeführt werden.

Konkret wurde mittels AdSV die Reduktion des Chelatkomplexes von Zirkonium mit Solochrom Violett RS, einem Dihydroxo-Azofarbstoff, in einem Acetatpuffersystem an der stationären Hg-Elektrode zur Konzentrationsbestimmung angewandt [85]. Die verwendeten Chemikalien weisen mindestens die Reinheit p.a. auf. Bezüglich der Reinheit der verwendeten Säuren und des Wassers gilt sinngemäß Abschnitt 3.2 auf Seite 54. Als Standardlösung wurde ausgehend von einem AAS-Standard 1 g/l (Fluka) mit HCl verdünnte Zr-Lösung der Konzentration 10 mg/l hergestellt. Die Reinigungsprozedur der Probengefäße erfolgt wie in Kapitel 6.1 auf Seite 111 beschrieben.

Durchführung der Messung: Für die quantitative Bestimmung von Zirkonium(IV) mit Solochrom Violett RS werden ausgehend vom Feststoff folgende wässrige Lösungen hergestellt:

- Essigsäure-Natriumacetat-Puffer (0,05 M an Acetat; pH 4,7)
- 0,1 mM Solochrom Violett RS-Lösung, Dyomics GmbH

Zur Herstellung eines Liters Essigsäure-Natriumacetat-Puffer sind 6,804 g Natriumacetat-Trihydrat (p.a., Merck) in etwas Reinstwasser in einem 1000-ml-Maßkolben zu lösen, 2,85 ml Essigsäure (100 %, p.a., Roth) zuzusetzen. Es ist dann auf 1000 ml aufzufüllen. Die nun vorliegende Lösung weist einen pH-Wert von ca. 4,7 auf.

In die voltammetrische Zelle werden 10 ml 0,05 M Acetatpuffer und 150 μl 10^{-4} M wässrige Solochrom Violett RS-Lösung überführt. Die Messzellenkonzentration der Azoverbindung ist dann etwa $1,5 \cdot 10^{-6}$ M. Die durch Auflösen des Feststoffs in Wasser erhaltene Farbstofflösung sollte höchstens drei Tage verwendet und dunkel im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Es schließt sich nach dem Spülen der Grundlösung mit N_2 oder Ar nach 250 sekundiger Voranreicherung an der HMDE eine Blindmessung im Potentialbereich -0,1...-1,2 V (gegen Ag/AgCl) an. Nun wird die Probelösung zugesetzt und 60 Sekunden mit Inertgas gespült. Nach wiederum jeweils 60-sekundiger Anreicherung erfolgen drei Wiederholungsmessungen der Lösung. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt über dreifache Standardaddition (je drei Wiederholungsmessungen). Nach der Standardzugabe wurde dabei jeweils 45 Sekunden mit Inertgas gespült.

Im Voltammogramm sind zwei Signale bei etwa -385 mV bzw. -490 mV (gegen Ag/AgCl) zu erkennen. Das Reduktionssignal bei -385 mV ist dem Zr-Solochrom Violett RS-Komplex zuzuordnen. Der Reduktionspeak bei -490 mV hingegen verändert sich bei weiterer Zugabe von Zr-Standardlösung nicht. Eine Zuordnung dieses Signals zur Reduktion des Farbstoffs erscheint fraglich, da diese bei gegenüber der Zr-Solochrom Violett RS-Reduktion positiveren Potentialen erfolgen sollte [85].

Tabelle 3.7: Voltammetrische Parameter der Zirkoniumbestimmung mit Solochrom Violett RS

Anreicherungspotential (gegen Ag/AgCl) / mV	-300
Anreicherungszeit / s	60
Hg-Elektrodenoberfläche / mm ²	0,53
Pulsamplitude / mV	60
Pulszeit / s	0,04
Sweep rate / mV/s	30,5
Temperatur der Grundlösung / °C	25

Tabelle 3.8: Regressionsparameter einer Kalibrierung der AdSV-Zr-Bestimmung

	Koeffizient	Standardabweichung	Konfidenzbereich (95 %)
b / nA/ppb	1,403	0,017	1,336...1,441
a / nA	0,097	0,063	-0,034...0,229
R	0,99848		
s _{y,x}	0,15960		
N _c	6		
N _a	3		
y _k / nA	0,46		
x _{NWG} mit t (95 %, f=4) / ppb	0,256		

Störend für die quantitative Zirkoniumbestimmung mit dieser AdSV-Methode wirkt sich die Gegenwart von Titan(IV) aus. Bei Zusatz von Titan-Standard tritt ein mit dem Zirkoniumreduktionspeak überlappendes Signal der Titan-Solochrom Violett RS-Reduktion bei ca. -330 mV (gegen Ag/AgCl) auf.

Die voltammetrischen Parameter der Zr-AdSV-Methode sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Die Zr-AdSV-Methode ist weniger empfindlich als die Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäure-System. Aus einer aufgenommenen 6-Punkt-Kalibrierung im Massenkonzentrationsbereich $b_{Zr} = 0,984 \dots 5,877$ ppb Zr (entsprechend ca. 10,79...64,42 nmol/l) kann eine theoretische Nachweisgrenze von 0,256 ppb (entsprechend 2,81 nmol/l Zirkonium) berechnet werden (siehe Tabelle 3.8). Die quantitative Bestimmung der in Löseversuchen mit ZrO₂ auftretenden Konzentrationen ist somit im Sauren, pH 1 bis etwa pH 1,7, wo Löslichkeiten im Größenordnungsbereich 10⁻⁸ mol/l ... 10⁻⁶ mol/l gefunden werden, möglich.

3.4 ICP-MS

Zu Vergleichszwecken wurde die Titankonzentration einiger Proben aus Löseversuchen zusätzlich mittels ICP-MS (Gerät PQ3-S (ThermoElemental)) bestimmt. Die Probelösungen (etwa 10 ml) wurden vor der Analyse nochmals filtriert (Porengröße 0,025 μm) um eine vollständige Abtrennung etwaiger noch nicht abgetrennter Titandioxid-Nanopartikel sicherzustellen. Mittels dynamischer Lichtstreuung waren in den zu untersuchenden Lösungen keine Partikel detektierbar.

Bei der ICP-MS-Analyse wird in einem Argon-Gasstrom die flüssige Probe als Aerosol zum an eine HF-Spule induktiv gekoppelten Plasma (ICP) gefördert. Durch die hohen Temperaturen im Plasma (6000 bis 10000 Kelvin) und die ziemlich lange Verweilzeit

Tabelle 3.9: apparative Parameter des ICP-MS PQ3-S bei der Titanbestimmung

Massenfilter	Quadrupol
in Plasma eingekoppelte Leistung	1350 W
äußerer Ar-Gasstrom	13,5 l/min
Hilfsgasstrom	1 l/min
Transportgasstrom	0,86 l/min

der Probe erfolgen dort Atomisierung und die Ionisierung optimal und quantitativ [86]. Die erzeugten Titankationen werden in ein Massenfilter geleitet und dort gemäß ihrem Ladungs-Masse-Verhältnis abgelenkt. Sie treffen auf einen Sekundärelektronenvervielfacher und der resultierende SEV-Strom wird als konzentrationsproportionales Signal detektiert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt nach der Standardadditionsmethode durch Aufstockung mit Lösungen bekannter Titankonzentration. Die quantitative Bestimmung wurde nach den Isotopen ^{47}Ti und ^{48}Ti durchgeführt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,2 ppb. Die apparativen Parameter können Tabelle 3.9 entnommen werden.

Kapitel 4

Spektralphotometrische Bestimmung von Silizium in wässrigen Lösungen

Die Bestimmung gelösten Siliziums in Wasser ist mit der Malachitgrünmethode nach Motomizu et al. [87] möglich. Es handelt sich dabei um eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode, bei der die Bildung eines Komplexes des Triphenylmethanfarbstoffes Malachitgrün mit einer Heteropolysäure des Silikats ausgenutzt wird. Durch den Zusatz von Malachitgrün erreicht man eine Verstärkung der Absorbanz der lichtabsorbierenden Molybdatokieselsäure. Konzentrationsproportionales Signal bei photometrischen Bestimmungen ist die Extinktion bzw. die Absorbanz im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Die photometrische Bestimmungsmethode für Silikat ist in der Arbeitsgruppe schon länger etabliert und erfolgreich in mehreren Untersuchungen angewandt worden [55,56,88]. Es ist komplett auf den Einsatz von Glaslaborgeräten zu verzichten, um potentielle unerwünschte Silikatquellen auszuschließen. Zur Herstellung sämtlicher Lösungen ist Reinstwasser verwendet worden.

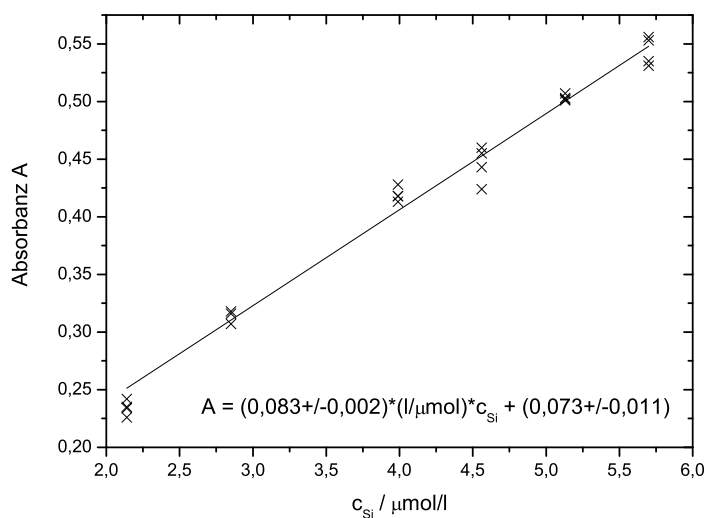
Durchführung der Messung: Für die spektralphotometrische Bestimmung von Silikat nach der Malachitgrünmethode werden folgende wässrige Lösungen hergestellt:

- 5 m-% Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 500, p.a., Fluka)
- 0,2 M (bezogen auf Mo) Ammoniumheptamolybdat-Lösung ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ p.a., Merck)
- 4 mM Malachitgrünoxalatlösung, Merck
- 3,75 M Schwefelsäure, p.a., Roth

Eine transparente (kolloidale) Polyvinylalkohollösung erhält man durch „Lösen“ von 25 g Polyvinylalkohol in einem 500-ml-Kolben mit 450 ml Reinstwasser bei 70 °C unter Rühren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Schwefelsäurelösung sollte zur Bestimmung des Titers mit NaOH-Maßlösung gegen Bromthymolblau titriert werden. Die Polyvinylalkohol- und die Molybdatlösung sollten nach dem Ansetzen nicht länger als vier Wochen verwendet werden; bei Verwendung über diesen Zeitraum hinaus ist das Auftreten von Fällungen in den Lösungen beobachtet worden.

Die Konzentrationsbestimmung der Probelösungen erfolgt anhand einer zuvor aufgenommenen Kalibrierung mittels gewichteter Regression (analog zur in Abschnitt 3.1.2 auf Seite 54 beschriebenen Prozedur). Die Absorbanzen der Kalibrierlösungen und der Probelösungen werden dabei stets um die Absorbanz als Blindwert korrigiert, den Reinstwasser

Abbildung 4.1: Beispiel einer Kalibrierfunktion zur photometrischen Bestimmung von Silizium nach Motomizu et al.



nach Durchlaufen des analytischen Prozesses aufweist (vier Parallelbestimmungen). Der Blindwert wurde dabei für jede an einem Tag gemessene Probenreihe separat ermittelt. Als Silizium-Standard wurde eine 1 g/l Si-AAS-Standardlösung (Fluka) verwendet.

Im Konzentrationsbereich 1,14 $\mu\text{mol/l}$. . . 5,70 $\mu\text{mol/l}$ wird eine 6-Punkt-Kalibrierung erstellt. Pro Kalibrierpunkt werden je vier Parallelbestimmungen durchgeführt. Das gewünschte Volumen an Si-Standardlösung oder Probelösung wird in je einen 25-ml-PMP-Maßkolben pipettiert, etwa 20 ml Reinstwasser werden zugesetzt. Nun gibt man pro Kolben 1 ml 3,75 M Schwefelsäurelösung, sowie 1,5 ml der 0,2 M Ammoniumheptamolybdatlösung zu und kocht die Lösungen 10 Minuten im siedenden Wasserbad. Die Kochprozedur soll die Hydrolyse in der Lösung enthaltener oligomerer Kieselsäuren vor der Bildung der Heteropolysäure bewirken. Nach dem Kochen werden die PMP-Kolben in einem Eis-Wasser-Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt; es werden nun je 0,5 ml Malachitgrünlösung und Polyvinylalkohollösung zugesetzt. Die Kolben werden bis zur Marke aufgefüllt, die Lösungen durch Schütteln durchmischt. Nach 60 Minuten Stehenlassen wird am Spektralphotometer Spekol 220 (Carl Zeiss Jena) die Extinktion bei 595 nm bestimmt.

Kapitel 5

Zur Löslichkeit oxidischer Nanopartikel im wässrigen System

In der vorliegenden Arbeit wurde das Löseverhalten von nanoskaligen Partikeln ausgewählter Oxide, deren Bulkphasen geringe Löslichkeiten im wässrigen Medium aufweisen, untersucht. Das Löseverhalten ist dabei von einer Vielzahl von Parametern abhängig, wobei als besonders wichtige Einflussgrößen die Teilchengröße, die Grenzflächen- spannung Partikel-Lösung, der Ladungszustand der Partikeloberfläche, als auch deren Hydrolyse- /Hydratisierungsgrad, die Lösechemie der vom Metalloxid ableitbaren Komplexe, sowie die Temperatur im Lösesystem zu nennen sind. Aus dieser Aufreihung wird deutlich, dass der pH-Wert im System einen entscheidenden Faktor im Hinblick auf die Gleichgewichtslöslichkeit und die Lösekinetik von Metalloxiden darstellt, da einerseits die Lösechemie des zum Oxid zugehörigen Metallions, als auch andererseits der Ladungszustand der Metalloxydoberfläche –von der ja der Lösevorgang, in dem nach allgemeiner Ansicht insbesondere geladene Oberflächengruppen eine Rolle spielen- ausgeht, eine je nach Metall verschiedene pH-Abhängigkeit aufweist. Im Folgenden soll daher zunächst auf die Komplexchemie von Titan (und Zirkonium) im untersuchten System eingegangen werden. Das in der Literatur beschriebene Verhalten von Titan im Wässrigen wird dabei eigenen Messungen zur Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert des Lösesystems und einer aus diesen Messungen ableitbaren Komplexverteilung gegenübergestellt. Aus den Lösedaten wurde das Löslichkeitsprodukt von Titandioxid abgeschätzt, das mit vorliegenden Literaturwerten verglichen wird. Auch ein Vergleich eigener Resultate mit anderen Publikationen über das Gleichgewichtslöseverhalten von Zirkoniumdioxid wird gezogen.

5.1 Komplexchemie von Titan(IV) im untersuchten Lösesystem

Da der Löseprozess wie ausgeführt von der Grenzfläche Festkörper-wässrige Elektrolytlösung ausgeht, ist das Verständnis der Komplexchemie von Titan im wässrigen Medium von essentieller Bedeutung um sowohl die ausgeprägte pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxidnanopartikeln, als auch die niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen, interpretieren zu können. Titandioxid wird in vielen Lehrbüchern als in Wasser unlöslicher, auch gegenüber Mineralsäuren relativ resistenter, anorganischer Feststoff beschrieben. Eine merkliche Löslichkeit sei nur in konzentrierter heißer Schwefelsäure gegeben. Titan(IV) liegt dann in Lösung als $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ vor; diese Ionen enthalten zusätzlich komplexgebundenes Wasser und Hydrogensulfat (vgl.

$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)]^+_{aq}$ bzw. $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)]^+_{aq}$. [4]. In schwefelsauren Lösungen wird aber auch die Existenz des freien Titanylions TiO^{2+} und eines Ions $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ für $\text{pH} < 0,3$ [89] postuliert. Ob Titan(IV) im Sauren als zweifach positiv geladenes Ion nun als TiO^{2+} oder als $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ vorliegt, ist nicht abschließend geklärt. Ramanspektroskopische Untersuchungen [90] in Analogie zum Nachweis des existenten Vanadyliions, sowie Untersuchungen zur Reduktion von Titan(IV) [91] mit Chrom(II) und NMR-Untersuchungen [92], als auch das aus schwefelsauren Lösungen isolierbare Komplexsalz TiOSO_4 deuten darauf hin, dass ein TiO^{2+} -Ion existiert. In vielen Untersuchungen zur Gleichgewichtslöslichkeit wurde willkürlich eine der beiden möglichen Strukturen ohne Kenntnis über die tatsächliche Konstitution des Ions in Lösung angenommen. Die gemachten Beobachtungen lassen sich dabei mit beiden Strukturvorschlägen erklären. Comba et al. [92] postulieren ein Gleichgewicht zwischen den Spezies TiO^{2+} und $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$.

Über die Komplexchemie von Titan in salzsauren Lösungen ist wenig bekannt. Die Angaben in der Literatur sind widersprüchlich. So wird die Existenz von Hydroxochlorokomplexen im salzsauren Medium neben $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ vermutet [22, 93]; in chloridhaltigen (1,5 mol/l Chlorid-Konzentration) und stark sauren ($\text{pH} < 0$) Lösungen wurden in Abwesenheit von TiO_2 die Komplexionen TiOCl^+ und TiOCl_2 neben TiO^{2+} und oligomeren Komplexkationen vorhergesagt [61, 94]. Ciavatta et al. [93] bestätigen die Existenz von Chlorokomplexen des Titans in stark chloridhaltigen (12 mol/l LiCl), salzsauren Systemen, kommen aber zum Schluss, dass bei niedrigeren Stoffmengenkonzentrationen an Chlorid (3 mol/l) der größte Stoffmengenanteil des in Lösung befindlichen Titans ($> 95\%$) nicht mit Chlorid komplexiert, sondern als $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ und nicht als TiO^{2+} vorliegt. Auch Tribalat et al. [95] sehen keine Hinweise auf das Vorliegen von Hydroxochlorokomplexen in Lösungen einer Chloridkonzentration im Bereich 0,1...1,0 mol/l.

In Perchlorsäure bis zu einer Konzentration von 1,5 mol/l liegt Titan(IV) in Form von $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ vor, bei höheren Perchlorsäurekonzentrationen wird die Bildung eines Titanperchloratkomplexes vermutet [89]. Weiterhin kennt man Fluorokomplexe und Thiocyanatokomplexe von Titan(IV) [61, 95].

In alkalischen Phosphatlösungen sind die Komplexe $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}(\text{PO}_4)^{3-}$ und $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2^{4-}$ bzw. $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)]^{2-}$, $[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2-}$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{HPO}_4)]^{3-}$ nachgewiesen worden [96, 97]; Einaga et al. postulieren ein Ion TiOHPO_4 ,_{aq}. [98] in phosphorsauren Lösungen. Aus Untersuchungen zum Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von Titandioxidnanopartikeln aus Organotitanaten sind intermediär auftretende Komplexe $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OR})_{4-x}$ (R: organischer Rest) bekannt. Im Alkalischen wird ein anionischer Hydroxo- bzw. Oxokomplex der Konstitution $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ bzw. $[\text{HTiO}_3]^-$ vermutet [97, 99].

Unter reduzierenden Bedingungen, wie sie bei Durchführung von Löseversuchen in Anwesenheit von Zink oder Eisen herrschen, ist weiterhin mit der Bildung von Titan(III)-Komplexen [100], sowie gemischten Titan(III)-Titan(IV)-Komplexen [94, 101] zu rechnen. Ein Titan(III)hexaaquaion ist bekannt. Auf die umfangreiche Komplexchemie von Titan(III) soll hier nicht eingegangen werden, da die Versuche weder unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt worden sind, noch Titanoxide eingesetzt worden sind, die zuvor reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wurden. Es ist bekannt, dass an der Oberfläche von reduktiv behandeltem Titandioxid Titan(III)-Spezies vorliegen können. Bei weitergehender Reduktion (z. B. mit Kohlenstoff oder auch elektrochemisch) gehen Titan(IV)oxide in die nichtstöchiometrischen Magneli-Phasen über. Diese Phasen können auch unter reduktiven Lösebedingungen entstehen [61]. Die Remissionspektren und Röntgendiffraktogramme der untersuchten Titanoxide –sowohl der Ausgangsoxide, als auch der aus den Löseversuchen abgetrennten Oxide– liefern jedoch keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein etwaiger Ti(III)-Phasen. Komplexe von Titan der Oxidationsstufe +II müssen

ebenso nicht berücksichtigt werden, da in den Versuchen weder von Titanverbindungen dieser Oxidationsstufe ausgegangen wurde, noch Ti(II) im Wässrigen stabil ist [61].

In wässrigen Lösungen ($\text{pH} > 1$) zeigt vollkristallines Titandioxid Gleichgewichtslöslichkeiten im ppb- und teils sub-ppb-Bereich. Vielleicht liegt es daran, dass recht wenige systematische Studien zur Komplexchemie von Titan im Wässrigen und insbesondere zur Löslichkeit von Titandioxid in wässrigen Systemen [97, 99] durchgeführt worden sind, da die in Lösung anzutreffenden Konzentrationen nur mit Analysemethoden der Spurenanalytik erfasst und quantifiziert werden können. In älterer Literatur wurde angesichts der schwierigen Erfassbarkeit des gelösten Titans zum Teil festgestellt, es existiere keine Komplexchemie des Titans im wässrigen Medium [102]. Die wenigen verfügbaren Lösedaten und Vorstellungen zur Komplexverteilung sind zudem uneinheitlich, da die Titankonzentrationen mit verschiedenen Bestimmungstechniken erfasst worden sind und weiterhin von unterschiedlichen Festphasen, wie geblühtem Titandioxid der Anatas- oder Rutilmodifikation [97, 99], frisch gefälltem Titanoxid oder hydratisiertem Titandioxid [103, 104] oder Titanhydroxid/Titanoxidhydrat [105–108] ausgegangen worden ist. Diese festen Phasen unterscheiden sich deutlich in ihren Löslichkeiten und bestimmen damit unmittelbar die Komplexchemie der mit der Festphase im Gleichgewicht stehenden Lösung.

Die der Literatur entnehmbaren Gleichgewichtskonstanten für ein und dieselbe Reaktion unterscheiden sich teilweise erheblich. Hypothetisches freies Titan(IV) ist der Stellung des Metalls im Periodensystem der Elemente entsprechend ein hochgeladenes Metallkation, d.h. das Verhältnis der formalen Ladungszahl zum Ionenradius ist recht groß. Derartige hochgeladene Ionen liegen in wässriger Lösung weder als freies Kation Ti^{4+} noch in vollkommen hydratisierter Form als $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ –selbst in Lösungen mit sehr kleinem pH-Wert–, sondern vielmehr in hydrolysierten Form als TiO^{2+} bzw. $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ vor [4]. Vereinzelt findet man in der Literatur aber auch Studien [95, 109], die ein Ion TiOH^{3+} im pH-Bereich bis 1 annehmen.

Das typische Verhalten von Titanverbindungen, wie z.B. TiCl_4 , TiOSO_4 und Organotitanaten im Wässrigen ist charakterisiert durch sofortige Hydrolyse unter Bildung von polymerem $\text{Ti}(\text{OH})_{4,s}$ bzw. $\text{TiO}(\text{OH})_{2,s}$, wobei die über oligomere Zwischenstufen [110–112] verlaufende Kondensation bis hin zu mehr oder weniger stark hydratisiertem $\text{TiO}_{2,s}$ erfolgen kann. Die in Lösung noch ionogen vorliegende Konzentration von Titankomplexen ist sehr gering und stark abhängig von der Natur des Festkörpers, mit dem die Komplexe im Lösegleichgewicht stehen. Die untersuchten Lösesysteme bestehen im Ausgangszustand der Versuche aus wässrigen NaCl-Lösungen einer Konzentration von 10^{-1} mol/l, die mit HCl bzw. NaOH auf den gewünschten Nominal-pH-Wert des Experiments eingestellt wurden, sowie aus TiO_2 -Festkörper. Angesichts der chemischen Zusammensetzung des Lösesystems liegt nahe, dass die Komplexchemie in Lösung durch monomere oder polymere Hydroxo- bzw. Oxokomplexe von Titan und eventuell gemischte Hydroxochlorokomplexe der formalen Zusammensetzung $\text{Ti}(\text{OH})_y\text{Cl}_{4-y}$ (evtl. auch polymer) bzw. Oxochlorokomplexe bestimmt werden könnte. Für polymere Metallhydroxokomplexe ergäbe sich demnach eine Abhängigkeit der Komplexverteilung vom pH-Wert und der Metallionenkonzentration in Lösung, bei monomeren Titanhydroxokomplexen wäre nur eine pH-Abhängigkeit feststellbar. Im Fall von Hydroxochlorokomplexen wären Abhängigkeiten der Komplexverteilung von der Chloridionenkonzentration im System und vom pH-Wert –bei Vorliegen polymerer Hydroxochlorokomplexe zusätzlich auch von der Metallionenkonzentration– gegeben. Wie man aus diesen Überlegungen erkennt, kann die vernünftige Beschreibung der Komplexverteilung im realen System in Gegenwart vieler denkbarer, sich gegenseitig beeinflussender Komplexgleichgewichte ziemlich anspruchsvoll werden. Es muss zunächst abgeklärt werden, welche der im System prinzipiell möglichen Komplexe in Bezug auf die Gesamtkonzentration in signifikanten Molanteilen vorliegen,

um zu einer zweckmäßigen und quantifizierbaren Beschreibung der Gleichgewichtslöslichkeit gelangen zu können.

5.1.1 Die Komplexbildungskonstante

Betrachtet man eine chemische Reaktion $aA + bB = cC + dD$, kann man die der Reaktion zugehörige thermodynamische Gleichgewichtskonstante

$$K_{eq} = \frac{a(C)^c \cdot a(D)^d}{a(A)^a \cdot a(B)^b} = \frac{c(C)^c \cdot c(D)^d}{c(A)^a \cdot c(B)^b} \cdot \frac{\gamma(C)^c \cdot \gamma(D)^d}{\gamma(A)^a \cdot \gamma(B)^b} = Q \cdot \frac{\gamma(C)^c \cdot \gamma(D)^d}{\gamma(A)^a \cdot \gamma(B)^b}$$

definieren, wobei $a(A)$, $a(B)$... die Aktivitäten der Stoffe A, B... darstellen und a, b, \dots die Stöchiometrikoeffizienten der Reaktion sind. Die Aktivität eines Stoffes lässt sich als Produkt seiner molaren Konzentration c und seines Aktivitätskoeffizienten γ ausdrücken. Bei der experimentellen Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten wird zunächst immer die scheinbare oder stöchiometrische Gleichgewichtskonstante Q bestimmt, aus der die um Aktivitätseinflüsse korrigierte, wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{eq} zugänglich ist.

Die zu einer Reaktion $n M^{m+} + o L^{l-} = [M_n L_o]^{[n(m+) + (o)l-]}$ gehörige Gleichgewichtskonstante wird als kumulative Komplexbildungskonstante $\beta_{n,o}$ bezeichnet. Die Umkehrung der Reaktion wird durch die ihr zugehörige Komplexzerfallskonstante $Z_{n,o} = \frac{1}{\beta_{n,o}}$ beschrieben [4].

Die zu einer Reaktion $[ML_o]^{[(m+) + (o)l-]} + L^{l-} = [ML_{o+1}]^{[(m+) + ((o+1)l-)]}$ gehörige Gleichgewichtskonstante wird als Stufenbildungskonstante bezeichnet.

Ist an der Reaktion eine feste Phase beteiligt, so ist ihre Aktivität gleich 1. Die Aktivität von H_2O ist gemäß folgender Definitionen für die Gleichgewichtskonstanten gleich 1. Aus Gründen der besseren Nachvollziehbarkeit werden in den Übersichten die zu den Gleichgewichtskonstanten (i. A. Komplexbildungskonstanten) zugehörigen Reaktionen angegeben. In den Definitionen der stöchiometrischen Gleichgewichtskonstanten Q sind molare Einheiten (mol/l) als Konzentrationsmaß verwendet worden.

5.1.2 Oligomere Titankomplexe

Zunächst sei darauf eingegangen, inwieweit oligomere Titankomplexe, d.h. Titankomplexe mit mehr als einem Zentralmetall, im Wässrigen eine Rolle spielen. In einer Arbeit von Comba et al. [92] wurden Titansalzhydrolysate im Sauren mittels ^{17}O -NMR-Spektroskopie untersucht. Nach Auswertung der Messungen wurden die oligomeren Komplexkationen $[Ti_3O_4]^{4+}$, $[Ti_3O^{\alpha}_3O^{\beta}_2H_3]^{5+}$ und $[Ti_4O^{\alpha}_4O^{\beta}_2H_4]^{8+}$ postuliert und stöchiometrische Komplexbildungskonstanten Q dieser Spezies bezogen auf das Monomer TiO^{2+} in einem Sulfat-/Perchloratsystem der Ionenstärke 4,0 (siehe Tabelle 5.1) angegeben. α und β bezeichnen dabei magnetisch nicht äquivalente Atome. Diese Oligomere bilden sich jedoch erst bei relativ hohen Titankonzentrationen größer gleich 0,05 mol/l und in stark sauren Medien (H^+ -Konzentrationen im Bereich 1,0 mol/l. . . 2,5 mol/l). Einaga et al. [111, 112] postulieren ein Polykation $[Ti_8(OH)_{12}]^{4+}$, das im Sauren neben TiO^{2+} und einem neutralen Ion $TiO(OH)_{2,aq}$ vorliegen soll (siehe Tabelle 5.1). Auch hier ist ein nennenswerter Anteil des Polyions an der Gesamtstoffmenge gelösten Titans nur im Sauren ($pH < 1$) und bei Vorliegen hoher Titankonzentrationen in Lösung gegeben. Thomas et al. [110] und Sheytanov et al. [113] berichten zwar von Hinweisen auf das Vorliegen polymerer Titankomplexe in wässrigen Systemen höher Titankonzentration, geben jedoch keine konkreten Strukturvorschläge und somit auch keine Werte für Komplexbildungskonstanten an. In Gegenwart von Heteropolyanionen wurden mehrkernige Titanionen im Wässrigen nachgewiesen [114]. In den genannten Arbeiten wurde stets von in Bezug auf Titandioxid bzw. Titanhydroxid sehr stark übersättigten Titanlösungen ausgegangen.

Tabelle 5.1: stöchiometrische Bildungskonstanten Q (298 K) für oligomere Titankomplexe nach Comba et al. und Einaga et al.

	log Q (298 K)	Fehler (log Q (298K))
Comba et al. (298 K; Ionenstärke 4,0; Sulfat-/Perchloratsystem)		
$3 \text{ TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ti}_3\text{O}_4]^{4+} + 2 \text{ H}^+$	0,38	0,06
$3 \text{ TiO}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = [\text{Ti}_3\text{O}^\alpha_3\text{O}^\beta_2\text{H}_3]^{5+} + \text{H}^+$	1,64	0,06
$4 \text{ TiO}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = [\text{Ti}_4\text{O}^\alpha_4\text{O}^\beta_2\text{H}_4]^{8+}$	2,31	0,03
Einaga et al. (298 K; Ionenstärke 2,0; Chloridsystem)		
$8 \text{ TiO}^{2+} + 12 \text{ H}_2\text{O} = [\text{Ti}_8(\text{OH})_{12}]^{4+} + 12 \text{ H}^+$	-1,68	-
$\text{TiO}^{2+} = \text{TiO}(\text{OH})_{2,aq.} + 2 \text{ H}^+$	-4,71	0,01

Zur Veranschaulichung des Konzentrationseinflusses wurde nach den Daten von Einaga et al. die Speziesverteilung für verschiedene Konzentrationen von TiO^{2+} im System berechnet (Abbildung 5.1). Die Rechnungen erfolgen ohne Korrektur um Ionenstärkeinflüsse nach den in Tabelle 5.1 genannten stöchiometrischen Komplexbildungskonstanten Q. Da Aktivitätseinflüsse nicht berücksichtigt wurden, ist $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ für den Aktivitätskoeffizienten des Hydroniumions in der Definition $\text{pH} = -\log(\gamma_{\text{H}^+} \cdot c(\text{H}^+))$ angenommen worden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass in Lösungen mit geringem Titangehalt –im Bereich von $\mu\text{mol/l}$, wie sie in unserem Fall vorliegen– polymere Spezies de facto ohne Bedeutung sind. Es liegt dann nach dieser Komplexspeziesverteilung im Säuren bis zu einem pH-Wert von etwa 1,5 nur ein monomeres zweifach positiv geladener Komplex vor. Ähnliche Resultate erhält man bei Rechnungen zur Speziesverteilung nach Comba et al. Demnach ist im untersuchten Lösesystem mit pH-Werten im Bereich 1...13 und den niedrigen in Lösung vorliegenden Titankonzentrationen von maximal einigen 10^{-6} mol/l, die von der Auflösung fester Titandioxidpartikel herrühren, nicht mit der Existenz von oligomeren Titanionen zu rechnen. Oligomere und polymere Spezies spielen jedoch zweifelsohne eine entscheidende Rolle bei der Fällung von Kolloiden aus stark übersättigten Lösungen und sind insoweit als Zwischenstufen im Sol-Gel-Prozess oder bei Fällungen auf dem Weg vom Monomer in Lösung hin zum polymeren Festkörper von Belang.

5.1.3 Monomere Hydroxochloro-/Oxochloro-Titankomplexe

Der Literatur lassen sich die in Tabelle 5.2 zusammengefassten Komplexstabilitätskonstanten (bei 25°C) für Chlorokomplexe von Titan(IV) entnehmen (vgl. Tabelle 5.2 auf Seite 83 nach Kelsall et al. [61]). Im Säuren bilden sich derartige Komplexe durch Reaktion von Chlorid mit TiO^{2+} . Berechnet man die Komplexverteilung in einem Lösesystem in Abhängigkeit von der Chloridionenkonzentration und der Titankonzentration in Lösung, erhält man das in Abbildung 5.2 auf Seite 82 dargestellte Ergebnis. Die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung von Aktivitätseinflüssen.

Demnach haben die Komplexionen TiOCl^+ und TiOCl_2 in einem Lösesystem von pH 1,0 und einer Gesamtchloridionenkonzentration von 0,2 mol/l einen Anteil von etwa 8 % des Molenbruchs der in Lösung befindlichen Titanstoffmenge. Das restliche gelöste Titan(IV) liegt nach dieser Modellvorstellung als TiO^{2+} vor. Es sind weiterhin die Ergebnisse von Rechnungen für Lösesysteme bis 1 mol/l Chloridionenkonzentration und zum Anteil des Komplexes TiOCl^+ in Abhängigkeit vom pH-Wert in wässrigen salzsauren Systemen mit 0,1 mol/l Chloridhintergrundionenkonzentration dargestellt. Wie zu erkennen ist, treten Chlorokomplexe des Titans mit mehr als zwei Cl^- -Liganden erst bei höheren Chloridionenkonzentrationen auf. Sie müssen somit in wässrigen Systemen mit Chloridio-

Abbildung 5.1: Komplexverteilung oligomerer Titankomplexe bei unterschiedlichen Ti-tankonzentrationen in Lösung (25 °C) nach Einaga et al.

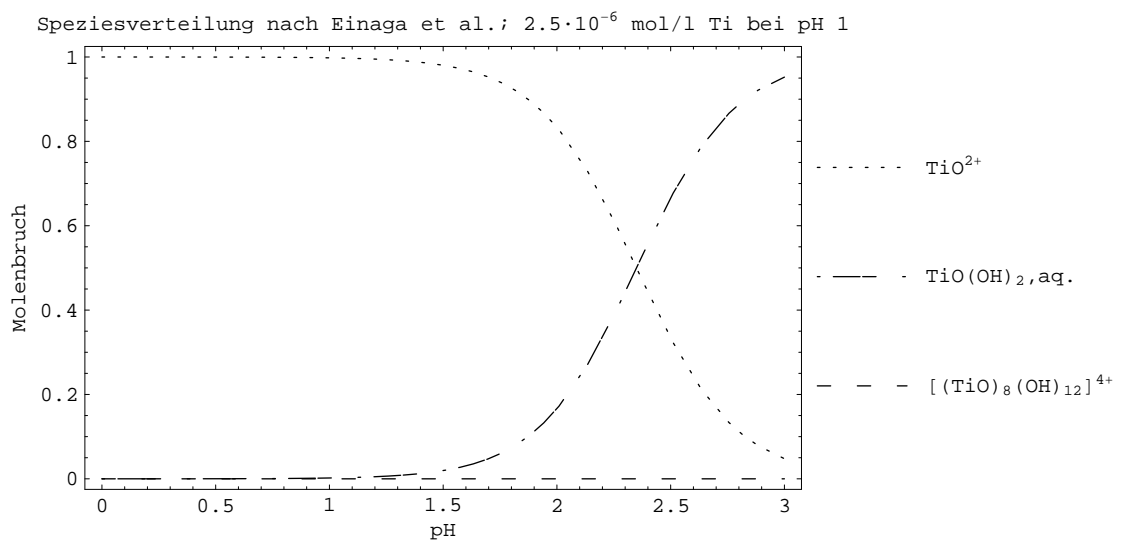
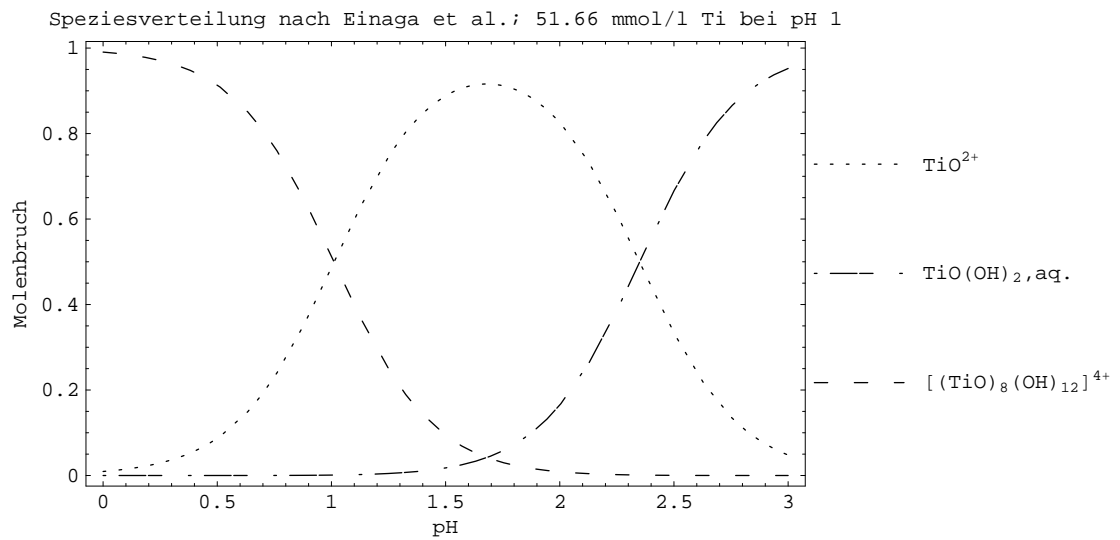


Abbildung 5.2: Speziesverteilung von Titanoxochlorokomplexen bei pH=1 in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration bei 298 K nach Kelsall et al.

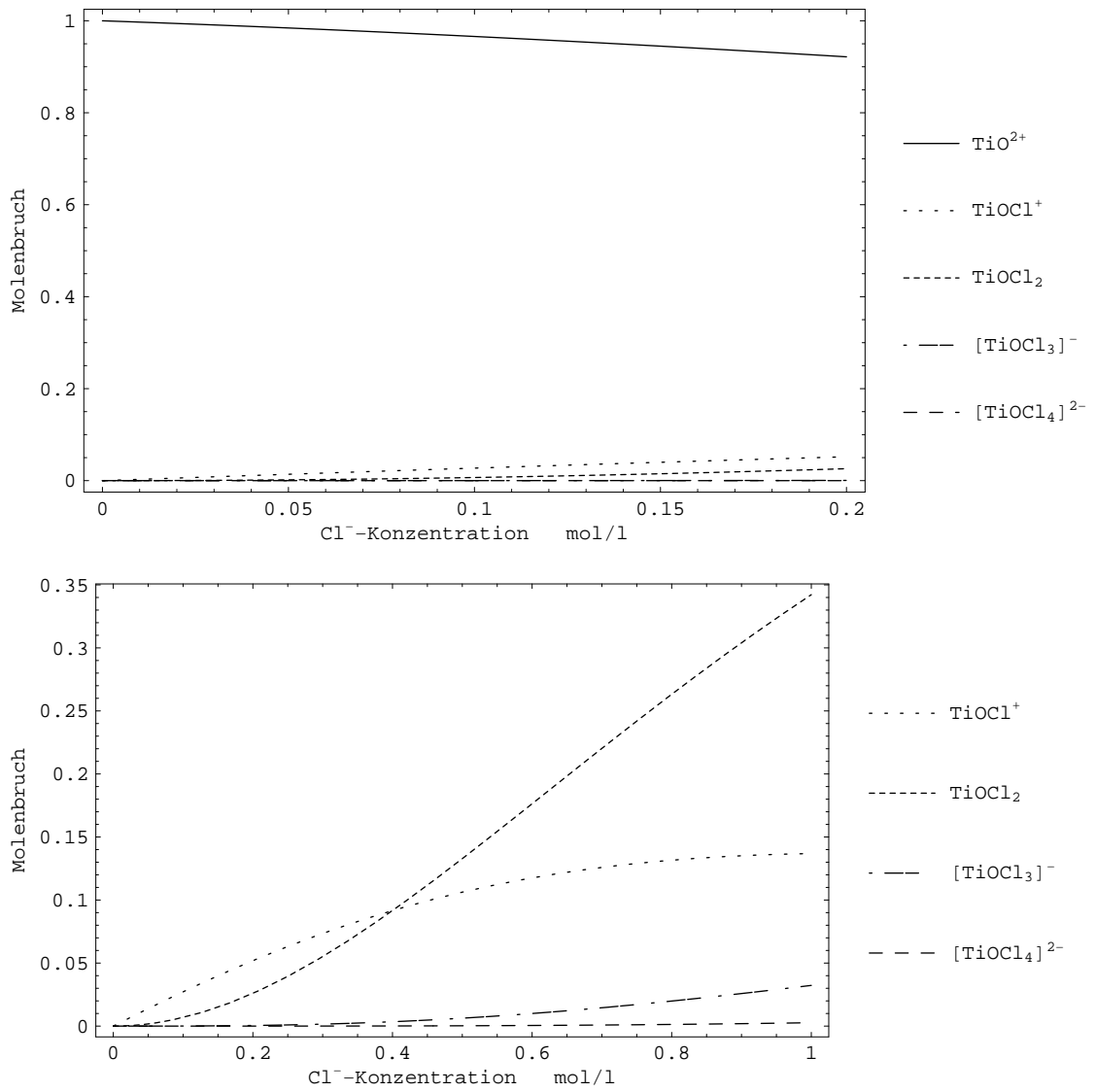


Tabelle 5.2: Komplexbildungskonstanten (298 K) von Titanylchlorokomplexen nach Kellsall et al.

Reaktion	log K (298 K)	log (Fehler K (298K))
$\text{TiO}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{TiOCl}^+$	3,55	0,35
$\text{TiOCl}^+ + \text{Cl}^- = \text{TiOCl}_2$	0,40	0,06
$\text{TiOCl}_2 + \text{Cl}^- = \text{TiOCl}_3^-$	10,60	0,2
$\text{TiOCl}_3^- + \text{Cl}^- = \text{TiOCl}_4^{2-}$	12	–

nenkonzentrationen von maximal 0,2 mol/l nicht berücksichtigt werden. Bei pH-Werten größer 2 ist der Komplex TiOCl^+ in diesem System nicht mehr existent. In eigenen Modellierungen zur Komplexverteilung im Lösesystem ist eine Berücksichtigung dieser Komplexe nicht zweckmäßig, da ihr jeweiliger Molenbruchanteil an der gelösten Titanstoffmenge selbst im stark Sauren unter den experimentellen Bedingungen kleiner 5 % ist.

5.1.4 Monomere Titanhydroxokomplexe

Von Babko et al. [103] und Nabivanets et al. [104] wurde ein Ion $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, sowie das freie Ti^{4+} postuliert. Diese Ionen existieren nach Nabivanets in starken Säuren, sie sind jedoch in wässrigen Systemen ($\text{pH} > 0$) nicht existent (vgl. Speziesverteilungen nach [104, 109] in Abbildung 5.3) und sind somit für die Beschreibung wässriger Systeme nicht relevant. Nach den Daten von Liberti et al. [109] hingegen sollte der Komplex $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ auch im moderat Sauren bis pH 2 bestehen (untere Abbildung 5.3). Da die eigenen Lösedaten, sowie die Mehrzahl der Studien in der Literatur nicht auf Ionen Ti^{4+} und $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ im Wässrigen hindeuten, werden derartige Komplexe nicht mit in eigene Berechnungen zur Speziesverteilung einbezogen. Wäre ein Ion Ti^{4+} im wässrigen System bei niedrigem pH-Wert existent, müsste aus der logarithmischen Darstellung gemessener Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert ein linearer Bereich im niedrigen pH-Bereich mit einer Steigung von -4 vorhanden sein, was aber experimentell nicht beobachtet wird [99, 112] (siehe auch Abbildungen 5.10 auf Seite 91 und 5.11 auf Seite 92).

Über die Existenz eines zweifach positiv geladenen Titankations herrscht in der Literatur Einigkeit, nicht jedoch über die chemische Natur dieser ionogenen Spezies. In einigen Arbeiten wird von der Existenz des freien Titanylions TiO^{2+} ausgegangen, verbreitet ist auch die Annahme eines Dihydroxotitan(IV)dikations $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$. Zum Teil sind die Zuordnungen des zweifach positiv geladenen Titankomplexes zu TiO^{2+} oder $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ rein spekulativ. Es gibt Hinweise für die Existenz beider Spezies [92], die über ein dynamisches chemisches Gleichgewicht $\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ voneinander abhängen. Jedoch ist für dieses Gleichgewicht kein Wert der Gleichgewichtskonstanten bestimmt worden. Im Folgenden wird in eigenen Modellierungen, da keine Untersuchungen über die Natur der ionogenen Spezies durchgeführt worden sind, zur Vereinheitlichung die Struktur $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ für den zweifach positiv geladenen Titankomplex angenommen. Das Ion $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$, sowie das neutrale $\text{Ti}(\text{OH})_4$ werden als vorherrschende Komplexe des Titans im Wässrigen im pH-Bereich größer 2,5 genannt [97, 99]. Es herrscht Uneinigkeit darüber, ob im Alkalischen auch ein anionischer Hydroxokomplex gemäß $\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = [\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ vorliegt, oder ob diese Reaktion unterbleibt und somit auch im stark Alkalischen $\text{Ti}(\text{OH})_4$ als vorherrschender Komplex anzusehen ist. Eigene Untersuchungen zur Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid deuten auf die Existenz von anionischen Komplexen in der flüssigen Phase im Alkalischen hin. Die Konstitution des anionischen Titankomplexes ist unklar. Es werden die Strukturen $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ bzw. HTiO_3^- vermu-

Abbildung 5.3: Speziesverteilung nach Nabivanets et al. (291 K, I=0) und Liberti et al.

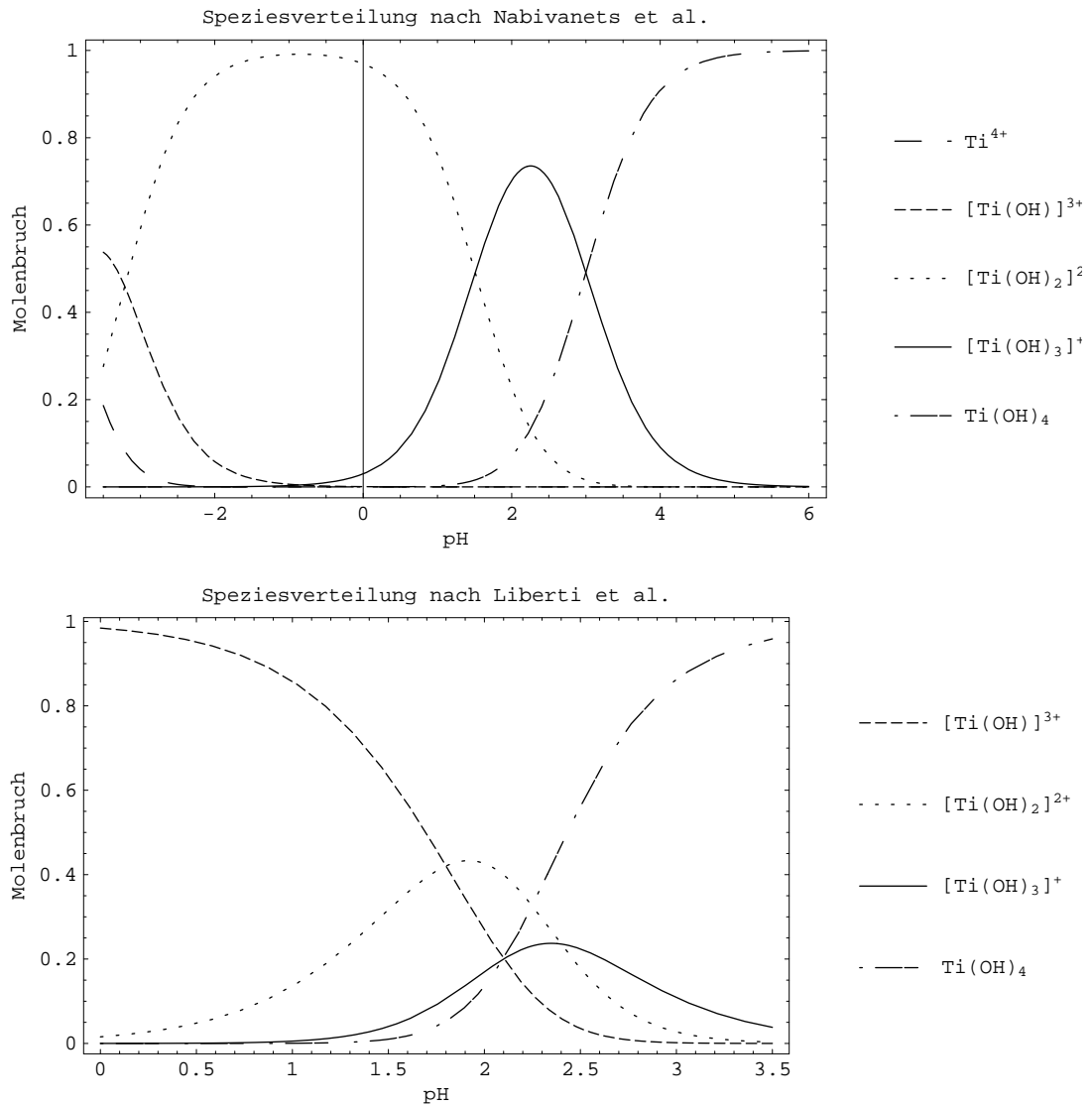


Abbildung 5.4: Speziesverteilung (298 K, I=0,1) nach Sugimoto et al.

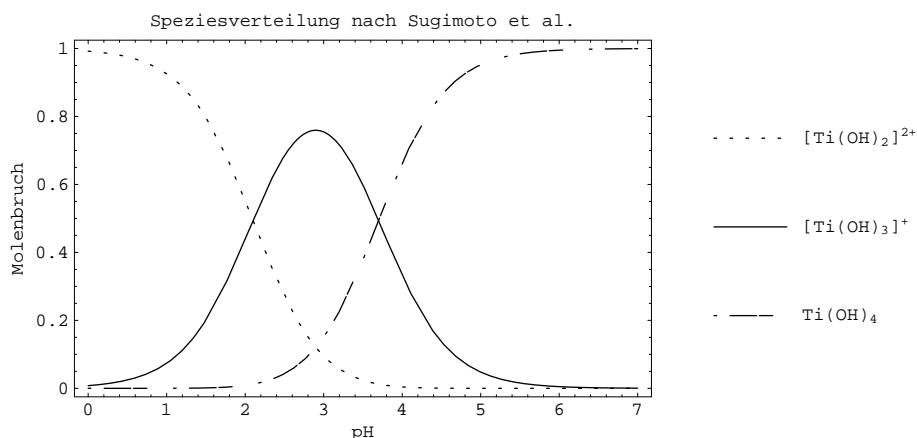
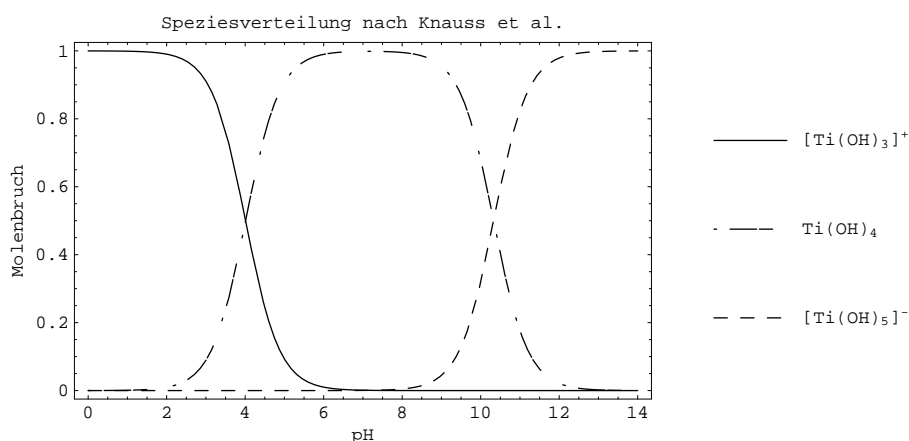


Abbildung 5.5: Speziesverteilung nach Knauss et al. (auf 298 K extrapoliert, I=0)



tet. In eigenen Modellierungen wird die Summenformel $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ angenommen (siehe Kapitel 5.3).

In den Darstellungen 5.4 bis 5.8 werden die Komplexverteilungen der in Lösung vorherrschenden Titanhydroxokomplexe gemäß der Resultate für die Komplexgleichgewichte von Sugimoto et al. [105], Knauss et al. [99], Ziemniak et al. [97], Phillips et al. (nach [115]) und Lencka et al. [116] gegenübergestellt. Die Daten von Nabivanets et al., Knauss et al., Ziemniak et al., Phillips et al. und Lencka et al. sind nach den jeweiligen Autoren wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstanten (gelten also für eine Ionenstärke von 0). Knauss et al. führten ihre Versuche in Puffersystemen (Essigsäure-Acetat-, Hydrogenphosphat-Dihydrogenphosphat- und Borat-Puffer) bzw. salpetersauren oder natronalkalischen Lösungen mit 0,1 molarem Natriumnitrat-Hintergrundelektrolyt durch. Die von Ziemniak et al. angegebene Gleichgewichtskonstante für die Bildung des anionischen Komplexes $[\text{Ti}(\text{OH})_5]^-$ wurde aus Löslichkeitsuntersuchungen in wässrigen NaOH- bzw. NH_3 -Systemen bestimmt.

Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte –mit Ausnahme der Werte von Phillips et al. und Lencka et al. und einigen Werten von Ziemniak et al.– anhand von Datensätzen zur Löslichkeit von Rutil [97,99] bzw. hydratisiertem Titandioxid oder Titanhydroxid [104,105] in verschiedenen Temperaturbereichen und unterschiedlichen wässrigen Systemen. Die angegebenen Gleichgewichtskonstanten gelten für eine Temperatur von 298 K (Nabivanets et al. 291 K). Die Daten von Knauss et al. wurden zur Vereinheitlichung des Datenmaterials auf 25 °C mit einer in der Quelle angegebenen Formel zur Temperatur-

Abbildung 5.6: Speziesverteilung (298 K, I=0) nach Ziemniak et al.

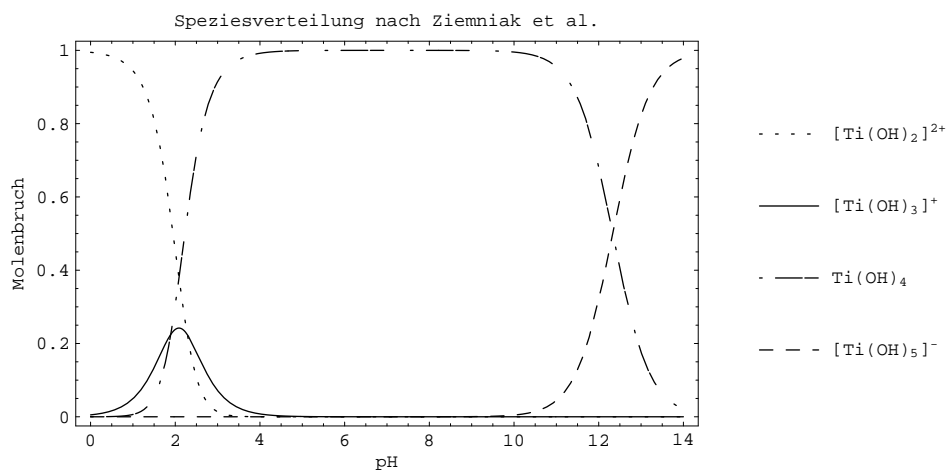


Abbildung 5.7: Speziesverteilung (298 K, I=0) nach Phillips et al.

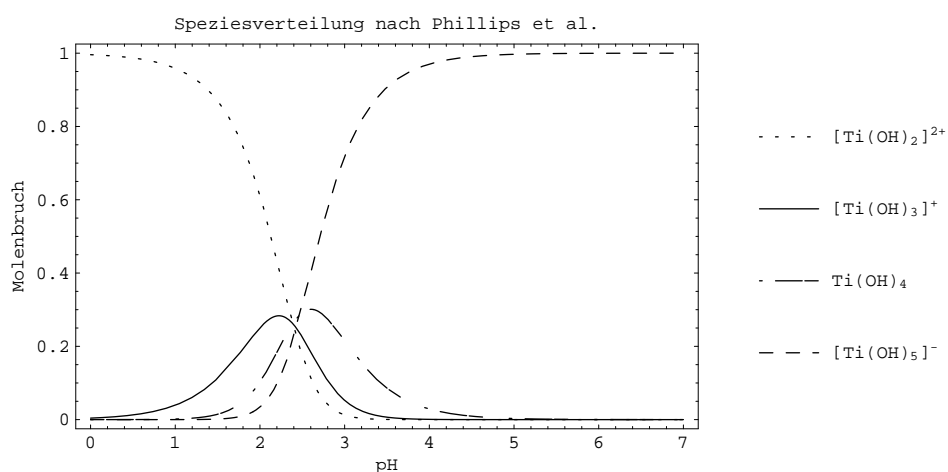
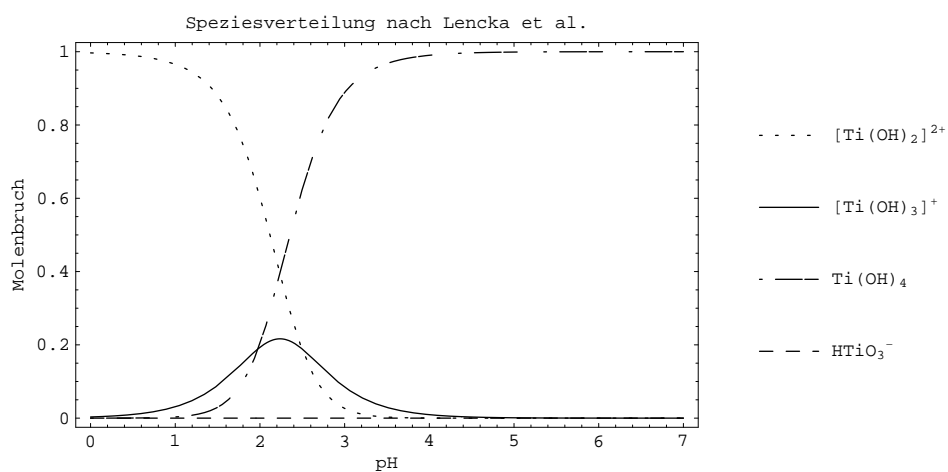


Abbildung 5.8: Speziesverteilung (298 K, I=0) nach Lencka et al.



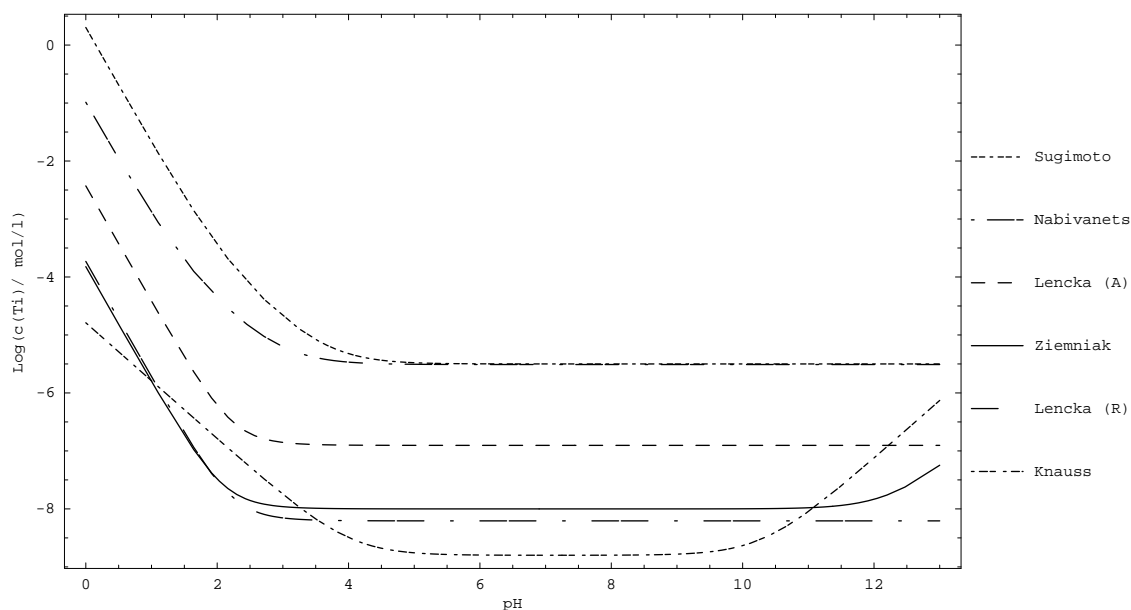
abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K der Form $\log(K) = a + b \cdot \log(T) + \frac{c}{T}$ (T : absolute Temperatur; a , b , c : empirische Parameter) extrapoliert, da die Experimente im Temperaturbereich $100\text{ }^\circ\text{C} \dots 300\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt worden sind. Diese Extrapolation bringt nicht unerhebliche Unsicherheiten der Werte der Gleichgewichtskonstanten mit sich. Eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten über die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ist jedoch nicht weniger unsicher, da dafür benötigte thermodynamische Größen, wie beispielsweise molare Wärmekapazitäten und Entropiewerte, entweder gar nicht bekannt sind, oder nur stark fehlerbehaftete –teils sich widersprechende– experimentelle Werte verfügbar sind.

Eine Komplexierung durch von OH^- verschiedene Liganden, wie z.B. Cl^- wurde in den oben genannten Löslichkeitsuntersuchungen nicht berücksichtigt. Es wurden zur Konzentrationsbestimmung ICP-Methoden, teils in Anschluss an eine Voranreicherung der Probelösungen bzw., wenn von hydratisiertem Titanoxid oder Titanhydroxid ausgegangen wurde, spektralphotometrische Methoden angewandt.

Phillips et al., Ziemniak et al. und Lencka et al. geben Reaktionsenthalpien für die Hydrolyse von Titan(IV) an, die teilweise mittels empirischer thermodynamischer Korrelationen aus bekannten Standardbildungsenthalpien ermittelt wurden. Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten wurden aus den jeweiligen Standardreaktionsenthalpien bei 298 K berechnet.

Die in den Abbildungen 5.5 bis 5.8 dargestellten Komplexspeziesverteilungen liefern qualitativ ähnliche Zusammenhänge. Mit Ausnahme von Knauss et al. werden in allen oben genannten Arbeiten die Komplexe $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ bzw. TiO^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ bei der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten aus Lösedaten in die Modellierung einbezogen. Im Säuren ist in der logarithmischen Darstellung der Titankonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert (Abbildung 5.9) deutlich ein Konzentrationsbereich im pH-Intervall $1 \dots 2$ zu erkennen, in dem eine Gerade der Steigung von ca. -2 den beobachteten Konzentrations-pH-Verlauf gut wiedergibt. Diese pH-Abhängigkeit bestätigt das Vorliegen eines zweifach positiv geladenen Komplexions [112]. Die Daten von Knauss et al. sind in diesem pH-Bereich sehr lückenhaft, was der Grund dafür sein könnte, dass die Einbeziehung von $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ in dieser Studie unterblieben ist. Ab etwa pH 2,0 sind nach den Abbildungen 5.5 bis 5.8, bis auf Ausnahme von Phillips et al. (Abbildung 5.7), $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ die vorherrschenden Hydroxospezies. Die Berechnungen zur Komplexverteilung von Phillips et al. suggerieren, dass bereits ab etwa $\text{pH} > 2,5$ im System Titan(IV) hauptsächlich in Form von $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ vorliegt. Grund für diese unrealistische Annahme ist die Verwendung einer Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_5^-$, die aus einem fragwürdig abgeschätzten Wert für die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion berechnet wurde. Verwirft man diese Gleichgewichtskonstante für die Bildung von $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ und verwendet den von Ziemniak et al. oder Knauss et al. vorgeschlagenen Wert, kommt die somit erhaltene Komplexverteilung der von Ziemniak et al. nahe und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ erscheint als der vorherrschende Komplex bis etwa pH 11. In den aus Lösedaten abgeleiteten Komplexverteilungen ziehen Knauss et al., Ziemniak et al., Phillips et al. und Lencka et al. die Existenz eines anionischen Titanhydroxokomplexes $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ im Alkalischen in Betracht, der nach den Speziesverteilungen dieser Autoren auch im Wässrigen ab etwa pH $11 \dots 12$ auftritt. Nach Lencka et al. ist jedoch der von diesen Autoren angenommene Komplex HTiO_3^- im Wässrigen nicht anzutreffen (siehe Abbildung 5.8 auf der vorherigen Seite). In den übrigen Arbeiten fehlt diese Spezies, da entweder im Alkalischen keine Lösedaten erhoben wurden, oder wie bei Sugimoto et al. experimentell kein Anstieg der Titankonzentration im stark Alkalischen festgestellt werden konnte. Einige Bildungskonstanten der Hydroxylkomplexe von Titan(IV), teilweise wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstanten, teils scheinbare Gleichgewichtskonstanten,

Abbildung 5.9: Gleichgewichtslöslichkeit von Ti(IV) im Wässrigen (verschiedene Quellen) in Kontakt mit Titandioxid (Anatas (A) oder Rutil (R)) bzw. Titanhydroxid/frisch gefälltem Titandioxid bei 298 K (Nabivanets 291 K)



sind in Tabelle 5.3 vergleichend gegenübergestellt. Dort sind auch Angaben –soweit den Arbeiten entnehmbar– über die angewandten Analysemethoden zur Titanbestimmung und die experimentelle Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten gemacht.

Die Gleichgewichtsgesamtkonzentration an Titan(IV) in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert über Titandioxid bzw. Titanhydroxid oder frisch gefälltem Titanoxid bei 298 K wurde gemäß den von den Autoren [97, 99, 104, 105] gemachten Angaben über Gleichgewichtskonstanten und die in Lösung vorliegenden Titanspezies berechnet (Abbildung 5.9).

Gemeinsames qualitatives Merkmal der unterschiedlichen Konzentrations-pH-Profile ist ein starker Rückgang der Gleichgewichtslöslichkeiten ausgehend vom stark Sauren bis etwa pH 2...3, gefolgt von einem pH-Bereich, in dem eine konstante Gleichgewichtslöslichkeit herrscht. Nach Knauss et al. und Ziemniak et al. erfolgt ab pH 10 bzw. pH 11,5 wieder ein Ansteigen der Gleichgewichtslöslichkeit infolge Bildung eines anionischen Titanhydroxokomplexes. Die Konzentrations-pH-Profile bestätigen, dass die Löslichkeit von Titanhydroxid bzw. Titandioxid im Sauren demnach im wesentlichen durch die Komplexe $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ bzw. TiO^{2+} bestimmt wird; ab pH 3...4 ist der neutrale Komplex $\text{Ti}(\text{OH})_4$ löslichkeitsbestimmend.

Quantitativ unterscheiden sich die Angaben der verschiedenen Autoren über das Verhalten von Titan(IV) im Wässrigen jedoch deutlich (siehe z.B. auch Tabelle 5.3). Grund dafür ist, dass die Gleichgewichtslöslichkeit an Titan im Wässrigen für verschiedene feste Phasen bestimmt worden ist. Die berichteten Gleichgewichtslöslichkeiten unterscheiden sich dabei um bis zu vier Größenordnungen. Es ist offensichtlich, dass die Untersuchungen von Sugimoto et al. und Nabivanets et al. das Löseverhalten von Titanhydroxid bzw. einem „frisch gefällten Titanoxid“ (ohne nähere Charakterisierung) wiedergeben. Beide verwenden einen von Babko et al. angegebenen Wert für eine pH-unabhängige Grenzlöslichkeit von Titan(IV) von $10^{-5,5}$ mol/l. Knauss et al. und Ziemniak et al. haben beide Löslichkeitsuntersuchungen an Rutil durchgeführt; sie finden eine gegenüber Titanhydroxid oder frisch gefälltem Titanoxid signifikant erniedrigte Gleichgewichtslöslichkeit von etwa 10^{-8} bis 10^{-9} mol/l für $\text{pH} > 3$ an. Es ist der Darstellung zu entnehmen, dass nach Lencka et al. Anatas und Rutil verschiedene Gleichgewichtslöslichkeiten aufweisen.

Tabelle 5.3: Bildungskonstanten von Titanhydroxylkomplexen bei 298 K

Quelle	log(K)	Bemerkungen
Knauss et al. [99]		thermodynamische Gleichgewichtskonstanten;
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-4,8	Löslichkeitsuntersuchungen an Rutil bei 100°C bis 300°C;
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-8,8	AAS-Titankonzentrationsbestimmung eingengter Lösungen;
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-19,1	Werte auf 298 K extrapoliert
Ziemniak et al. [96,97]		thermodynamische Gleichgewichtskonstanten;
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,0	Löslichkeitsuntersuchungen an Rutil;
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-12,35	Titankonzentrationsbestimmung mittels ICP-MS
Sugimoto et al. [105]		stöchiometrische Gleichgewichtskonstanten;
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	11,9	Löslichkeitsbestimmung von Titanhydroxid
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	10,3	mit ICP-Methoden; I = 0,1
Lencka et al. [116]		thermodynamische Gleichgewichtskonstanten;
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	11,5	berechnet aus freien Standardbildungsenthalpien
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	12,0	bzw. Standardreaktionsenthalpien
$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{HTiO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	16,0	
$\text{TiO}_2(\text{Anatas}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-6,9	
$\text{TiO}_2(\text{Rutil}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-8,2	
Nabivanets et al. [104]		thermodynamische Gleichgewichtskonstanten;
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	17,21	Werte für 291 K;
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	12,49	bestimmt über Ionenaustauschuntersuchungen
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	11	

5.2 Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeit verschiedener Titandioxide in 0,1 mol/l NaCl bei 298 K mittels Adsorptions-Stripping-Voltammetrie

Die Gleichgewichtslöslichkeit der industriellen Titandioxide P25, einer Anatas-Rutil-Mischung, G5 und DT51D (Anatas) wurde unter stationären Bedingungen in einem geschlossenen Lösesystem bei 298 K bestimmt. Bei den Versuchen wurde ein Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Titandioxids (bezogen auf die Dispersion) von 40 m² je 100 ml gewählt. Die unter diesen Bedingungen in Lösung vorliegenden Titankonzentrationen wurden nach Lösezeiten von mindestens 500 Stunden bestimmt, um sicherzustellen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Für den pH-Bereich kleiner 1 wurde nach deutlich längeren Zeiten (> 3 Jahre) Titankonzentrationen in Lösung vorgefunden, die im Rahmen der Genauigkeit der Analysenmethode als mit den nach 500 Stunden bestimmten Konzentrationen gleich bezeichnet werden können. Demnach ist gesichert, dass nach Lösezeiten von 500 Stunden in Systemen NaCl-Elektrolyt–Titandioxid Langzeitkonzentrationen auftreten, die in guter Näherung als Gleichgewichtslöslichkeiten aufgefasst werden können.

Abbildungen 5.10 und 5.11 geben den experimentell mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie (AdSV) bestimmten Zusammenhang der Titankonzentration (einschließlich Analysenfehler) in Lösung über TiO₂-Festkörper in pH-Abhängigkeit wieder. Aus den Abbildungen 5.10 und 5.9 wird deutlich, dass die von Knauss et al. und Ziemniak et al. berichteten Löslichkeiten für Rutil den bei den untersuchten Titandioxiden beobachteten am nächsten kommen. Die von Lencka et al. angegebene erhöhte Löslichkeit der Titandioxidmodifikation Anatas gegenüber Rutil konnte experimentell weder für P25, noch bei Löseversuchen mit den reinen Anatasen DT51D und G5 bestätigt werden. Eine Gleichgewichtslöslichkeit von etwa 10⁻⁹ mol/l wurde –unabhängig von der Kristallmodifikation (auch bei DT51D, 100% Anatas)– für pH > 3 gefunden. In diesem pH-Bereich ist der Komplex Ti(OH)₄ die einzige Titanhydroxospezies in Lösung. Die beobachtete Gleichgewichtslöslichkeit der industriellen Titandioxide in diesem pH-Bereich ist ableitbar aus in der Literatur anzutreffenden Angaben über das Löslichkeitsprodukt von Titandioxid (Tabelle 5.4 auf Seite 95).

In Abbildung 5.11 (unten, Linien zur Führung der Augen) ist auch der erwartete Einfluss der Teilchengröße (Gleichung 6.1 auf Seite 113) auf die Gleichgewichtslöslichkeit (500 h) gut zu erkennen. Die G5-Anataspertikel zeigen eine gegenüber DT51D (auch Anatas) erhöhte Löslichkeit. Ein Teilchenwachstum der Partikel des Oxids G5 ist nach 500 h unter den Lösebedingungen noch nicht erfolgt (Resultat aus Sorptionsmessungen). Bei allen Löslichkeitsuntersuchungen unter stationären Bedingungen wurde im alkalischen pH-Bereich größer 11 ein Ansteigen der Titankonzentration in Lösung beobachtet. Einschränkend ist zu erwähnen, dass die mittels AdSV bestimmten Konzentrationen für Versuche mit einem pH-Wert im Alkalischen einer gewissen Restunsicherheit unterliegen, da die AdSV-Analyse bei pH 3,3 durchgeführt wird, also der Nullladungspunkt von Titandioxid überschritten werden muss. Da eine merkliche Löslichkeit von Titandioxid nur im stärker Sauren bzw. stärker Basischen zu erwarten ist, könnte Titan(IV) aus den alkalischen Lösungen beim Ansäuern auf den für die Analyse nötigen pH-Wert von 3,3 als Titanhydroxid ausfallen bzw. teilweise in eine polarographisch nicht mehr aktive Form (Oligomer) übergehen. Ein Ausfallen von Titanhydroxid findet nach Untersuchungen von angesäuerten Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung zwar nicht statt, es ist allerdings zu bezweifeln, ob angesichts der selbst bei pH = 13 geringen Titankonzentration von ca. 1 μmol/l ein

Abbildung 5.10: Mittels AdSV bestimmte Titan(IV)-Gleichgewichtskonzentration in Lösung nach 500 h über P25/G5 ($40\text{m}^2/100\text{ ml}$) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$; $0,1\text{ n NaCl}$; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH

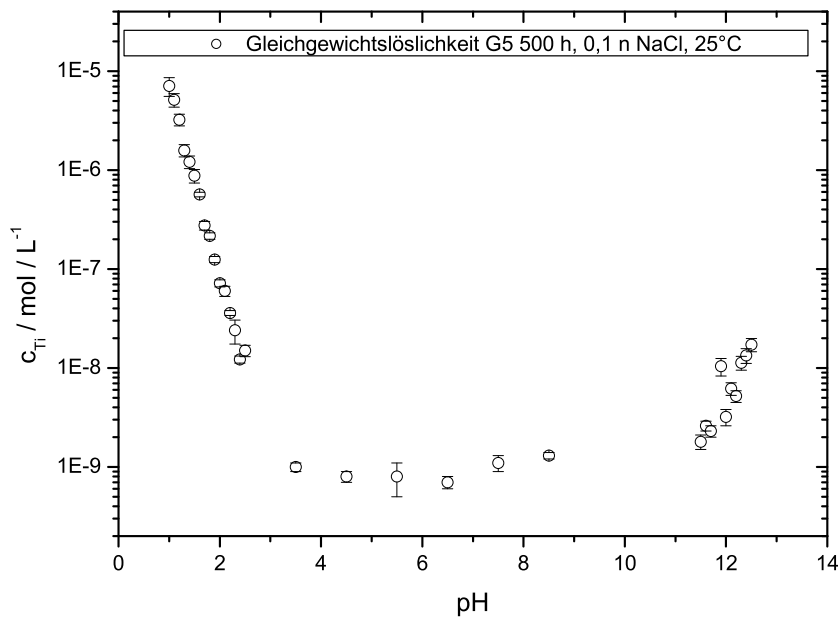
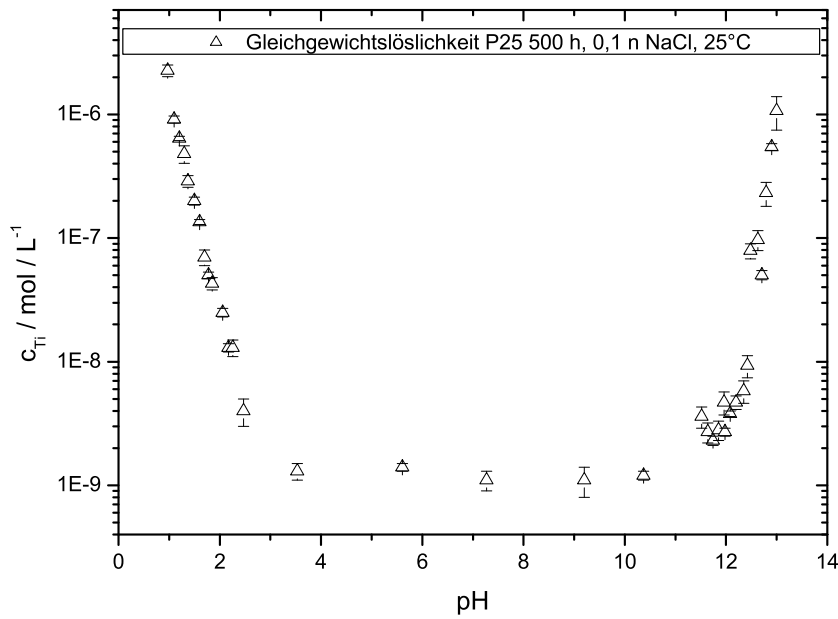
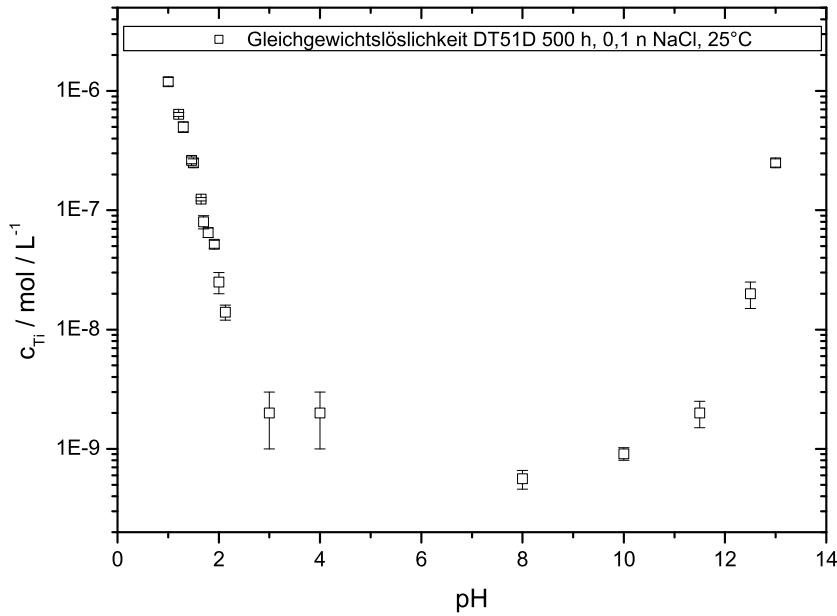
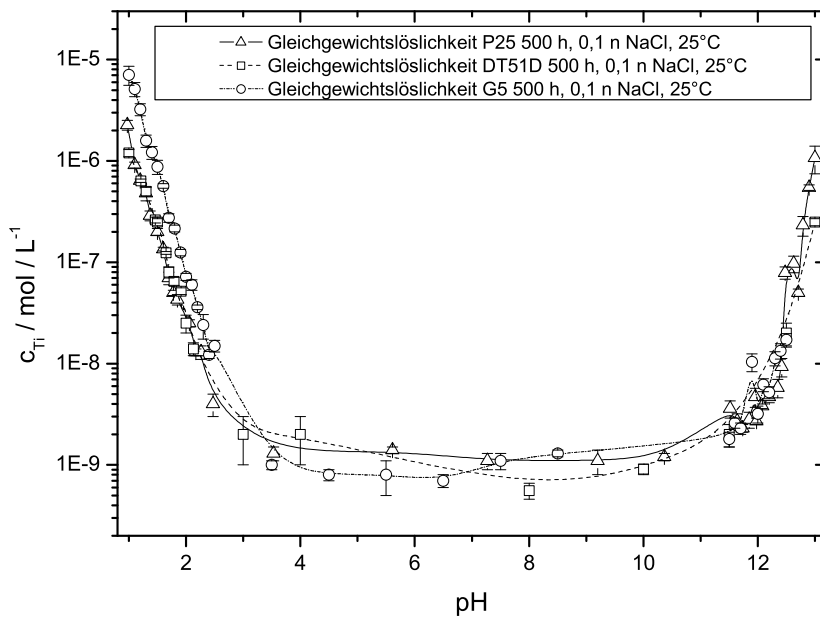


Abbildung 5.11: Für verschiedene industrielle Titandioxide mittels AdSV bestimmte Titan(IV)-Gleichgewichtskonzentration in Lösung nach 500 h; 40m²/100 ml; 25 °C; 0,1 n NaCl; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH



(a) DT51D



(b) Vergleich der gemessenen Gleichgewichtslöslichkeiten von P25, G5 und DT51D

etwaiges Entstehen von wenigen, kleinen Titanhydroxidpartikeln mit dieser Messmethode überhaupt ausgeschlossen werden kann.

Um ein etwaiges Ausfallen und die damit verbundene zu erwartende Verfälschung der Analysenergebnisse möglichst effektiv zu verhindern, wurden die filtrierte Probelösungen zunächst mit unverändertem pH-Wert in PP-Probegefäßen verwahrt und möglichst rasch nach der Probenahme (maximal nach einem Tag) analysiert. Zur pH-Einstellung vor der Analyse wurde ein Aliquot der Probe vorgelegt, Mandelsäurelösung zugesetzt und der pH-Wert mit 1 mol/l HCl auf etwa pH 3...3,3 eingestellt. Alle in den Abbildungen 5.10 und 5.11 dargestellten Konzentrationen für pH > 3 wurden aus den Probelösungen gemäß der hier dargestellten Prozedur erhalten. Die Reproduzierbarkeit der Messungen im Alkalischen ist verglichen mit den Konzentrationsbestimmungen im pH-Bereich 1...2 geringer; auch ist zwischen pH 11,5...pH 12,0 die experimentell ermittelte pH-Abhängigkeit der Titankonzentration uneinheitlich. Derartige Beobachtungen sind sicherlich teilweise der Notwendigkeit der pH-Änderung zur Durchführung der AdSV-Analyse geschuldet.

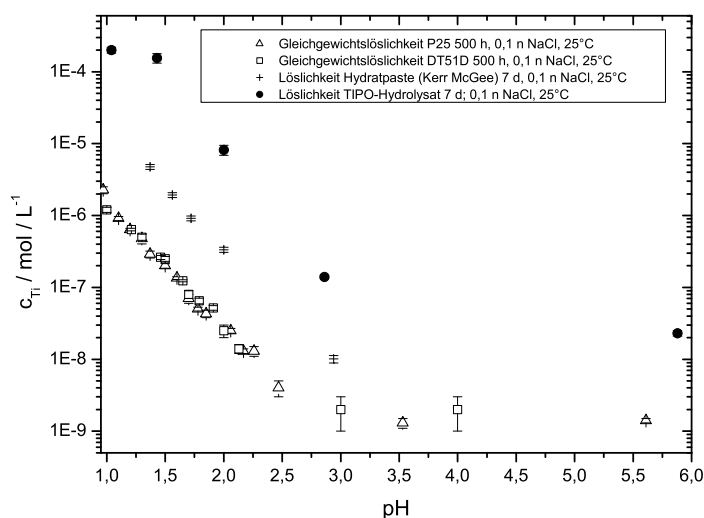
5.2.1 Löslichkeit von amorphem hydratisiertem Titanoxid und Bestimmung der Löslichkeit ausgehend von an Titan(IV) übersättigten Systemen

Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie bei den kristallinen Titandioxiden wurde auch die Gleichgewichtslöslichkeit der Probe Hydratpaste (Kerr McGee), einem nicht kalzinierten technischen Zwischenprodukt aus dem Sulfatverfahren, nach 7 Tagen Lösezeit bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Weiterhin wurden an Titan(IV) übersättigte Lösungen/Dispersionen hergestellt. Dazu wurden je 5 ml Titan-tetraisopropoxid (TIPO bzw. Titansäuretetraisopropylester) in 50 ml ca. 0,1 molare NaCl-Lösungen verschiedener pH-Werte (1,1...12,5) unter Rühren gegeben. Die Temperatur und der pH-Wert wurden dabei kontrolliert. Es erfolgt in allen Fällen sofortige Hydrolyse von TIPO beim Inkontakttreten mit der wässrigen Lösung an der Eintropfstelle. Diese Hydrolyse ist charakterisiert durch das Auftreten einer flockigen weißen Fällung, sowie der Erhöhung der Temperatur der Lösung/Dispersion von ursprünglich ca. 22,6 °C auf 25,5 °C bis 27,0 °C nach TIPO-Zugabe. Eine Charakterisierung des gefällten und nach 7 Tagen abgetrennten und im Exsiccator getrockneten Feststoffs mittels Röntgenbeugung ergibt, dass es sich um nanokristallines bis amorphes Material handelt, das -je nach pH-Wert- mit Strukturen der Anatas-/Brookit- oder Rutilstruktur beschrieben werden kann. Es liegt in allen untersuchten Fällen eine angesichts der Kristallitdurchmesser von ca. 3 nm als amorph zu bezeichnende Phase vor, die in den Diffraktogrammen gut unter Verwendung der Brookit-Struktur mit starker Aufweitung des Profils beschrieben werden kann. Weitere Angaben zur Zusammensetzung der Fällungen sind in Kapitel 2.1.1.3 auf Seite 10 zu finden.

Die Ergebnisse zur Löslichkeit des amorphen hydratisierten Titanoxids Hydratpaste (Kerr McGee) und die sich nach 7 Tagen einstellenden Titankonzentrationen über TIPO-Hydrolysat in Abhängigkeit vom pH-Wert sind in Abbildung 5.12 im pH-Intervall 1 bis 6 dargestellt. Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit von Hydratpaste und Tipohydrolysat im stärker Alkalischen waren nicht reproduzierbar, weshalb keine Aussagen zur Löslichkeit in diesem pH-Bereich gemacht werden können. Zu Vergleichszwecken sind auch die Lösedaten von Anatas DT51D bzw. der Anatas-Rutil-Mischung P25 nach 500 Stunden Lösezeit gezeigt.

Es wird deutlich, dass offenbar neben der später zu diskutierenden Abhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit einer definierten Phase von der Partikelgröße ein sehr starker Einfluss des Anteils an hydratisiertem Oxid und Hydroxid bzw. amorphem Oxid besteht:

Abbildung 5.12: Löslichkeiten von Hydratpaste (Kerr McGee) und Tipohydrolysat nach 7 Tagen Lösezeit in Abhängigkeit des pH-Werts (0,1 n NaCl; 25 °C) im Vergleich zur Gleichgewichtslöslichkeit kristalliner Titandioxide (0,1 n NaCl; 25 °C; 500 h)



die Löslichkeiten unterscheiden sich um Größenordnungen. So zeigen Tipohydrolysat, Hydratpaste und DT51D bei etwa $\text{pH} = 1,4$ Löslichkeiten von $(1,552 \pm 0,023) \cdot 10^{-4}$ mol/l, $(4,761 \pm 0,038) \cdot 10^{-6}$ mol/l und $(0,262 \pm 0,017) \cdot 10^{-6}$ mol/l; sie verhalten sich etwa wie 600:18:1. Diese Verhältnisse sind bei unterschiedlichen pH-Werten nicht konstant, woraus gefolgert werden kann, dass sich in den Lösungen in Kontakt mit dem Feststoff verschiedene Komplexspeziesverteilungen ausbilden. Überraschend ist die bei $\text{pH} = 1$ gegenüber $\text{pH} = 1,4$ nur gering erhöhte Löslichkeit des Tipohydrolyсата: da alle Bestimmungen mit einer voltammetrischen Methode durchgeführt worden sind, die die Bildung eines 1:1-Titan(IV)-Mandelsäurekomplexes voraussetzt, könnte das Vorliegen mit der Analysenmethode nicht detektierbarer stabiler oligomerer Titankomplexe, eventuell des von Einaga et al. [112] postulierten $[\text{Ti}_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$, bei diesem pH-Wert und der insgesamt hohen Titankonzentration in Lösung diese Beobachtung erklären. Stark hydratisiertes oder amorphes Titanoxid ist somit keinesfalls mit kristallinem Titandioxid gleichzusetzen; vielmehr handelt es sich, wie aus dem Löseverhalten geschlussfolgert werden muss, um verschiedene Phasen mit unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt, wengleich vollständig hydratisiertes und weitgehend unhydratisiertes Titandioxid nicht unterscheidbare Röntgendiffraktogramme liefern, wie für Anatas gezeigt wurde [117]: die vorliegende Festphase bestimmt die sich in der mit ihr in Kontakt befindlichen Lösung einstellenden Konzentrationen an Titan(IV). Ohne Frage können die nach 7 Tagen Lösezeit bestimmten Titankonzentrationen in Lösung über festem Tipohydrolysat und Hydratpaste nicht als Gleichgewichtskonzentrationen aufgefasst werden, da zudem im Fall des Tipohydrolyсата noch während des Löseversuchs mit Phasenänderungen zu rechnen ist [18]; allerdings wurde nachgewiesen, dass die Löslichkeit über Hydrolyse von Titan-tetra-isopropoxid synthetisierter gering kristalliner und lediglich bei 110 °C behandelte Titanoxide auch nach mehr als 6300 Stunden Lösezeit gegenüber kristallinem Titandioxid oder der untersuchten Hydratpaste erhöht ist [74]. Um Resultate zur Löslichkeit Titandioxids zu erhalten, ist es daher nötig die tatsächlich vorliegenden Kristallphasen zu kennen und die Gegenwart amorpher bzw. hydratisierter Anteile möglichst auszuschließen. Der Anteil eventuell vorliegenden amorphen Oxids ist zu quantifizieren; eine Kombination von Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Phasen-

Tabelle 5.4: Literaturwerte für das Löslichkeitsprodukt K_L von Titanhydroxid/Titanoxidhydrat bzw. Titandioxid

Definition K_L	$\log(K_L)$	$\log(\text{Fehler}(K_L))$	Quelle/Bedingungen
$[\text{Ti}^{4+}] [\text{OH}^-]^4$	-58,29	1,23	Vasisl'ev et al. [118]
$[\text{TiO}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	-30,42	1,28	Vasisl'ev et al.
$[\text{Ti}(\text{OH})_4]$	-7,55	–	Vasisl'ev et al.; 473 K
$[\text{Ti}(\text{OH})_4]$	-7,48	–	Vasisl'ev et al.; 573 K
$[\text{TiO}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	-29,0	0,4	Babko et al. [103]; $I = 0,1$; 25 °C
$[\text{TiO}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	-53,1	–	Einaga et al. [112]; $I = 0$; 25 °C
$[\text{TiO}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	-27,3	0,1	Einaga et al.; 2 M NaCl; 25 °C
$[\text{Ti}(\text{OH})_4]$	-7,72	–	Knauss et al. [99]; 0,1 M NaNO_3 ; 373 K
$[\text{Ti}(\text{OH})_4]$	-8,8	–	Knauss et al.; auf 298 K extrapoliert

charakterisierung und der Untersuchung des Masseverlusts des zu interessierenden Stoffs bieten eine Möglichkeit zur Abschätzung.

5.2.2 Das Löslichkeitsprodukt von Titandioxid bzw. Titanhydroxid

Damit die Angabe eines Löslichkeitsprodukts sinnvoll ist, muss die zugehörige Definition, sowie die feste Phase auf die sich die Definition bezieht, bekannt sein. In der Literatur wird bezüglich der Angaben des Löslichkeitsprodukts von Titandioxid jedoch leider oft nicht hinreichend genau die Phase charakterisiert, die tatsächlich vorliegt (oft handelt es sich eher um Hydroxide oder Oxohydroxide) und von der das Löslichkeitsprodukt bestimmt wurde. Eigene Untersuchungen bestätigen, dass die Löslichkeit von hydratisiertem Titanoxid bzw. von Titanoxidhydrat um Größenordnungen höher als diejenige von kristallinen, nicht hydratisierten oder hydrolysierten Titandioxidmodifikationen ist (siehe oben). Demnach ist die große Schwankungsbreite von Angaben zum Löslichkeitsprodukt von Titandioxid nicht verwunderlich. In Tabelle 5.4 werden einige Literaturangaben zum Löslichkeitsprodukt von Titandioxid/-hydroxid zusammengefasst.

Aus Freien-Enthalpie-Werten lässt sich aus der Reaktion $\text{TiO}(\text{OH})_{2,s} = \text{TiO}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ ein –nach dieser Definition pH-abhängiges– Löslichkeitsprodukt für Titanoxidhydrat von 10^{-29} [109] abschätzen; Babko et al. [103] geben für ein gefälltes Titanoxid unter der Annahme der Summenformel $\text{TiO}(\text{OH})_{2,s}$ den gleichen –ebenfalls recht unsicheren– Mittelwert von $1,0 \cdot 10^{-29}$ (25 °C; $I = 0,1$) (Standardabweichung $0,42 \cdot 10^{-29}$ bei 5 experimentellen Bestimmungen) an, woraus Gleichgewichtslöslichkeiten von etwa $10^{-5,9}$ mol/l bei pH = 8,8 resultieren. Nach Einaga et al. ist das Löslichkeitsprodukt von Titanhydroxid $10^{-27,0+/-0,1}$; einen ähnlichen Wert geben auch Vasisl'ev et al. [118] an. Demnach sind Löslichkeitsprodukte im Bereich von etwa $\log K_L = -30$ nach der Definition $\text{TiO}(\text{OH})_{2,s} = \text{TiO}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, soweit keine eindeutigen Angaben über die vorliegende feste Phase gemacht werden, Titanoxidhydrat $\text{TiO}(\text{OH})_{2,s}$ zuzuordnen.

Titandioxid hingegen besitzt eine deutlich geringere Löslichkeit als Titanoxidhydrat und weist ein Löslichkeitsprodukt $\log(K_L) = \log([\text{Ti}(\text{OH})_4])$ von etwa -7,5...7,7 (bei Temperaturen > 373 K) auf; es werden demnach Gleichgewichtslöslichkeiten im Bereich einiger 10^{-8} mol/l erwartet. Werden die Daten von Knauss et al. [99] auf 298 K extrapoliert, wird ein Wert $\log(K_L) = -8,8$ erhalten, was in guter Übereinstimmung zur in dieser Arbeit experimentell bestimmten Grenzlöslichkeit von Titandioxid im Bereich von etwa 10^{-9} mol/l steht (siehe Kapitel 5.3). Eine noch geringere Löslichkeit von Titandioxid der Größenordnung $10^{-10} \dots 10^{-11}$ mol/l folgt aus einem von Einaga et al. angegebenen Löslichkeitsprodukt für 25 °C.

5.2.3 Bestimmung der pH-abhängigen Titangleichgewichtslöslichkeit mittels ICP-MS

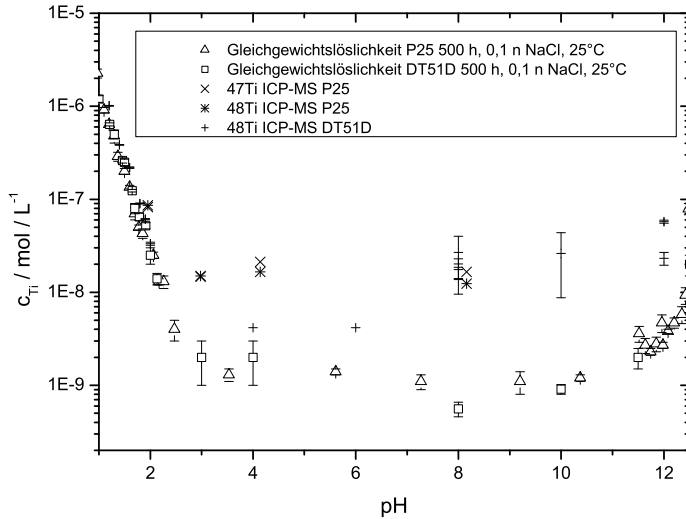
Die Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid-Nanopartikeln in Abhängigkeit des Löse-pH-Werts wurde nicht nur mit AdSV-Methoden gemessen, sondern zu Vergleichszwecken und zur Absicherung der Resultate der AdSV-Analysenmethode auch mit unabhängigen ICP-MS- bzw. ICP-OES-Verfahren. Dabei ist sehr gute quantitative Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden bestimmten Titankonzentrationen im pH-Bereich 1 bis 2 gegeben; für pH-Werte größer 2 bis in den neutralen pH-Bereich sind die über ICP-MS und ICP-OES ermittelten Konzentrationen gegenüber den AdSV-Ergebnissen höher (um bis zu eine Größenordnung); die gefundenen Konzentrationen sind in der Nähe der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens. Im Alkalischen sind die mit ICP-MS ermittelten Konzentrationen noch höher (mehr als eine Größenordnung), sowie schlecht reproduzierbar. Teils wurden besonders in stärker basischen Lösungen ($\text{pH} > 10$) unrealistisch hohe Titangehalte ($> 10^{-5}$ mol/l) gefunden; der zeitliche Verlauf der Titankonzentration in Löseversuchen war inkonsistent; Konzentrationszeitkurven konnten mit der ICP-MS unter alkalischen –im Gegensatz zu sauren– Lösebedingungen nicht reproduziert werden. Für höhere Konzentrationen eventuell verantwortliche vorhandene Titandioxid-Nanopartikel konnten in den durch $0,025 \mu\text{m}$ -Filter filtrierte wässrigen Probelösungen mittels dynamischer Lichtstreuung nicht detektiert werden. Angesichts der unbefriedigenden ICP-MS-Messungen unter basischen Lösebedingungen wurden neben der Bestimmung alkalischer Proben zusätzlich ICP-MS-Analysen der auf etwa pH 2 angesäuerten Lösungen angestellt und weiterhin ICP-MS-Bestimmungen an natronalkalischen NaCl-haltigen Probelösungen von pH 8, pH 10 und pH 12 durchgeführt. Die letztgenannten Lösungen stellen die übliche Probenmatrix der Löseversuche dar, die verwendete wässrige NaOH wurde durch Lösen von NaOH puriss. p. a. hergestellt; das NaCl erfüllte ebenfalls diese Analysenspezifikation. Auch in diesen –nach AdSV-Bestimmungen und Analysenzertifikat– praktisch „titanfreien“ Blindlösungen wurden bei ICP-MS-Analysen ebenfalls beträchtliche Titangehalte gemessen, was die Vermutung des Vorliegens mobilisierbarer Titankontaminationen (sorbierendes Titan/Titanoxidhydrat aus vorher untersuchten Proben?) im ICP-MS-Analysengerät –statt des tatsächlichen Vorliegens dieser Titangehalte in den eigentlichen Probelösungen– unterstützt. Die in Abbildung 5.13 gezeigten über ICP-MS bestimmten pH-abhängigen Titankonzentrationen in Kontakt mit Titandioxid-Bodenkörper erscheinen demnach bereits ab pH 3 und besonders im Alkalischen aus den hier angeführten Gründen als nicht sehr verlässlich; hingegen ist im Sauren bis pH 2 in Anbetracht der geringen vorliegenden Konzentrationen nahezu quantitative Übereinstimmung (mit ICP-MS gemessene Titangehalte sind hier maximal um den Faktor 1,5 höher als mit AdSV bestimmt) erreichbar. Die Modellierung der pH-abhängigen Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid unter Berücksichtigung von Hydrolysegleichgewichten soll daher im Folgenden nur unter Verwendung der über AdSV erhaltenen Konzentrationsdaten erfolgen.

5.3 Modellierung der Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid

5.3.1 Anpassung unter Berücksichtigung von Hydroxylkomplexen

Die experimentellen Gleichgewichtslöslichkeiten wurden zunächst mit einem Modell beschrieben, dass die Hydroxylspezies $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ bzw. TiO^{2+} , $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ und

Abbildung 5.13: Vergleich der nach AdSV und ICP-MS bestimmten pH-abhängigen Gleichgewichtslöslichkeit für P25 und DT51D (500 h; 40m²/100 ml; 25 °C; 0,1 n NaCl; pH-Einstellung mit HCl bzw. NaOH; Messpunkte ICP-MS DT51D bei pH 4 / pH 6 unter Nachweisgrenze)



Ti(OH)₅⁻ umfasst. Chloridkomplexierung wurde nicht berücksichtigt. Die Gesamttitanaktivität [Ti]_{total} in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert lässt sich dann über schrittweise Gleichgewichtskonstanten wie folgt ausdrücken:

$$K_{2,3} = \frac{[Ti(OH)_3^+]}{[Ti(OH)_2^{2+}] \cdot [OH^-]} \quad (5.1)$$

$$K_{3,4} = \frac{[Ti(OH)_4]}{[Ti(OH)_3^+] \cdot [OH^-]} \quad (5.2)$$

$$K_{4,5} = \frac{[Ti(OH)_5^-]}{[Ti(OH)_4] \cdot [OH^-]} \quad (5.3)$$

$$[Ti]_{total} = \frac{[Ti(OH)_4] \cdot (1 + K_{2,3} \cdot [OH^-] \cdot (1 + K_{3,4} \cdot [OH^-] \cdot (1 + K_{4,5} \cdot [OH^-])))}{K_{2,3} \cdot K_{3,4} \cdot [OH^-]^2} \quad (5.4)$$

Die Aktivitäten können zunächst durch die molaren Konzentrationen angenähert werden. Nachteilig bei der Anpassung der Gleichgewichtslöslichkeit an die experimentellen Werte ist der starke Parametereinfluss nach dem Modell in Gleichung 5.4. Als Variablen sind nur Wertepaare {pH-Wert, zugehörige Gesamttitankonzentration} verfügbar. Die Parameter sind K_{2,3}, K_{3,4}, K_{4,5}, sowie die nicht bekannte pH-unabhängige Konzentration an Ti(OH)₄.

Das Modell ist mit dieser Variablen-Parameter-Kombination somit nicht eindeutig, es sind formal mehrere Lösungen möglich. Um dennoch möglichst aussagefähige Resultate zu erhalten, wurden die schrittweisen Komplexbildungskonstanten nach folgender Prozedur (exemplarisch dargestellt für die Gleichgewichtslöslichkeit von P25, Abbildung 5.10 (oben)) ermittelt:

Zunächst wurde eine Anpassung der experimentellen Wertepaare $\{\text{pH}, [\text{Ti}]_{\text{total}}\}$ im pH-Bereich 0,97 bis 2,17 mit der Vereinfachung des Ausdrucks 5.4 gemäß

$$[\text{Ti}]_{\text{total}, \text{pH} < 2,2} = [\text{Ti}(\text{OH})_3^+] \cdot \left(1 + \frac{1}{K_{2,3} \cdot [\text{OH}^-]}\right) \quad (5.5)$$

(in logarithmischer Form) mittels nichtlinearer Fitprozeduren (Levenberg-Marquardt-Algorithmus) der Software Mathematica 4.0 bzw. Mathematica 5.0 [119] durchgeführt. In Gleichung 5.5 werden nur die Spezies $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ und $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ berücksichtigt; das Modell vereinfacht sich, die Parameter sind $K_{2,3}$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_3^+]$.

Für $[\text{Ti}(\text{OH})_3^+]$ wird ein Wert von $10^{-7,72}$ mol/l (experimentelle Gesamttitankonzentration bei $\text{pH} = 2,17$) gesetzt. Es wird so ein erster Näherungswert für $\log(K_{2,3})$ von ca. $11,40 \pm 0,25$ (Fit mit Konfidenzintervall 95 %) erhalten. In einem nächsten Schritt werden die Messwerte für einen größeren pH-Bereich angepasst, in dem auch zusätzlich $\text{Ti}(\text{OH})_4$ berücksichtigt wird. Der vorher erhaltene Fitwert für $K_{2,3}$ wird in der nichtlinearen Anpassung des nun erweiterten Modells angewandt. Man erhält $\log(K_{3,4}) = 11,49 \pm 0,15$. Nun erfolgt die Anpassung für alle Wertepaare gemäß Gleichung 5.4 mit den zuvor erhaltenen Näherungswerten von $K_{2,3}$ und $K_{3,4}$. Man erhält $\log(K_{4,5}) = 2,85 \pm 0,29$. Im letzten Schritt wird die nichtlineare Anpassungsprozedur mit den Größen $K_{2,3}$, $K_{3,4}$, $K_{4,5}$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ als freie Parameter unter Verwendung der durch die vorherigen Rechnungen erhaltenen Fitwerte als Schätzwerte durchgeführt.

Es folgen als Ergebnisse $\log(K_{2,3}) = 11,69$; $\log(K_{3,4}) = 11,09$; $\log(K_{4,5}) = 2,96$ und $[\text{Ti}(\text{OH})_4] = 10^{-9,02}$ mol/l. Die errechneten Konfidenzbereiche bewegen sich nun in einem sehr weiten Bereich, da das Modell stark parameterkorreliert ist. Die in den schrittweisen Näherungen bestimmten Konfidenzintervalle sind deutlich kleiner, was durch die Anwendung eines vereinfachten Modells mit reduzierter Parameterzahl bedingt ist.

Ohnehin sind die nach Beziehungen wie Gleichung 5.4 bestimmten Werte von Gleichgewichtskonstanten allein schon durch die mathematische Auswertprozedur deutlich unsicher; dem wird aber in der Literatur oft nicht Rechnung getragen, zumeist wird gar kein Fehler oder Vertrauensbereich für einen ermittelten Wert angegeben, meist sind die in den oben dargestellten Tabellen angegebenen Fehler Standardabweichungen aus Bestimmungen mit verschiedenen Datensätzen. Dies ist zu berücksichtigen, wenn man die hier erhaltenen Resultate mit Literaturquellen vergleichen will. In Tabelle 5.5 sind die aus Lösedaten von P25 bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die stufenweise Bildung von Hydroxotitankomplexen einschließlich des aus der Fitprozedur resultierenden Vertrauensbereichs (95 %) zusammengefasst. Die aufgeführten, nach Gleichung 5.4 bestimmten Komplexbildungskonstanten können angesichts der Grenzen des Vertrauensbereichs (95 %) als nicht unterschiedlich bezeichnet werden.

Daher wird als Ergebnis der Bestimmung der Stufenbildungskonstanten $K_{2,3}$, $K_{3,4}$ und $K_{4,5}$ in 0,1 mol/l NaCl bei 298 K, ausgehend von Lösedaten verschiedener industrieller Titandioxide unter Sättigungsbedingungen, das arithmetische Mittel der in den jeweiligen Anpassungen erhaltenen stöchiometrischen Komplexbildungskonstanten vorgeschlagen (siehe Tabelle 5.6 auf der nächsten Seite). Weiterhin kann aus den Anpassungen ein Mittelwert für das Löslichkeitsprodukt von Titandioxid bei 298 K von $[\text{Ti}(\text{OH})_4] = 10^{-9,05 \pm 0,03}$ abgeleitet werden.

Ein Einfluss der Kristallmodifikation des Titandioxids auf das Löslichkeitsprodukt, wie von Lencka et al. [116] (Abbildung 5.9) vorgeschlagen, konnte nicht festgestellt werden. Im sauren pH-Bereich werden für Rutil RL11A bezogen auf Anatas zwar etwas niedrigere, aber im Rahmen des Analysenverfahrens als nicht verschieden zu bezeichnende, Titankonzentrationen gemessen.

Es ist natürlich auch möglich anstatt der Stufenbildungskonstanten gemäß Gleichungen 5.1 bis 5.4 aus dem Datenmaterial kumulative Hydrolysekonstanten der Definitionen

Tabelle 5.5: stöchiometrische Stufenbildungskonstanten für Titanhydroxokomplexe bestimmt aus Lösedaten von P25, DT51D und G5 bei 298 K; 0,1 M NaCl-Hintergrundelektrolyt; Gleichgewichtslösezeit größer 500 h; keine Ionenstärkekorrektur

Reaktion	P25; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 35)	
	log (K)	Vertrauensbereich (95%)
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	11,69	10,33...13,05
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	11,09	9,87...12,31
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	2,96	2,50...3,43
	P25; Anpassung mit Vereinfachungen (z.B. Gl. 5.5)	
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	11,40	11,15...11,64
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	11,49	11,36...11,62
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	2,85	2,57...3,14
	DT51D; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 18)	
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	11,90	11,19...12,61
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	10,83	10,19...11,47
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	3,06	2,67...3,44
	DT51D; Anpassung mit Vereinfachungen	
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	11,41	11,19...11,64
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	11,32	11,13...11,51
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	2,97	2,70...3,24
	G5; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 32)	
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	10,95	10,14...11,77
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	11,11	10,31...11,90
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	2,70	2,54...2,85
	G5; Anpassung mit Vereinfachungen	
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	11,59	11,29...11,88
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	10,51	10,19...11,47
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	2,75	2,63...2,87

Tabelle 5.6: Arithmetisches Mittel und Standardabweichung der nach Gleichung 5.4 bestimmten stöchiometrischen Stufenbildungskonstanten von Titanhydroxokomplexen und Löslichkeitsprodukt K_L von Titandioxid P25, DT51D und G5 bei 298 K; 0,1 mol/l NaCl

	Mittel [log (K)]	Standardabweichung [log (K)]
$\text{Ti(OH)}_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_3^+$	11,51	0,50
$\text{Ti(OH)}_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_4$	11,01	0,16
$\text{Ti(OH)}_4 + \text{OH}^- = \text{Ti(OH)}_5^-$	2,91	0,19
Definition K_L	log(K_L)	Standardabweichung [log (K_L)]
$[\text{Ti(OH)}_4]$	9,05	0,03

nach den Gleichungen 5.6 bis 5.9 zu bestimmen. Die Aktivitäten von TiO_2 und H_2O sind in diesen Definitionen gleich 1. Die Gleichgewichtskonstante in Gleichung 5.8 kann somit zugleich als Löslichkeitsprodukt $[\text{Ti}(\text{OH})_4]$ von Titandioxid aufgefasst werden. Die Gesamtkonzentration an gelöstem Titan(IV) lässt sich nun in Abhängigkeit vom pH-Wert formulieren (Gleichung 5.10).

$$K_2 = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}]}{[\text{TiO}_2] \cdot [\text{H}^+]^2} \quad (5.6)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_3^{3+}]}{[\text{TiO}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (5.7)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_4]}{[\text{TiO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (5.8)$$

$$K_5 = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_5^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{TiO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3} \quad (5.9)$$

$$[\text{Ti}]_{\text{total}} = K_4 + K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + \frac{K_5}{[\text{H}^+]} \quad (5.10)$$

Führt man eine nichtlineare Anpassung –wie oben für die Stufenbildungskonstanten beschrieben– für ein Modell nach Gleichung 5.10 durch, erhält man ohne Berücksichtigung von Ionenstärkeeffekten die in Tabelle 5.7 zusammengestellten Ergebnisse. Die Ergebnisse der –voneinander unabhängigen– Anpassungen nach Gleichung 5.4 auf Seite 97 und Gleichung 5.10 sind in sich konsistent, d.h. man kommt zu vergleichbaren Ergebnissen, wenn man Stufenbildungskonstanten aus den kumulativen Hydrolysekonstanten der Anpassung bzw. kumulative Hydrolysekonstanten aus Stufenbildungskonstanten der Anpassung berechnet.

5.3.2 Anpassung unter Berücksichtigung von Hydroxylkomplexen und Korrektur des Ionenstärkeinflusses

Die Modellierung der Gleichgewichtslöslichkeit wurde in einem nächsten Schritt, um wahre thermodynamische Gleichgewichtskonstanten zu erhalten, um den Einfluss der in der Lösung herrschenden Ionenstärke korrigiert. Es wurde dabei ausschließlich der Ionenstärkebeitrag des Hintergrundelektrolyts und der Säure bzw. Base, nicht aber der durch die Titanhydroxospezies bedingte –äußerst geringe– Anteil berücksichtigt. Der Aktivitätskoeffizient γ_i eines Ions i wurde nach der Näherung von Davies [120] (Gleichung 5.11 gültig für 298 K) berechnet; z_i ist die Ionenladung, I die Ionenstärke. Die Verwendung der angegebenen Formel ist bis zu einer Ionenstärke von etwa 0,2 sinnvoll. Sie stellt eine empirische Erweiterung der Formel von Debye und Hückel dar.

$$\log(\gamma_i) = -0,5102 \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (5.11)$$

Die Ergebnisse für die Stufenbildungskonstanten bzw. die kumulativen Hydrolysekonstanten sind in den Tabellen 5.8, 5.9 und 5.10 zusammengefasst. Die thermodynamischen

Tabelle 5.7: stöchiometrische kumulative Hydrolysekonstanten für Titanhydroxokomplexe bestimmt aus Lösedaten von P25, DT51D und G5 bei 298 K; 0,1 M NaCl-Hintergrundelektrolyt; Gleichgewichtslösezeit größer 500 h; keine Ionenstärkekorrektur

Reaktion	P25; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 35)	
	log (K)	Vertrauensbereich (95%)
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,80	-4,16...-3,44
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-6,11	-7,20...-5,02
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,02	-9,40...-8,64
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-20,06	-20,27...-19,84
	DT51D; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 18)	
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,80	-4,04...-3,57
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-5,90	-6,43...-5,38
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,08	-9,33...-8,82
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-20,02	-20,28...-19,76
	G5; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 32)	
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,12	-3,20...-3,03
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-6,17	-6,493...-5,40
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,06	-9,16...-8,95
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-20,36	-20,46...-20,27

Gleichgewichtskonstanten sind mit den Literaturwerten vergleichbar (vgl. Tabelle auf Seite 89). Einzig die kumulative Hydrolysekonstante K_2 für den Datensatz G5 erscheint im Vergleich zu den aus den Datensätzen P25 und DT51D ermittelten, sowie zu Literaturwerten, zu groß zu sein (Ergebnis der Anpassung bedingt durch die erhöhte Löslichkeit im Vergleich zu P25/DT51D im Säuren). Die durch die Fitprozedur erhaltenen log-Werte der kumulativen Hydrolysekonstanten K_3 sind im Vergleich zu der Angabe von Knauss et al. (Tabelle 5.3 auf Seite 89) kleiner, was damit erklärt werden kann, dass Knauss et al. in ihrer Anpassung eine durch die Gleichgewichtskonstante K_2 (Gleichung 5.6) beschriebene Reaktion nicht berücksichtigten.

Man erhält nach Ionenstärkekorrektur wiederum (vgl. Tabelle 5.6) einen Wert für das Löslichkeitsprodukt für Titandioxid von $\log(K_L) = -9,05$ (Mittelwert; Konfidenzintervall (95 %): -9,41...-8,63).

Abbildung 5.14 auf Seite 103 fasst die Ergebnisse zur Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid zusammen; die unter Verwendung der in Tabelle 5.9 zusammengefassten Gleichgewichtskonstanten berechenbare Gleichgewichtsgesamttitankonzentration in Lösung in Kontakt mit Titandioxid ist für die Ionenstärken 0 und 0,1 (Davies' Näherung) dargestellt. Weiterhin zeigt die untere Teilabbildung die für eine Ionenstärke von $I=0$ resultierende Speziesverteilung.

Tabelle 5.8: Gleichgewichtskonstanten nach Korrektur um den Ionenstärkeinfluss nach Davies (Gleichung 5.11)

Reaktion	P25; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 35)	
	log (K)	Vertrauensbereich (95%)
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	12,30	11,15...13,44
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	11,21	10,20...12,21
$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_5^-$	2,96	2,50...3,43
	DT51D; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 18)	
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	12,49	11,19...12,61
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	10,83	11,84...13,14
$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_5^-$	3,06	2,68...3,45
	G5; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 32)	
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	11,67	11,13...12,20
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	11,10	10,60...11,61
$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_5^-$	2,70	2,54...2,86

Tabelle 5.9: Arithmetisches Mittel und Standardabweichung der nach Gleichung 5.4 bestimmten und nach Davies um den Ionenstärkeinfluss korrigierten Stufenbildungskonstanten von Titanhydroxokomplexen bzw. kumulativen Hydrolysekonstanten für Titandioxid P25, DT51D und G5 bei 298 K

	Mittel [log (K)]	Standardabweichung [log (K)]
$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	12,15	0,43
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_4$	11,05	0,20
$\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- = \text{Ti}(\text{OH})_5^-$	2,91	0,19
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,33	0,39
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-6,12	0,17
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,05	0,03
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-19,92	0,20

Abbildung 5.14: Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid (für I=0 und I=0,1; 298 K) und Speziesverteilung (298 K, I=0); Berechnung mit den in dieser Arbeit bestimmten Gleichgewichtskonstanten (siehe Tabelle 5.9)

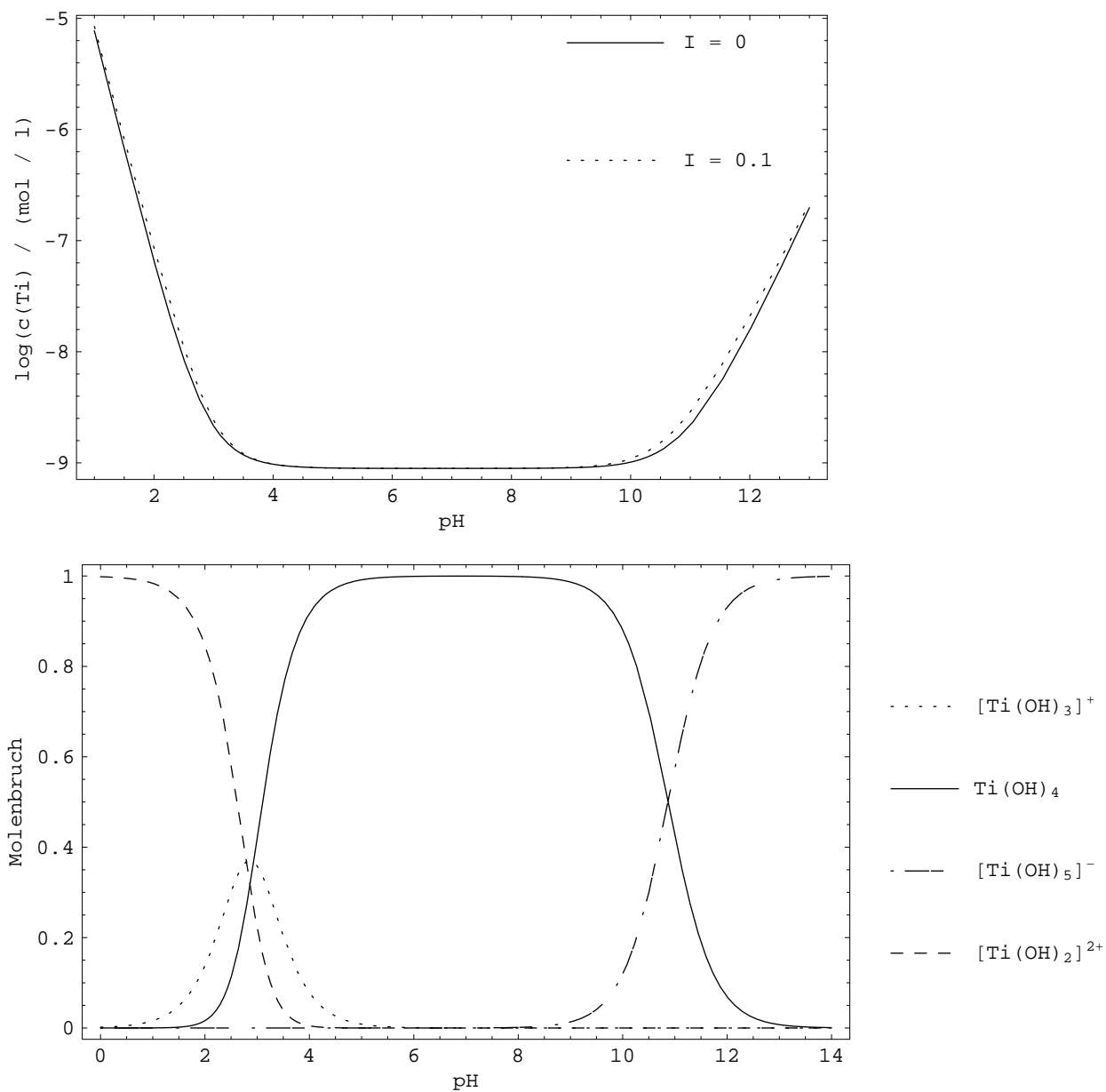


Tabelle 5.10: kumulative Hydrolysekonstanten nach Korrektur um den Ionenstärkeinfluss nach Davies (Gleichung 5.11)

Reaktion	P25; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 35)	
	log (K)	Vertrauensbereich (95%)
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,55	-3,91...-3,19
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-6,15	-7,37...-4,93
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,02	-9,41...-8,63
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-19,83	-20,05...-19,61
	DT51D; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 18)	
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-3,56	-3,80...-3,36
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-5,93	-6,50...-5,36
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,07	-9,33...-8,81
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-19,78	-20,05...-19,52
	G5; Anpassung des gesamten Datensatzes (N = 32)	
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$	-2,88	-2,97...-2,80
$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3^+$	-6,27	-5,30...-7,23
$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-9,06	-9,16...-8,95
$\text{TiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_5^- + \text{H}^+$	-20,14	-20,23...-20,04

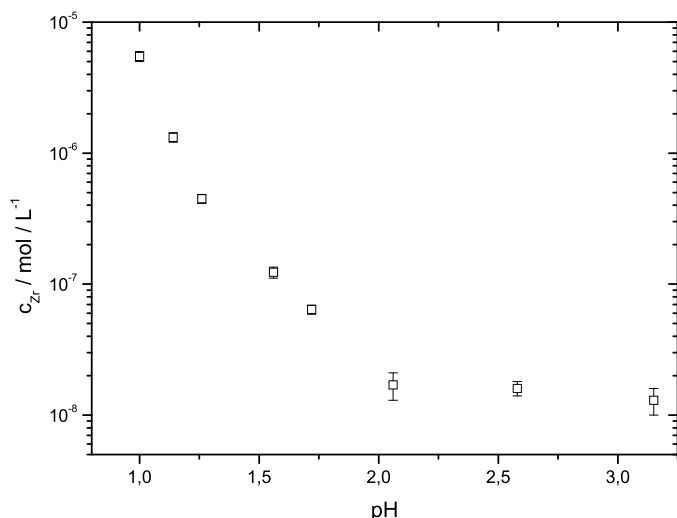
5.4 Gleichgewichtslöslichkeit von Zirkonium(IV)oxid im Wässrigen bei 298 K bestimmt mit adsorptiver Strip-ping-Voltammetrie

Zirkonium weist als schwereres Homologes eine dem Titan vergleichbare Chemie auf; es soll sich hier auf die unter den Lösebedingungen denkbaren Komplexe beschränkt werden. Da experimentell ausschließlich in wässrigen salzsauren Systemen gearbeitet wurde, sind prinzipiell als mögliche Komplexspezies Zirkoniumhydroxoverbindungen bzw. Hydroxochloroverbindungen in Betracht zu ziehen. Da Zirkonium(IV) gemäß dem Lewis-Säure-Base-Konzept ein hartes Metallkation darstellt, ist die bevorzugte Komplexbildung durch harte Liganden, wie das Hydroxid-Ion oder Fluorid zu erwarten [4]. Tatsächlich ist die Komplexbildungstendenz von Zirkonium(IV) mit Chlorid unter den vorliegenden Lösebedingungen vernachlässigbar, es werden daher nur mögliche Hydroxospezies betrachtet.

In der Literatur wird die Existenz monomerer Hydroxokomplexe von Zirkonium(IV) [121–125] in Lösungen niedriger Zirkoniumkonzentration ebenso wie die von bei höheren Konzentrationen auftretenden Oligomeren und Polymeren [126–128] postuliert, wobei teilweise widersprüchliche Angaben zur Konstitution der vorliegenden Komplexe, sowie zur pH- und zirkoniumkonzentrationsabhängigen Komplexverteilung gemacht werden. Teilweise wird die Existenz monomerer Hydroxokomplexe in Frage gestellt [127]. Verlässliche Komplexbildungskonstanten für polynukleare Zirkoniumkomplexe sind jedoch nicht verfügbar, weshalb in aller Regel die Modellierung der Löslichkeit von Zirkonium(IV) in wässrigen Systemen unter alleiniger Annahme monomerer Hydroxokomplexe empfohlen wird [123, 129, 130].

Zirkonium weist eine starke Tendenz zur Hydrolyse auf; löst man Zirkoniumsalze wie $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ im Säuren, so bildet sich nahezu ausschließlich ein äußerst stabiles tetra-

Abbildung 5.15: Experimentelle Löslichkeiten (AdSV) des monoklinen Zirkoniumdioxids ZrO₂ (Aldrich) nach 1150 Stunden Lösezeit bei 298 K in Abhängigkeit vom pH-Wert



meres Kation der Summenformel $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. Die Zirkoniumionen sind hier untereinander durch Paare von Hydroxidionen zu einem Ring verknüpft; Zirkonium ist antiprismatisch achtfach koordiniert. Zirkonium(IV)salze hydrolysieren in wässrigen ammoniakalischen Lösungen zu Tetrahydroxid-Hydraten der eben beschriebenen Struktur; bei Alterung gehen sie in polymeres Zirkoniumoxidhydroxid über. Ein Zirkonylion ZrO^{2+} existiert in Lösung wohl nicht; die $\text{Zr}=\text{O}$ -Struktur tritt allerdings in Zirkoniumoxyfluoriden auf [4]. Im Gegensatz zu Titan besteht keine wässrige Chemie des dreiwertigen Zirkoniums; Zirkonium(III)salze reduzieren Wasser zu Wasserstoff. Nach Zielen et al. [121] liegen im Säuren in Perchloratsystemen bei Gesamtzirkoniumkonzentrationen von 10^{-5} mol/l und darunter nahezu ausschließlich monomere Komplexe vor. Zum gleichen Ergebnis kommen Curti et al. [123], die unter Annahme monomerer Hydroxozirkoniumkomplexe die Löslichkeit von Zirkoniumdioxid untersuchten, sowie Ekberg et al. [124] die Löslichkeitsuntersuchungen an hydratisiertem Zirkoniumoxid durchführten. Hagfeldt et al. [127] hingegen stellen fest, dass das tetramere Zirkoniumion selbst im stark Säuren nicht protoniert werde, ein Oktamer existiere und monomere Spezies unter diesen Bedingungen nicht existierten; es wurde in dieser Studie jedoch in stark konzentrierten Lösungen (Zirkoniumkonzentrationen einiger Millimol pro Liter) gearbeitet und von $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen.

Ähnlich wie bei Titandioxid (Abschnitt 5.2 auf Seite 90) wurde die Gleichgewichtslöslichkeit eines kommerziellen monoklinen Zirkoniumdioxids von Aldrich (im Folgenden als ZrO₂ (Aldrich) bezeichnet) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1150 Stunden Lösezeit mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen AdSV-Methode bestimmt. Die Lösungen wurden vor der Analyse filtriert. Es wurde ein Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Zirkoniumdioxids von 40 m^2 je 100 ml im Löseexperiment gewählt. Die Versuche erfolgten unter stationären Bedingungen bei 298 K. Der Löse-pH-Wert wurde mit HCl bzw. NaOH eingestellt. Ein weiterer Hintergrundelektrolyt wurde nicht zugesetzt. Ein signifikanter Unterschied hinsichtlich der experimentell gefundenen Zr-Konzentrationen in Abhängigkeit der vorliegenden Kristallphase ist nach Löseuntersuchungen mit kubischem und monoklinem Zirkoniumdioxid von Curti et al. [123] nicht zu erwarten.

Die Komplexbildungstendenz von Zirkonium(IV) mit Chlorid wird gegenüber dem Hydroxo-Liganden als sehr gering eingeschätzt [123]. Im Folgenden soll das Löseverhal-

ten daher ausschließlich mit monomeren Hydroxokomplexen, ähnlich dem Vorgehen in anderen Arbeiten [123–125, 130], interpretiert werden.

Im pH-Intervall 1,0 ... 1,3 weist die logarithmische Darstellung der Zirkonium(IV)-Konzentration über dem pH-Wert der Dispersion eine Steigung von -4,2 auf, was darauf hindeutet, dass Zirkonium(IV) als vierfach positiv geladenes Kation, also als hydratisiertes „Zr⁴⁺“ vorliegt. Im Vergleich zum im Wässrigen offensichtlich nicht existenten „Ti⁴⁺“-Ion wäre ein hydratisiertes „Zr⁴⁺“-Ion stabiler. Alternativ könnte die Beobachtung aber auch durch das Vorliegen eines vierfach positiv geladenen oligomeren Zirkoniumions erklärt werden; diese mögliche Interpretation ist aber hinsichtlich der geringen vorliegenden Zirkoniumkonzentrationen wenig wahrscheinlich [121]. Im weiteren pH-Verlauf tritt in der logarithmischen Darstellung eine Steigung von -1,8 im pH-Intervall 1,3 ... 2,1 auf. Zirkonium(IV) liegt hier wahrscheinlich als zweifach positiv geladenes Ion, eventuell zusammen mit einem einfach positiven Kation, vor. Im weiteren pH-Verlauf bis 3,15 ist aus der logarithmischen Darstellung der Zirkonium-Konzentration in Abhängigkeit des pH-Werts im Intervall $2,1 < \text{pH} < 3,15$ eine Steigung von -0,1 zu beobachten; Zirkonium(IV) liegt hier demnach hauptsächlich als ungeladener Komplex vor; es ist anscheinend die Grenzlöslichkeit dieses Oxids erreicht. Eine Probe bei Löse-pH 7, die diese Vermutung hätte untermauern können, war experimentell leider nicht bestimmbar. Bei Versuchen mit anderen Zirkonumdioxid wurden niedrigere Löslichkeiten beobachtet; einschränkend muss daher vermutet werden, dass das Oxid ZrO₂ (Aldrich) teilweise besser lösliche hydratisierte oder amorphe Anteile besitzt. Von Untersuchungen bei höheren pH-Werten wurde angesichts der im Alkalischen von Pouchon et al. [122] und Curti et al. [131] nachgewiesenen - und im Rahmen dieser Arbeit nicht näher zu untersuchenden- Carbonatkomplexierung von Zirkonium(IV) abgesehen. Es werden von Pouchon et al. in Abwesenheit von Carbonat Grenzlöslichkeiten von etwa einem Nanomol pro Liter bei pH 9 berichtet. Curti et al. [123] geben die Löslichkeit von Zirkonumdioxid in deionisiertem Wasser (pH 9) in Kontakt zur (kohlendioxidhaltigen) Atmosphäre mit 5,0 bis 7,5 Nanomol pro Liter für die monokline bzw. kubische Kristallmodifikation nach 250 Tagen Lösezeit an.

Trotz der genannten Unzulänglichkeiten und Unsicherheiten über die tatsächlich vorliegenden Komplexe in Lösung liefert Abbildung 5.15 auf der vorherigen Seite einen guten Überblick über das Gleichgewichtslöseverhalten von Zirkoniumoxid in wässrigen Systemen im pH-Bereich 1,0 ... 3,15 und bestätigt die in der Literatur anzutreffenden Ergebnisse zur Löslichkeit kristalliner ZrO₂-Phasen. Die Angaben zur Löslichkeit von „Zirkoniumoxid“ unterscheiden sich oft um Größenordnungen, es ist also davon auszugehen, dass –wie im Fall von Löseuntersuchungen an Titanoxid– tatsächlich von den Autoren unterschiedliche Phasen –kristalline und amorphe bzw. hydrolysierte/hydratisierte– untersucht worden sind. Nach Ekberg et al. [124] unterscheiden sich die Löslichkeiten von frisch gefälltem Zirkoniumoxid (wohl eher Zirkoniumoxidhydrat/-hydroxid) und kristallinem Zirkoniumoxid um mehr als sechs Größenordnungen.

Aus den oben gezeigten Gleichgewichtslösedaten (Abbildung 5.15) lassen sich zwar wegen der geringen Anzahl experimenteller Punkte und des kleinen untersuchten pH-Intervalls keine fundierten Komplexverteilungen oder Gleichgewichtskonstanten abschätzen, jedoch wird qualitativ die in der Literatur beschriebene generelle pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von kristallinem Zirkonumdioxid gefunden. In Abbildung 5.16 sind von verschiedenen Autoren vorgeschlagene Speziesverteilungen monomerer Zirkoniumhydroxokomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C und einer Ionenstärke $I=0$ dargestellt. Die Berechnung der Komplexspeziesverteilung erfolgte unter Verwendung der in Tabelle 5.11 genannten Gleichgewichtskonstanten.

Das mit adsorptiver Strippingvoltammetrie beobachtete Gleichgewichtslöseverhalten von Zirkonumdioxid (Abbildung 5.15) kann allein mit monomeren Hydroxokomplexen

Abbildung 5.16: Zr-Komplexverteilung in wässrigen Systemen ($I=0$; 298 K) nach verschiedenen Autoren

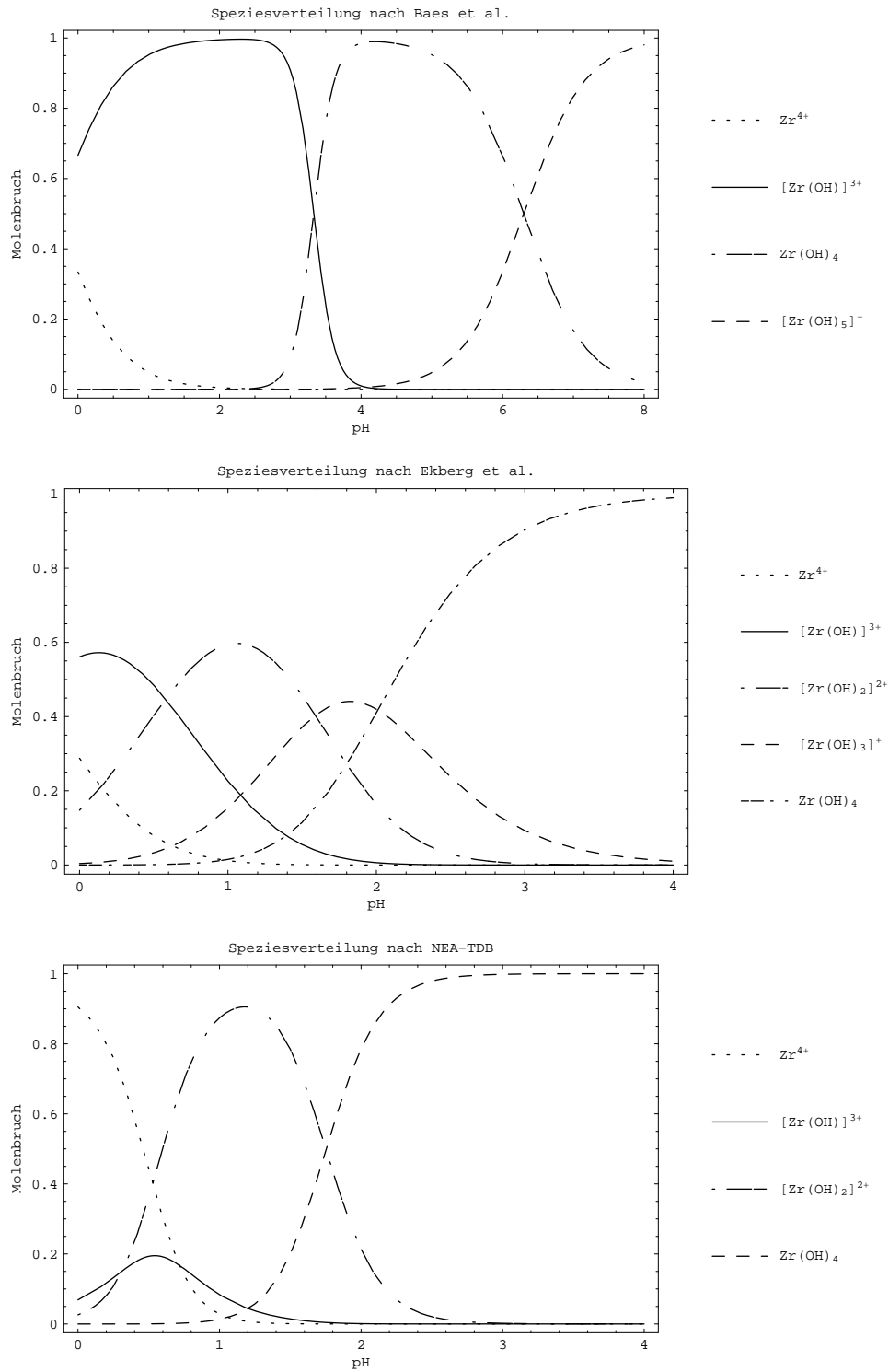


Tabelle 5.11: Bildungskonstanten von Zirkoniumhydroxokomplexen (298 K, I=0) und Löslichkeitsprodukt von Zirkoniumdioxid/-hydroxid

	log(K)
Baes et al. (in [123])	
$\text{Zr}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zr}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	0,3
$\text{Zr}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Zr}(\text{OH})_4 + 4 \text{H}^+$	-9,7
$\text{Zr}^{4+} + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{Zr}(\text{OH})_5^- + 5 \text{H}^+$	-16
$\text{ZrO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ = \text{Zr}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-1,9
Ekberg et al. [124]	
$\text{Zr}^{4+} + \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})^{3+}$	14,29
$\text{Zr}^{4+} + 2 \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$	27,71
$\text{Zr}^{4+} + 3 \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})_3^+$	40,12
$\text{Zr}^{4+} + 4 \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})_4$	52,11
$\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{s}) = \text{Zr}^{4+} + 4 \text{OH}^-$	-59,2
NEA-TDB [129]	
$\text{Zr}^{4+} + \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})^{3+}$	14,32
$\text{Zr}^{4+} + 2 \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$	28,98
$\text{Zr}^{4+} + 4 \text{OH}^- = \text{Zr}(\text{OH})_4$	53,81
$\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{s}) = \text{Zr}^{4+} + 4 \text{OH}^-$	-63,0

bzw. dem hydratisierten Zirkoniumion erklärt werden, was nach Zielen et al. [121] und Curti et al. [123] angesichts der niedrigen Zr-Konzentrationen in Lösung ausgehend vom Löseprozess von Zirkoniumdioxid, und somit von an Zirkonium(IV) untersättigten Systemen, legitim ist. Dieser Interpretation folgend dominiert die hochgeladene Zirkonium(IV)-Spezies „ Zr^{4+} “ demnach bei pH-Werten kleiner 1,3; weiter bis etwa pH 2,1 bestimmt das zweifach positiv geladene Ion $[\text{Zr}(\text{OH})_2]^{2+}$ das Löseverhalten. Für pH-Werte größer 2,1 wird das ungeladene $\text{Zr}(\text{OH})_4$ als vorherrschende Spezies erwartet, wobei im nicht untersuchten alkalischen pH-Bereich das Pentahydroxozirkoniumanion bzw. das Zirkonaton [124] dominant werden. Die postulierten Komplexe $[\text{Zr}(\text{OH})]^{3+}$ und $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$ erscheinen bei Kenntnis der in Abbildung 5.15 gezeigten experimentellen Lösedaten für die Komplexverteilung im untersuchten pH-Intervall wenig relevant. Beste Übereinstimmung hinsichtlich der hier qualitativ erläuterten Vorstellungen zur Komplexspeziesverteilung besteht mit der von der Nuclear Energy Agency (NEA) [129] vorgeschlagenen Speziesverteilung (Abbildung 5.16 unten).

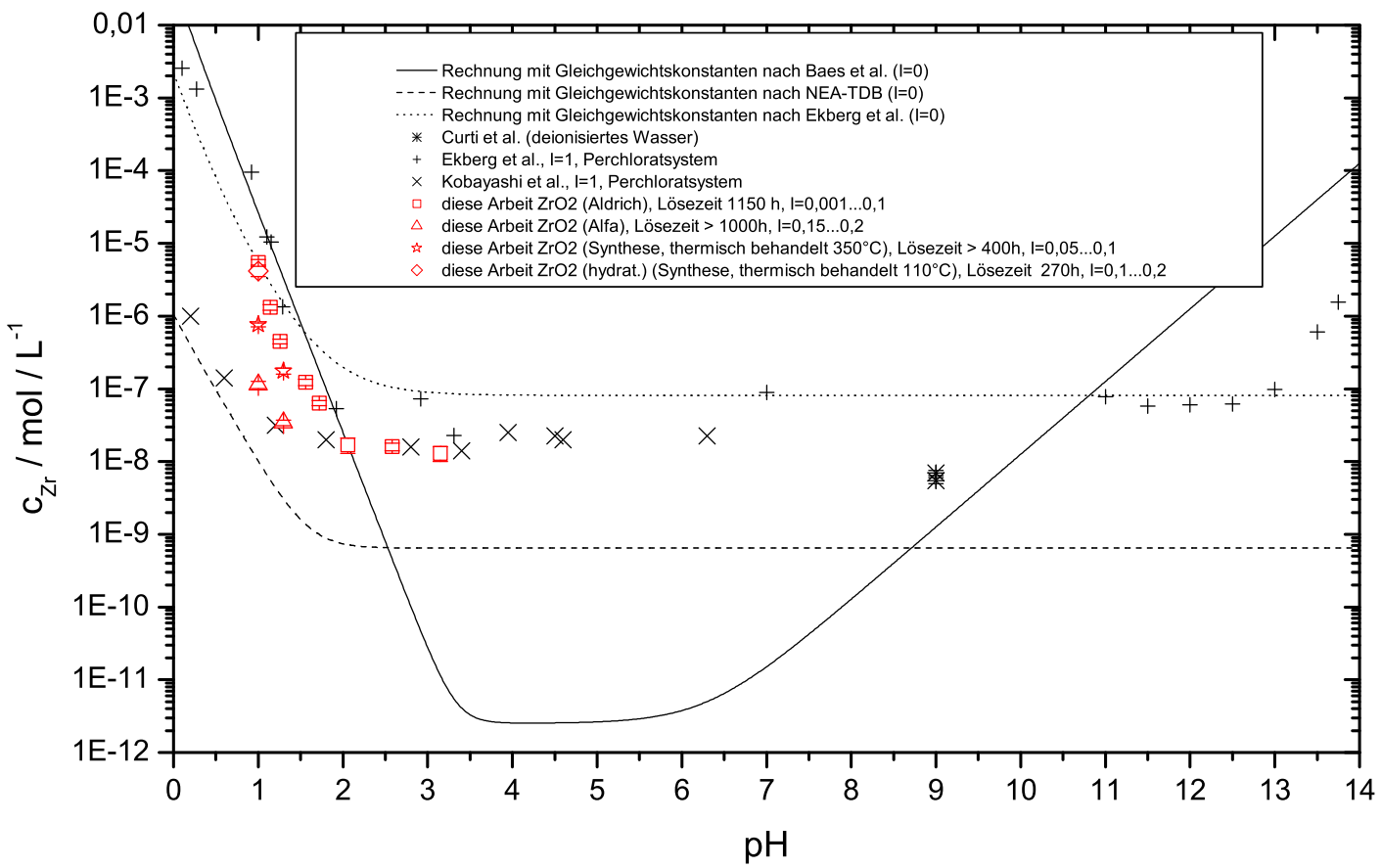
Ob die Modellierung des Löseverhaltens von Zirkoniumdioxid im Hinblick auf die wirkliche Konstitution der in Lösung vorliegenden Komplexe korrekt ist, lässt sich nach heutigem Kenntnisstand schwer einschätzen [129]; zumindest werden nach dieser Sichtweise experimentell berichtete Gleichgewichtslöslichkeiten von Zirkoniumdioxid hinreichend zufriedenstellend wiedergegeben.

Unter Annahme der von Baes und Mesmer (nach [123]), der von der Nuclear Energy Agency (NEA) [129] und der von Ekberg et al. [124] vorgeschlagenen Komplexbildungskonstanten von monomeren Zirkoniumhydroxokomplexen wurde die Gesamtzirkoniumkonzentration in Lösung berechnet; dem Resultat sind die gemessenen Lösedaten verschiedener Zirkoniumoxide (teils mit 0,1 n NaCl als Hintergrundelektrolyt) zusammen mit aktuellen Ergebnissen anderer Autoren zur Löslichkeit kristallinen Zirkoniumdioxids in Abbildung 5.17 gegenübergestellt. Ekberg et al. und die NEA geben keine Komplexbildungskonstante für ein Ion $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ an, da keine vertrauenswürdigen Daten für diese

Spezies vorliegen. Es wird deutlich, dass selbst neuere Studien zur Löslichkeit von Zirkoniumoxid große Diskrepanzen bezüglich der erhaltenen Ergebnisse aufweisen.

Nach Meinung des Verfassers sind die nach den Daten von Baes et al. berechneten Grenzlöslichkeiten im neutralen pH-Bereich zu niedrig abgeschätzt, die Daten der NEA, die eine Grenzlöslichkeit im Neutralen von etwa 0,6 nmol/l ergeben, sollten realistischer sein. Nach den eigenen Messungen ist es nachvollziehbar, dass Konfusion über das Löseverhalten von Zirkoniumdioxid im Sauren herrscht. Die verschiedenen untersuchten Oxide weisen je nach Vorbehandlung deutlich differierende Lösecharakteristika auf. Insbesondere das Resultat, dass bereits eine thermische Behandlung des synthetisierten (hydratisierten) Zirkoniumoxids bei 350 °C gegenüber einer bei 110 °C behandelten Probe zu einer deutlichen Erniedrigung der Löslichkeit führt, unterstützt den Befund, dass der Hydratisierungsgrad des Oxids (ähnlich wie bei Titandioxid/Titanoxidhydrat) einen entscheidenden Einfluss auf die beobachtbaren Löslichkeiten ausübt, was Experimente von Kobayashi et al. [125] bestätigen, die auch nach vier Monaten Lösezeit eine deutlich erhöhte Löslichkeit einer hydratisierten Zirkonoxidhydrat-Phase gegenüber kristallinem Zirkoniumdioxid festgestellt haben.

Abbildung 5.17: Vergleich der bestimmten Gleichgewichtslösungen verschiedener Zirkonoxide mit Literaturdaten



Kapitel 6

Zeitliche Änderung der Konzentration in Löseversuchen mit Metalloxid-Nanopartikeln – experimentelle Befunde

6.1 Generelles zur Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen

Nachdem die Untersuchungen und Ergebnisse zur pH-abhängigen Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid und Zirkoniumdioxid vorgestellt wurden, sollen vor der Diskussion des zeitlichen Ablaufs des Löseprozesses noch einige Bemerkungen zur praktischen Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen gemacht werden.

Die zu untersuchenden kommerziellen Titan-, Zirkonium- und Siliziumdioxide wurden mindestens über Nacht vor Beginn eines Löseversuchs in einem Trockenschrank bei 110 °C vorgetrocknet, um möglichst reproduzierbare Einwaagen sicherstellen zu können; eine Veränderung der Löseeigenschaften wird durch diese Prozedur für die genannten Oxide nicht beobachtet; dies ist auch unwahrscheinlich, da die Nanopartikel im Herstellungsprozess höheren Temperaturen ausgesetzt waren. Im Gegensatz dazu ist durch länger andauernde Lagerung von gefällten, nicht kalzinierten Syntheseprodukten (die amorphe hydratisierte Anteile enthalten können) bei 110 °C mit Strukturveränderungen und verändertem Löseverhalten zu rechnen, weshalb bei Untersuchungen mit synthetisierten nicht bei erhöhter Temperatur behandelten Oxidhydraten auf eine dem Löseversuch vorangehende Trocknung verzichtet worden ist.

Die Löseversuche wurden im geschlossenen System –für gewöhnlich in vorgereinigten, mehrfach mit Reinstwasser gespülten und anschließend mit verdünnter Salpetersäure puriss. p. a. aufgefüllten Polypropylen(PP)- bzw. Polytetrafluorethen(PTFE)-Schraubdeckelgefäßen– durchgeführt. Reinstwasser wurde mit der möglichst reinen Säure (Spezifikation puriss. p. a. bei HCl/HNO₃, p. a. bei HClO₄) bzw. Base (NaOH p. a.) in etwa auf den Löse-pH-Wert (Messung mit dem pH-Meter pH 540 GLP, WTW) eingestellt. Wo möglich wurde auf Glasgeräte verzichtet; Bechergläser, Kolben, Trichter und andere Laborgeräte aus Polymethylpenten (PMP), PP wurden bevorzugt verwendet um den Anteil von Analysenblindwerten durch mögliche Kontaminationen aus Glasgeräten auszuschließen. Anschließend wurde die flüssige Phase in das nochmals mit Reinstwasser gespülte Schraubdeckelgefäß nach Abmessen des Lösevolumens mit einem PMP-Standzylinder überführt, der Hintergrundelektrolyt wurde als Feststoff zugesetzt und unter Rühren (Magnetrührer)

gelöst. Das Lösevolumen wurde auf die Lösetemperatur mit einem Wasserbad temperiert und der pH-Wert entsprechend durch Säure- bzw. Basezusatz möglichst genau auf den Soll-pH-Wert eingestellt.

Nach Erreichen von Löse-pH-Wert und Lösetemperatur erfolgte unter stärkerem Rühren das rasche Überführen des Oxids in das Lösegefäß und Dispergieren und die eventuell nötige Korrektur des pH-Werts durch Säure- bzw. Basezusatz. So zügig wie möglich wurde ein Aliquot der Dispersion (zwischen 1 ml und 10 ml) mit einer PP-Spritze entnommen und über Celluloseacetat-, Nitrocellulose- bzw. PP- Spritzenvorsatzfilter (0,025 μm bzw. 0,2 μm ; Whatman/Schleicher und Schuell) filtriert. Die Porengröße 0,2 μm ist meist ausreichend um die in größeren Agglomeraten in der Dispersion vorliegenden Nanopartikel (siehe Kapitel 2.7 auf Seite 42) vollständig abtrennen zu können, wie aus Untersuchungen zur dynamischen Lichtstreuung des Filtrats gefolgert werden kann. Es ist allerdings möglich, dass dennoch eine geringe Anzahl kleinerer Partikelaggregate das Filter passieren und mittels dynamischer Lichtstreuung eine Detektion angesichts der geringen Konzentration nicht möglich ist. Daher wurden alle für ICP-MS vorgesehene Probelösungen zusätzlich durch 0,025 μm -Nitrocellulose-Filter filtriert; eine geringe Anzahl von Feststoffpartikeln ist für die Durchführung erfolgreicher quantitativer voltammetrischer Bestimmungen des ionogen gelösten Titan- bzw. Zirkoniumanteils hingegen unkritisch, es bleibt aber zu bedenken, dass im Fall von weit über der Sättigungskonzentration des Oxids vorliegenden ionogenen Titan- bzw. Zirkoniumgehalten in Gegenwart von Feststoffpartikeln infolge von Abscheidung von ursprünglich ionogen vorliegendem Titan/Zirkonium als Titandioxid/Zirkoniodioxid an der Partikeloberfläche zu niedrige Analysenwerte erhalten werden könnten.

Die so erhaltenen Probelösungen wurden im Fall von Versuchen mit Titandioxid und Zirkoniodioxid im stärker sauren Lösemilieu (bis pH 2) unverändert bis zur Durchführung der Analyse gelagert. Probealiquote bei höheren Löse-pH-Werten wurden auf etwa pH 2 mit hochreiner Säure eingestellt, um stabile Lösungen zu gewährleisten. Die alkalischen Proben (ab pH 8) in Versuchen mit Titandioxid wurden jedoch nicht verändert; hier wurde der pH-Wert erst unmittelbar vor der AdSV-Analyse in Gegenwart von Mandelsäure wie nötig verändert. Sämtliche Proben aus Löseversuchen mit Siliziumoxid wurden ebenfalls beim Löse-pH-Wert belassen; eine pH-Wert-Änderung erfolgte erst im Rahmen der spektralphotometrischen Analyse.

Die Schraubdeckelgefäße mit den Dispersionen wurden während der Dauer eines Versuchs auf einer Schüttel (Unimax 1010, Heidolph Instruments; Schüttelfrequenz 140. . . 150 min^{-1}), die mindestens 8 Stunden arbeitstätig in Betrieb war, in einem Inkubator bei (25+/-2) °C gelagert; sich dennoch eventuell bildender Bodensatz wurde wenn möglich täglich durch kräftiges manuelles Schütteln der Lösegefäße redispergiert.

Die quantitative Analyse erfolgte mit den in Kapiteln 3 und 4 beschriebenen Analyseverfahren.

6.2 Das Löseverhalten von Titandioxidpartikeln

6.2.1 Der Einfluss der Partikelgröße auf die Sättigungslöslichkeit von Titandioxid im untersuchten System

Die Teilchengröße von Nanopartikeln übt einen deutlichen Einfluss auf deren physikalisch-chemische Eigenschaften aus; ein im Vergleich zur kompakten Phase größerer Anteil an Atomen des betreffenden Stoffs ist einer Grenzflächenphase zuzuordnen. Exemplarisch wurden für Titandioxid-Nanopartikel die Änderungen von Röntgendiffraktogrammen, Ramanpektren und UV-Vis-Remissionsspektren in Kapitel 2.1 mit sich verändernder Par-

tikelgröße aufgezeigt. Darüber hinaus zeigen Nanopartikel aber auch eine gegenüber der Bulkphase veränderte chemische Reaktivität, wie im Fall kleiner Titandioxidpartikel beispielsweise für den photolytischen Abbau organischer Verbindungen gezeigt werden konnte, aber auch das Löseverhalten von Nanopartikeln und der Bulkphase unterscheidet sich erheblich.

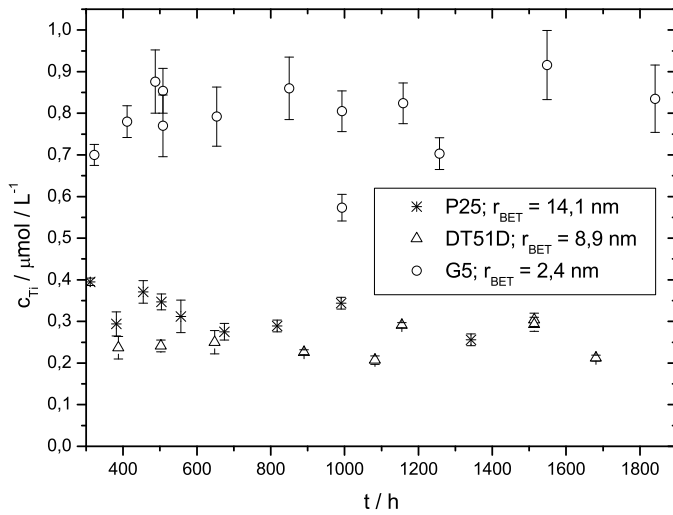
Allgemein bekannt sind die durch die Kelvin-Gleichung beschriebenen Phänomene eines erhöhten Dampfdrucks kleiner Flüssigkeitstropfen bzw. der Dampfdruckerniedrigung kapillarkondensierter Flüssigkeit gegenüber der kompakten Phase mit ebener Oberfläche. Entscheidend bei beiden Vorgängen ist der Krümmungsradius der jeweiligen Grenzfläche flüssig-gasförmig. Im Fall der Dampfdruckerhöhung eines sphärischen Flüssigkeitstropfens entspricht der Krümmungsradius (=Kelvinradius) r_K dem Radius des Tropfens. Für die Grenzfläche Kapillarkondensat-Gasphase ist das Krümmungszentrum außerhalb der Flüssigphase; der Krümmungsradius ist daher per Konvention negativ. Die durch die Kelvin-Gleichung (Gleichung 6.1) beschriebene Gesetzmäßigkeit ist auch auf die Grenzfläche fest-flüssig übertragbar: kugelförmige Feststoffpartikel kolloidaler Größenordnung weisen eine im Vergleich zur unendlich ausgedehnten ebenen Bulkphase ($r_K=\infty$) erhöhte Gleichgewichtslöslichkeit auf.

$$\ln \left(\frac{c_{r_K}}{c_\infty} \right) = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{r_K \cdot R_g T} \quad (6.1)$$

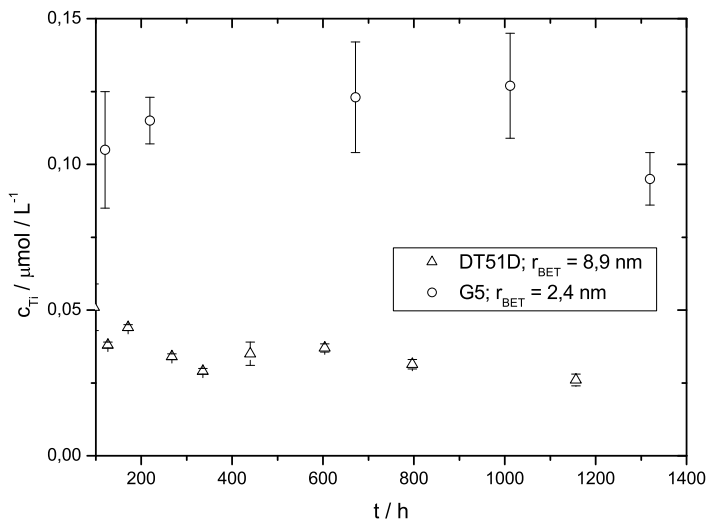
mit c_{r_K} : Sättigungskonzentration des gelösten Stoffs sphärischer Partikel des Radius r_K ; c_∞ : Sättigungskonzentration der zugehörigen Bulkphase ($r_K=\infty$); σ bzw. V_m : Grenzflächenspannung fest-flüssig bzw. Molvolumen des zu lösenden Stoffs.

In Abbildung 6.1 ist der Effekt der größenabhängigen Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxidnanopartikeln für Lösezeiten größer 200 Stunden unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen für zwei unterschiedliche Löse-pH-Werte verdeutlicht. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels Adsorptionsstrippingvoltammetrie. Auch die im Folgenden aufgeführten Titankonzentrationen in Lösung wurden –soweit nicht anders vermerkt– mit AdSV bestimmt. Die experimentell gefundenen Löslichkeiten sind über einen weiten Zeitraum als annähernd konstant anzusehen. Aus größeren Primärpartikeln bestehende Oxide wie P25 und DT51D weisen eine vergleichbare Löslichkeit auf, während das deutlich kleinteiligere G5 eine um einen Faktor 3 größere Löslichkeit zeigt. Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass P25 eine Phasenmischung aus Anatas (> 85 %) und Rutil ist, während die anderen beiden Oxide die Anatasstruktur aufweisen; es wurde jedoch in diesen Untersuchungen kein signifikanter Einfluss der Kristallphase von Titandioxid auf die Löslichkeit im wässrigen System, wie Löseversuche mit Rutil zeigen, gefunden. Geht man zu Lösesystemen mit pH-Werten größer 2 über, ist die teilchengrößenabhängige Gleichgewichtslöslichkeit wegen der sehr niedrigen Löslichkeit von Titandioxid experimentell angesichts der eingeschränkten Reproduzierbarkeit und Bestimmungsgrenze der AdSV-Methode unter diesen Bedingungen nicht mehr nachweisbar. Gleichung 6.1 bietet somit prinzipiell die Möglichkeit Grenzflächenspannungen fest-flüssig über die Untersuchung von Löslichkeiten zu bestimmen. Die praktische Umsetzung erweist sich jedoch als problematisch, da akkurate Ergebnisse nur zu erwarten sind, wenn möglichst monodisperse kugelförmige Primärpartikel vorliegen, die idealerweise nach vergleichbaren Methoden hergestellt werden sollten um gegenüber dem Teilchengrößeneinfluss konkurrierende Einflüsse von amorphen/hydratisierten Anteilen des Materials auf das Löseverhalten auszuschließen. Weiterhin müssten äußerst präzise Konzentrationsbestimmungen möglich sein und Stoffe möglichst hoher Grenzflächenspannung verwendet werden um den Effekt gut quantifizieren zu können.

Abbildung 6.1: Teilchengrößenabhängige Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid-Nanopartikeln bestimmt über AdSV (0,1 M NaCl; 40 m²/ 100 ml; 25 °C)



(a) pH = 1,5



(b) pH = 2

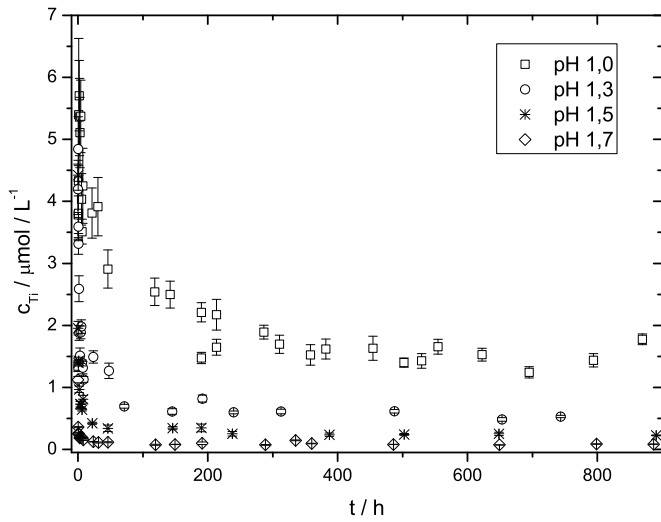
6.2.2 Der Einfluss der Übersättigung: Auftreten eines teilchengrößenabhängigen Konzentrationsmaximums während des Löseprozesses bei hinreichend großer Übersättigung im System

In Abbildung 6.1 wurde das nach der Kelvin-Gleichung zu erwartende Gleichgewichtslöseverhalten kleiner Teilchen (Krümmungsabhängigkeit) mit Lösedaten unterschiedlicher Titandioxidpartikel veranschaulicht. Es wird aber nicht nur eine erhöhte Gleichgewichtslöslichkeit in mit Nanopartikeln in Kontakt stehenden Lösungen gefunden, vielmehr konnte nachgewiesen werden [74], dass zusätzlich ein die Sättigungslöslichkeit teilweise um mehr als eine Größenordnung überschreitendes zeitliches Konzentrationsmaximum auftritt. Die theoretische Interpretation dieses überraschenden Verhaltens wird in Kapitel 8 vorgestellt. Zunächst sollen hier aber die experimentellen Konzentrationszeitverläufe für Titandioxide unterschiedlicher Primärpartikelgröße unter verschiedenen Lösebedingungen dargestellt werden.

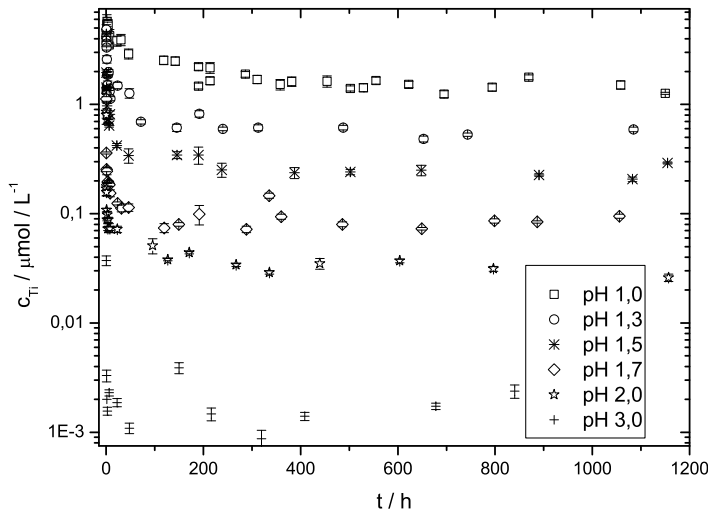
Die in Löseversuchen mit dem Titandioxid DT51D bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich pH 1,0...pH 3,0 beobachteten Konzentrationzeitverläufe (im Folgenden als Lösekurven bezeichnet) sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Allen Versuchen gemeinsam ist das Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis von $40 \text{ m}^2/100 \text{ ml}$; d.h. es ist die Masse Feststoff pro 100 ml Lösevolumen eingewogen worden, die einer Gesamtoberfläche (nach BET-Auswertung) von 40 m^2 (mit der spezifischen BET-Oberfläche von DT51D ca. $452 \text{ mg}/100 \text{ ml}$) entspricht. Das Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis ist bei einheitlicher Partikelgröße der Übersättigung y im System, definiert als der Quotient aus der Gesamtkonzentration an Titan im System (im Feststoff und in Lösung) und der Sättigungskonzentration von Titandioxid, direkt proportional. Berücksichtigt man die pH-abhängige Gleichgewichtslöslichkeit von Titandioxid, so herrschen in den zu den in Abbildung 6.2 gezeigten Konzentrationszeitkurven zugehörigen Lösesystemen zwar unterschiedliche, jedoch in jedem Fall sehr hohe Übersättigungen. So entspricht beim hier betrachteten Fall von DT51D ein Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis von $40 \text{ m}^2/100 \text{ ml}$ einer Übersättigung im System von rechnerisch 282975 bei einer Sättigungskonzentration von Titandioxid von $0,2 \mu\text{mol}/\text{l}$ bei pH 1,5 bzw. einer entsprechend höheren (niedrigeren) Übersättigung bei größerem (kleinerem) Löse-pH-Wert im Säuren.

Das generelle Auftreten dieses zeitlichen Konzentrationsmaximums bei hohen Übersättigungen ist für alle untersuchten Titandioxide mit hinreichend kleiner mittlerer Primärpartikelgröße beobachtet worden. Der Effekt ist reproduzierbar, wie durch wiederholte Experimente unter identischen Lösebedingungen unter Verwendung von phasenreinem Titandioxid (Anatas) aus den Gebinden, sowie auch durch einen Wiederholungsversuch unter Verwendung von aus einem vorhergehenden Löseversuch abgetrenntem Titandioxid DT51D nachgewiesen werden konnte (Abbildung 6.3 auf Seite 117). Das zeitliche Konzentrationsmaximum tritt in HCl/NaCl- und HClO₄/NaClO₄-Systemen gleichermaßen, sowie bei Versuchen mit Titandioxidpartikeln aus dem Originalgebinde und von mit wässriger HCl und Reinstwasser gewaschenen und getrockneten Titandioxidpartikeln auf (Abbildung 6.4 auf Seite 118). Im Fall des mit HCl vorbehandelten Titandioxids P25 war eine verlangsamte Abnahme des zeitlichen Konzentrationsmaximums feststellbar. Ein signifikanter Einfluss des Elektrolyts auf den Konzentrationszeitverlauf (vergleichbare Lösekurven treten auch in Nitratsystemen auf) ist somit ausgeschlossen. Mit zunehmender –über die BET-Oberfläche abgeschätzter– mittlerer Primärpartikelgröße ist das beobachtbare Konzentrationsmaximum immer geringer ausgeprägt. Die untersuchten Partikel (Abbildung 6.3) weisen alle die gleiche Kristallphase auf, das Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis, sowie Löse-pH und Hintergrundelektrolyt und Lösetemperatur sind für die gezeigten Ver-

Abbildung 6.2: Lösekurven von DT51D bei verschiedenen pH-Werten und 40 m²/100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C

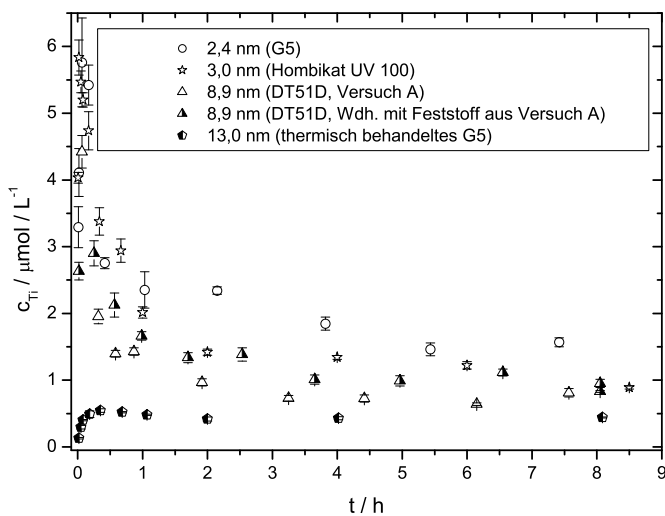


(a) Lösekurven von DT51D (Auswahl)



(b) Konzentrationszeitverläufe in Versuchen mit DT51D im pH-Bereich 1 bis 3

Abbildung 6.3: Lösekurven für Anatase unterschiedlicher Primärpartikelgröße (in Legende BET-Radius) bis 9 Stunden nach Lösebeginn (pH 1,5; 40 m²/100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C)



suche identisch; es gibt keine Hinweise auf das Vorliegen –gegenüber TiO₂ besser löslicher– amorpher Phasen oder hydratisierter Phasen in irgendwelchen der untersuchten Anatase. Weiterhin erscheint ein Einfluss einer etwaig vorliegenden Rutil-Kristallphase auf das zeitliche Konzentrationsmaximum unwahrscheinlich. Bei größerteiligem Rutil tritt das Maximum analog zu Anatas nicht bzw. nur schwach ausgeprägt auf, während zu Anatas vergleichbare Sättigungslöslichkeiten (Abbildung 6.5) vorliegen, wie an Rutil RL11A und Anatas DT51D nachgewiesen werden konnte; das Auftreten des Maximums wird unabhängig auch durch ICP-MS-Messungen bestätigt (Darstellung des Lösezeitraums bis 9 Stunden in Abbildung 6.5). Auch der Einfluss einer für das zeitliche Konzentrationsmaximum verantwortlichen hypothetischen Phasenumwandlung über Löse-Abscheideprozesse ist nicht gegeben, da es während der Löseversuche zu keiner nachweisbaren Änderung der Kristallphasen kommt.

Da identische Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnisse gewählt wurden, ist es unwahrscheinlich, dass das zeitliche Konzentrationsmaximum durch etwaige an der Oberfläche befindliche Verunreinigungen hervorgerufen wird; wäre das der Fall, wäre mit ähnlichen Konzentrationszeitverläufen zu rechnen, da ja dann von identischen Löseoberflächen ausgegangen wird. Durch die Wiederholung des Versuchs mit aus einem vorhergehenden Versuch abgetrenntem Titandioxid lässt sich weiterhin ausschließen, dass etwaig in der zu lösenden Substanz vorhandene noch kleinere Teilchen oder besser lösliche Phasen bzw. Phasen geringer Kristallinität dieses zeitliche Konzentrationsmaximum verursachen; wären kleinere Teilchen für das Phänomen verantwortlich, so wäre das Maximum im Wiederholungsversuch ausgeblieben bzw. schwächer ausgeprägt, da kleinste Teilchen sich aufgelöst hätten und Titan(IV) aus der dann übersättigten Lösung an größeren Teilchen abgeschieden worden wäre. Für den hypothetischen Fall des Vorliegens einer besser löslichen Phase (wie Titanoxidhydrat/hydratisiertes Titanoxid), wäre mit einer für längere Zeit erhöhten Löslichkeit zu rechnen; eigene Untersuchungen zeigen, dass hydratisierte Titanoxide selbst nach weit über 1000 Stunden Lösezeit eine gegenüber kristallinem nicht hydratisiertem Titandioxid signifikant erhöhte Löslichkeit zeigen [74]. Das hier beschriebene Verhalten ist nunmehr sehr wahrscheinlich als ausschließlich durch die Teilchengröße der Anatase (in Zusammenspiel mit der Übersättigung im System) hervorgerufener Effekt, also als Size-Effekt, zu interpretieren. Wir bezeichnen dieses Phänomen als kinetischen Size-Effekt. Er tritt auch bei anderen Oxiden, die ein gegenüber Titandioxid unterschiedliches chemisches

Abbildung 6.4: Löseversuche mit P25 (unterschiedlich vorbehandelt) in verschiedenen Elektrolytsystemen: NaCl/HCl, NaClO₄/HClO₄ (pH 1,5; 40 m²/100 ml; 25 °C)

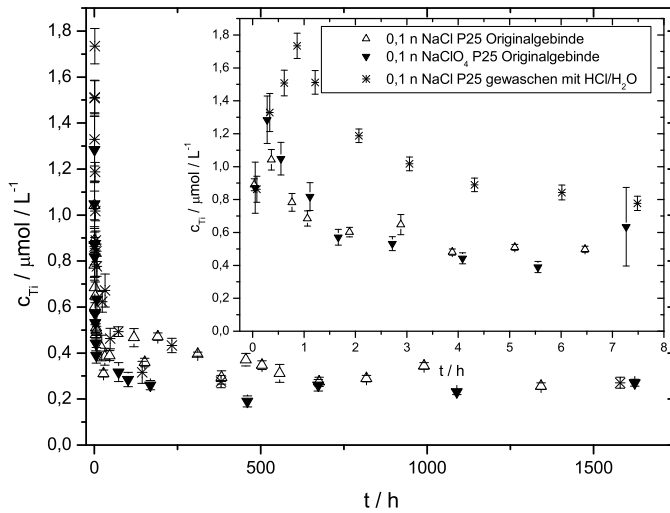
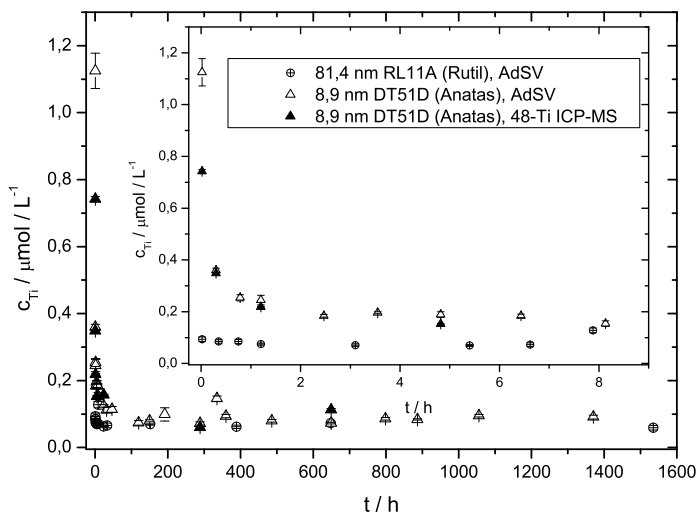


Abbildung 6.5: Lösekurven für Rutil RL11A und Anatas DT51D, Vergleich der Resultate von ICP-MS und AdSV (BET-Radius in Legende, pH 1,7; 40 m²/100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C)



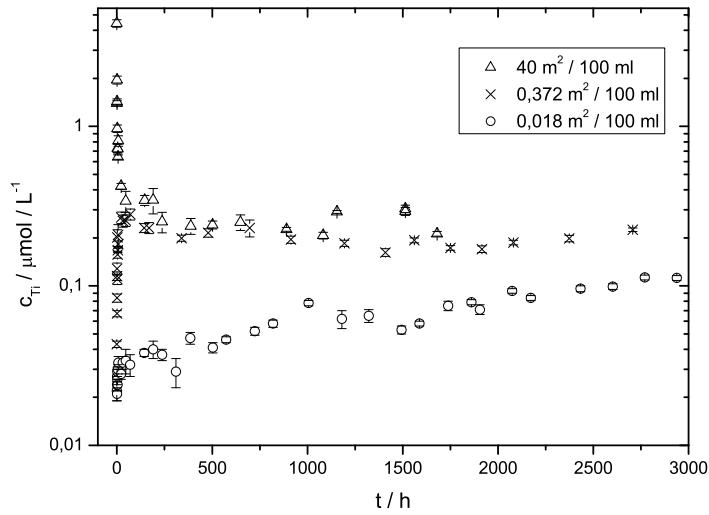
Verhalten aufweisen, wie Siliziumdioxid, Aluminiumoxid [132] oder Zirkoniumdioxid bei Vorliegen hinreichend großer Übersättigungen und kleiner Primärpartikel auf, wie später gezeigt werden wird.

Der Einfluss der Übersättigung im System auf die Gestalt der Konzentrationszeitkurven ist in Abbildung 6.6a am Beispiel von DT51D verdeutlicht. Es liegen bei einer angenommenen Sättigungskonzentration von $0,2 \mu\text{mol/l}$ bei pH 1,5 und 25°C Übersättigungen von rechnerisch 209 (1 mg DT51D pro 500 ml Lösemedium), 4386 und 282975 vor. Beim Experiment mit der niedrigsten Übersättigung ($0,018 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$) ist ein kontinuierliches Ansteigen der Titankonzentration in Lösung mit der Lösezeit festzustellen; ein zeitliches Konzentrationsmaximum zu Beginn des Löseversuchs tritt nicht auf. Nach 6629 Stunden wurde eine Konzentration an gelöstem Titan(IV) von ($0,146 \pm 0,013$) $\mu\text{mol/l}$ mittels Voltammetrie bestimmt. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf des Versuchs mittlerer Übersättigung ($0,372 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$) zeigt ein zeitliches Konzentrationsmaximum; nach 70,3 Stunden lag eine Titankonzentration von ($0,281 \pm 0,022$) $\mu\text{mol/l}$ in der wässrigen Phase vor; es stellt sich nach über 1000 Stunden Lösezeit eine über den beobachteten Zeitbereich konstante Löslichkeit von etwa $0,2 \mu\text{mol/l}$ ein. Der Versuch mit der höchsten Übersättigung in dieser Versuchsreihe ($40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$) zeigt sofort nach Lösebeginn die höchste bestimmbare Konzentration; das Konzentrationsmaximum kann nicht aufgelöst werden. Eine bereits eine Minute nach Versuchsbeginn genommene Probe zeigt eine Konzentration an ionogen gelöstem Titan(IV) von ($4,421 \pm 0,243$) $\mu\text{mol/l}$; die experimentell beobachtete Sättigungskonzentration von etwa $0,2 \mu\text{mol/l}$ unter diesen Bedingungen wird somit um einen Faktor 22 überschritten; das sich ausbildende Konzentrationsmaximum könnte aber durchaus noch ausgeprägter sein, was experimentell aber schwierig nachweisbar ist: Es müsste sofort nach Lösebeginn eine rasche quantitative Konzentrationsbestimmung (in situ) im Spurenbereich möglich sein, um den Konzentrationszeitverlauf unmittelbar zu Beginn des Lösevorgangs genau verfolgen zu können. Bei der realisierbaren Probenahme-prozedur/Konzentrationsbestimmung hingegen ist wegen der Notwendigkeit der Probenfiltration allenfalls ein Analysenwert für eine Lösezeit von minimal einer Minute zugänglich, auch ist deswegen die realisierbare Probenahmefrequenz entsprechend niedrig. Die wünschenswerte in-situ-Konzentrationsbestimmung existiert nicht, ein erstes Messsignal der filtrierten Probelösungen erhält man mit der AdSV-Methode minimal 8 Minuten nach Probenahme, d.h. in dieser Zeit besteht zumindest die nicht ausschließbare Möglichkeit, dass Änderungen der Probelösungen eintreten können und somit nicht uneingeschränkt die Zustände zur jeweiligen Lösezeit wiedergegeben werden.

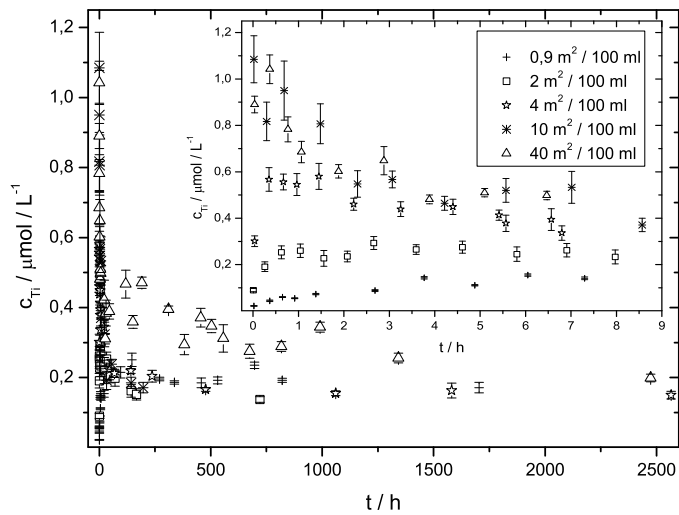
Analog zu den Versuchen mit DT51D wird der Übersättigungseffekt auf die Gestalt der Lösekurven auch für das Titandioxid P25 (Anatas-Rutil-Mischung) beobachtet (Abbildung 6.6b). Es ist zu erkennen, dass sich für alle Versuche mit P25 unabhängig von der Übersättigung eine im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten konstante Langzeitlöslichkeit nahe $0,2 \mu\text{mol/l}$ ausbildet.

Aus den Löseversuchen lässt sich nunmehr ableiten, dass ein zeitliches Konzentrationsmaximum ab einer bestimmten Übersättigung im System bei Vorliegen hinreichend kleiner Primärpartikel nachweisbar ist und dieses Konzentrationsmaximum mit zunehmender Übersättigung anwächst. Das zeitliche Konzentrationsmaximum, der kinetische Size-Effekt, wird für unterschiedliche Titandioxid-Nanopartikel (sowie weitere oxidische Substanzen) unter den oben genannten Bedingungen mit verschiedenen unabhängigen Analysenverfahren (AdSV und ICP-MS), sowie über den gesamten –mit der AdSV-Analysenmethode hinsichtlich der auftretenden Titankonzentrationen verlässlich bestimmbaren– Löse-pH-Bereich 1 bis 3 beobachtet. Die genaue experimentelle Bestimmung der Höhe dieses Konzentrationsmaximums, sowie dessen zeitliche Lage ist jedoch problematisch.

Abbildung 6.6: Einfluss der Übersättigung im Lösesystem auf den Konzentrationszeitverlauf (pH 1,5; 0,1 n NaCl; 25 °C)

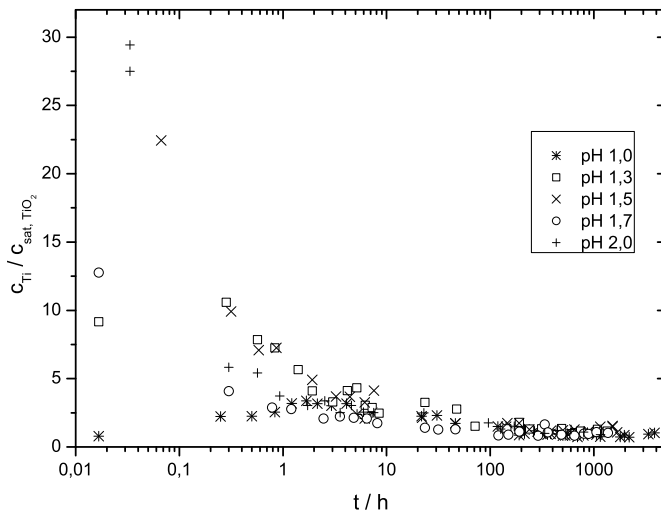


(a) Löseversuche mit DT51D



(b) Löseversuche mit P25

Abbildung 6.7: Ausbildung des zeitlichen Konzentrationsmaximums in Löseversuchen mit DT51D bei verschiedenen pH-Werten (relative Konzentrationseinheit, 40 m²/100 ml; 0,1 M NaCl; 25 °C)



6.2.3 Der Einfluss des pH-Werts im Löse-System auf Ausprägung und Lage des zeitlichen Konzentrationsmaximums bei konstantem Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis

Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, besteht ein Zusammenhang zwischen Auftreten eines zeitlichen Konzentrationsmaximums im Löseversuch und der gewählten Übersättigung im System. In den bisher vorgestellten Versuchsreihen (Abbildung 6.6) wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen der Parameter Übersättigung durch Veränderung der Einwaage des zu untersuchenden Titandioxids in gleichen Lösevolumina variiert. Das zeitliche Konzentrationsmaximum liegt bei dem dort herrschenden Löse-pH-Wert von 1,5 unmittelbar nach Beginn des Inkontakttretens des Titandioxid-Feststoffs mit der flüssigen Phase; es ist schlecht erfassbar und es besteht angesichts des raschen Konzentrationsanstiegs hinsichtlich der experimentellen Möglichkeiten der Probenahmefrequenz Unsicherheit über die tatsächlich auftretenden Maximalkonzentrationen in Lösung. Es war daher von Interesse, inwieweit eine Änderung des Löse-pH-Werts die Gestalt der Lösekurven, insbesondere die zeitliche Lage des Konzentrationsmaximums beeinflusst. Die im Folgenden gezeigten Experimente wurden mit DT51D durchgeführt. Das Systemvolumen, die Hintergrundelektrolytkonzentration und das Oberflächen-Lösevolumenverhältnis wurden konstant gehalten, der Löse-pH-Wert verändert. In den Experimenten herrschen dann verschiedene Übersättigungen, da eine pH-abhängige Sättigungskonzentration zu berücksichtigen ist. In der graphischen Darstellung 6.7 ist eine relative Titankonzentration als Quotient der gemessenen Titankonzentration und der berechneten pH-abhängigen Sättigungskonzentration von DT51D (nach Gleichung 5.4 unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten in Tabelle 5.5 auf Seite 99) in Abhängigkeit von der Lösezeit (logarithmische Skalierung) gezeigt. Die pH-abhängige Sättigungskonzentration entspricht dabei immer einer relativen Titankonzentration von 1.

Es fällt auf, dass unter den am stärksten sauren Bedingungen bei pH 1 das zeitliche Konzentrationsmaximum im Vergleich zu den Versuchen von höherem Löse-pH-Wert am wenigsten stark ausgeprägt (relative Konzentration 3,37 nach 1 h 41 min) ist und

im Gegensatz zu den übrigen gezeigten Experimenten nach einer vergleichsweise langen Lösezeit auftritt. Gehen wir zum System von pH 1,3 über, finden wir eine beobachtete relative Maximalkonzentration von 10,60 nach 17 Minuten; es ist hier aber nicht auszuschließen, dass eine in etwa höhere Maximalkonzentration bei kürzerer Lösezeit durch das Probenahmezeitraster nicht erfasst worden ist. Wird wiederum das System mit dem nächsthöheren Löse-pH von 1,5 betrachtet findet man ein Maximum von 22,44 relativen Konzentrationseinheiten bereits 2 Minuten nach Lösebeginn. Der aufgezeigte Trend setzt sich fort: mit zunehmendem pH-Wert scheint sich hinsichtlich der Lösezeit immer schneller ein vom Betrag her größeres zeitliches relatives Konzentrationsmaximum auszubilden; die Beobachtung und genaue Erfassung dieses Maximums wird damit immer schwieriger und unsicherer. Die Abnahme der Titankonzentration in Lösung nach Erreichen des Maximums erfolgt ebenfalls mit zunehmendem Löse-pH-Wert rascher. Einschränkend ist zu berücksichtigen, dass der hier geschilderte Einfluss des Löse-pH-Werts auf die zeitliche Lage des Konzentrationsmaximums auch noch anteilig durch den Effekt verschiedener Übersättigungen in den Lösesystemen überlagert sein kann, da immer das gleiche Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis gewählt wurde, jedoch die Sättigungskonzentration von Titandioxid als pH-abhängig aufgefasst wird. Die in allen betrachteten Experimenten mit DT51D (Abbildung 6.7) vorliegenden Übersättigungen sind auf jeden Fall sehr hoch; sie liegen abgeschätzt mit der in Kapitel 5.3 ermittelten pH-abhängigen Gleichgewichtslöslichkeit von DT51D zwischen ca. 55700 bei pH=1 und etwa 3257500 bei pH=2.

6.2.4 Einfluss einer thermischen Vorbehandlung von Titandioxid auf den Konzentrationszeitverlauf

P25 wurde unmittelbar (ca. einen Tag) vor der Durchführung eines Löseversuchs im Muffelofen in der Laboratmosphäre bei verschiedenen Temperaturen je eine Stunde lang thermisch behandelt. Die über die BET-Oberfläche abschätzbare Primärpartikelgröße ändert sich bei Behandlungstemperaturen bis 600 °C kaum (zum Vergleich: 54,0 m²/g BET-Oberfläche von einstündig bei 600 °C behandeltem P25 gegenüber 55,7 m²/g bei unbehandeltem Oxid; weitere BET-Oberflächen und die zugehörigen Primärpartikelgrößen können Tabelle 10.1 im Anhang entnommen werden). Auch finden keine großen Veränderungen hinsichtlich der Phasenzusammensetzung statt (siehe Kapitel 2.9 auf Seite 46); lediglich die mittlere Kristallitgröße nimmt mit zunehmender Behandlungstemperatur in diesem Temperaturintervall leicht zu. In Abbildung 6.8 sind die erhaltenen Lösekurven dargestellt.

Die Konzentrations-Zeit-Kurven von Versuchen mit den kurz zuvor thermisch behandelten Titandioxiden zeigen ebenso wie der Versuch mit P25 aus dem Originalgebinde ein zeitliches Konzentrationsmaximum, jedoch fällt auf, dass bei den thermisch behandelten Oxiden das Konzentrationsmaximum stärker ausgeprägt ist (bei der bei 600 °C behandelten Probe deutlicher als bei der bei 400 °C behandelten) und das Abnehmen der Konzentration in Lösung im Vergleich zum Versuch mit unbehandeltem P25 langsamer erfolgt. Bei allen Versuchen werden nach etwa 600 Stunden die im Rahmen der Analysengenauigkeit gleichen Konzentrationen gefunden. Die Konzentrationsbestimmungen mittels AdSV bei Lösungen aus Versuchen mit thermisch behandeltem P25 waren weniger gut reproduzierbar (vgl. größere Streuung bei Wiederholungsbestimmungen). Um den Temperatureinfluss genauer zu untersuchen und einen etwaigen Einfluss einer sich ändernden Phasenzusammensetzung auszuschließen, wurde neben P25 bei 700 °C thermisch behandeltes DT51D (unter Erhalt der Anatas-Phase) untersucht (Abbildung 6.9). Bei dieser Behandlungstemperatur wird ein Oxid DT51D mit einer spezifischen Oberfläche von 54,3 m²/g erhalten; der mittlere Primärpartikeldurchmesser (ca. 28 nm) entspricht somit

Abbildung 6.8: Lösekurven von thermisch vorbehandeltem P25 bei konstantem Oberflächen-Lösevolumenverhältnis von $10 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$ (pH 1,5; 0,1 n NaCl; 25°C)

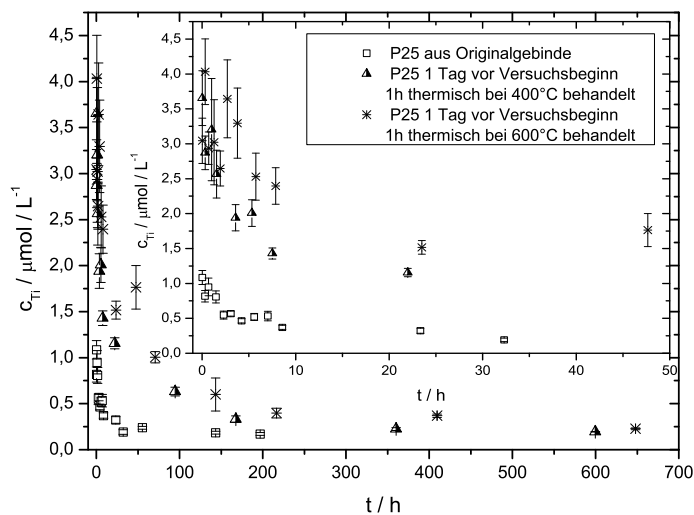
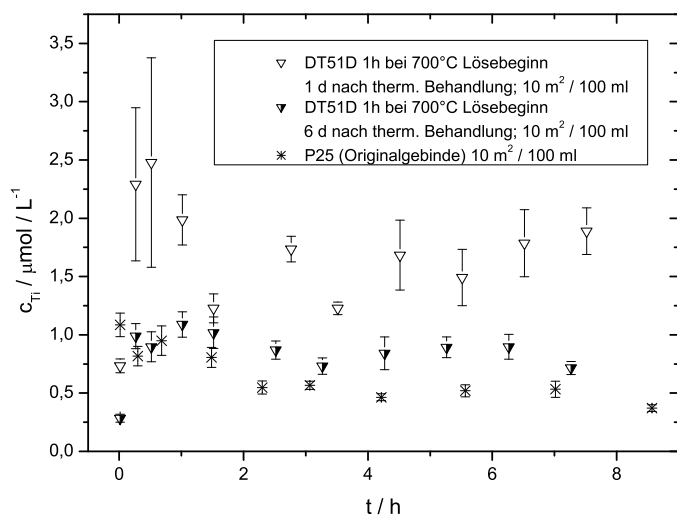


Abbildung 6.9: Lösekurven von thermisch behandeltem DT51D und P25 ähnlicher Primärpartikelgröße (d_{BET} etwa 28 nm; $10 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$; pH 1,5; 0,1 n NaCl; 25°C)



in etwa dem der untersuchten P25-Titandioxide. Es wurde ein Löseversuch unmittelbar (etwa 1 Tag) nach der thermischen Behandlung des Oxids durchgeführt, ein weiterer Versuch mit demselben Oxid fand nach sechstägiger Lagerung in der Laboratmosphäre bzw. im Trockenschrank statt. Im ersten Fall wurde wie bei thermisch behandeltem P25 ein ausgeprägtes, wenngleich gegenüber P25 schwächeres, Konzentrationsmaximum und ein ebenfalls langsames Abnehmen der Titankonzentration in Lösung mit zunehmender Zeit festgestellt. Eine große Streuung der Messergebnisse der AdSV-Analyse bei Wiederholungsbestimmungen fiel auch auf. Der Versuch mit dem länger vor Lösebeginn gelagerten DT51D hingegen wies ein weniger stark ausgeprägtes Maximum auf, ähnlich dem des unbehandelten P25 vergleichbarer Primärpartikelgröße. Eine langsamere Abnahme der Konzentration an gelöstem Titan(IV) war jedoch ebenfalls zu beobachten; die Langzeitkonzentration war wiederum mit der von unbehandeltem P25 vergleichbar.

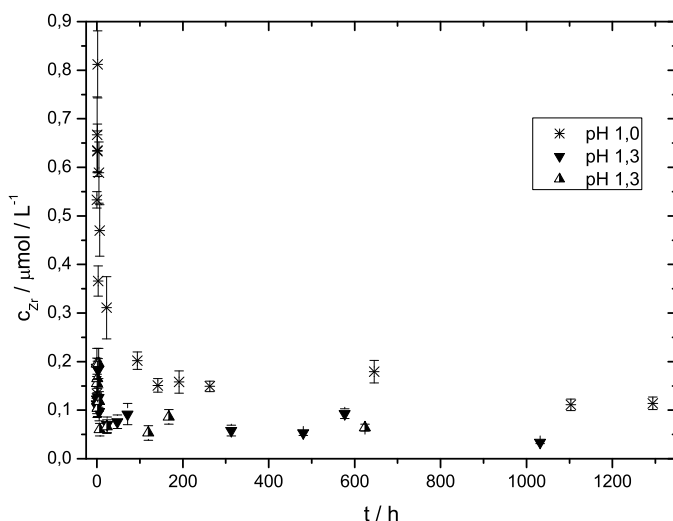
Die stärkere Ausprägung des Konzentrationsmaximums bei Versuchen mit thermisch behandeltem Titandioxid könnte durch eine Erhöhung der Grenzflächenspannung infolge einer bei thermischer Beanspruchung denkbaren Erniedrigung der Konzentration an Oberflächenhydroxylen bzw. Desorption von an der Grenzfläche zuvor adsorbierten Verbindungen verursacht worden sein. Eine fortschreitende Rehydratisierung der Oberfläche bzw. Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre mit zunehmender Lagerung des thermisch behandelten Oxids und eine damit sich verringernde Grenzflächenspannung Titandioxid-Elektrolytlösung wäre demnach eine mögliche Erklärung für das in Abbildung 6.9 gezeigte Verhalten.

6.3 Das Löseverhalten von Zirkoniumoxidpartikeln

Der bei Titandioxid-Nanopartikeln bei bestimmten experimentellen Bedingungen beobachtbare Effekt des Auftretens eines die Sättigungslöslichkeit stark übersteigenden zeitlichen Konzentrationsmaximums während eines Lösevorgangs sollte auch für andere hinreichend kleine Partikel auftreten, wie aus theoretischen Überlegungen folgt (siehe Kapitel 8). Entscheidend für die Beobachtbarkeit des kinetischen Size-Effekts sind neben dem Vorliegen kleiner Primärpartikel eine hohe Grenzflächenspannung feste Phase-flüssige Phase und/oder eine große Übersättigung im System [74]. Folglich sollte das hier beschriebene ungewöhnliche Löseverhalten ein generelles Charakteristikum von Nanopartikeln sein und somit nicht nur bei Titandioxid, sondern auch bei anderen Stoffen, die nicht unbedingt Oxide sein müssen, beobachtbar sein. Zunächst sollte diese These zweckmäßigerweise für Zirkonoxid-Nanopartikel überprüft werden. Zirkoniumdioxid weist ähnlich wie Titandioxid eine recht hohe Grenzflächenspannung auf, wobei die Angaben in der Literatur jedoch eine sehr große Schwankungsbreite zeigen [133]. Es zeigt ebenfalls sehr geringe Löslichkeiten im Wässrigen. Die Gleichgewichtslöslichkeiten sind gut untersucht (vgl. Abbildung 5.17 auf Seite 110) und eine quantitative Zr-Bestimmungsmethode [85] mittels Adsorptionsstrippingvoltammetrie war schnell etablierbar. Zur Untersuchung kamen das in den vorangegangenen Kapiteln charakterisierte Zirkoniumdioxid ZrO₂Alfa (Alfa Aesar), sowie in Teilen die synthetisierten (eventuell teilweise hydratisierten) Zirkoniumoxide.

Abbildung 6.10 zeigt Lösekurven für das Oxid ZrO₂Alfa bei pH 1,0 und pH 1,3. Die experimentellen Bedingungen wurden ähnlich zu den Versuchen mit Titandioxid-Nanopartikeln so gewählt, dass mit einem Auftreten eines zeitlichen Konzentrationsmaximums an ionogen gelöstem Zirkonium(IV) zu rechnen war. Bei beiden pH-Bedingungen ist im Experiment das Konzentrationsmaximum wie erwartet beobachtbar. Ein Wiederholungsversuch bei pH = 1,3 beweist weiterhin auch für Zirkoniumdioxid-Nanopartikel die Reproduzierbarkeit des kinetischen Size-Effekts.

Abbildung 6.10: Lösekurven von ZrO_2 (Alfa Aesar) bei pH 1,0/1,3 in 0,1 n NaCl, $40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$, 25°C



Löseversuche mit dem durch Hydrolyse von Zirkonylchlorid synthetisierten thermisch bei 350°C behandelten Zirkoniumdioxid (Ansatz C) kleinerer mittlerer Primärpartikelgröße ($d_{\text{BET}} = 5,9 \text{ nm}$) wurden ebenfalls bei pH 1,0 und pH 1,3 durchgeführt. Abbildung 6.11 zeigt die Lösekurven des Zirkoniumdioxids Ansatz C denen von ZrO_2 Alfa ($d_{\text{BET}} = 42,6 \text{ nm}$) bei gleichem Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis gegenübergestellt.

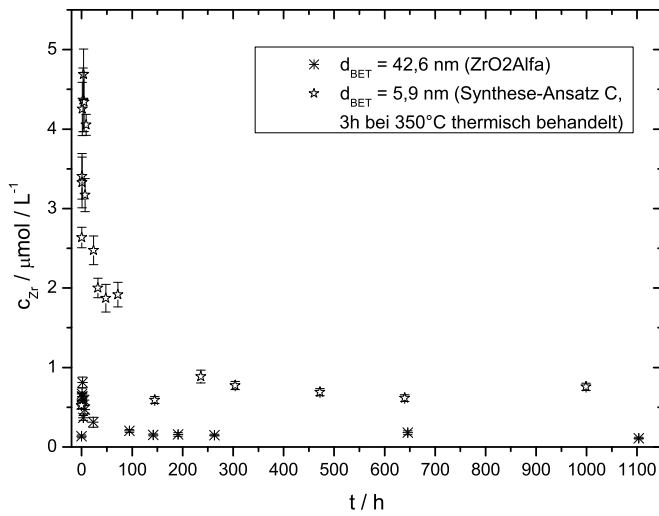
Analog zu den Beobachtungen bei Titandioxid wird ein die Sättigungslöslichkeit übersteigendes Konzentrationsmaximum an gelöstem Zirkonium(IV) während des Lösevorgangs an den Zirkoniumdioxiden gefunden, wobei das zeitliche Konzentrationsmaximum bei dem Zirkoniumdioxid Ansatz C kleinerer Primärpartikelgröße stärker ausgeprägt scheint. Auch zeigen die kleineren Primärpartikel eine gegenüber größeren Teilchen erhöhte Langzeitlöslichkeit nach mehreren hundert Stunden Lösungszeit, wie die Kelvin-Gleichung 6.1 erwarten lässt.

Bei Betrachtung der sich einstellenden Langzeitkonzentrationen an gelöstem Zirkonium in Versuchen mit ZrO_2 Alfa und Zirkoniumdioxid Ansatz C fällt allerdings auf, dass diese gegenüber dem grobteiligeren ZrO_2 Aldrich (Aldrich) deutlich erniedrigt sind. Als mögliche Gründe hierfür sind ähnlich wie bei Titanoxiden stärkere Hydratisierung des betreffenden Oxids an der Oberfläche bzw. amorphe Anteile, was jedoch mit den durchgeführten Analysen nicht zweifelsfrei belegt werden konnte, denkbar.

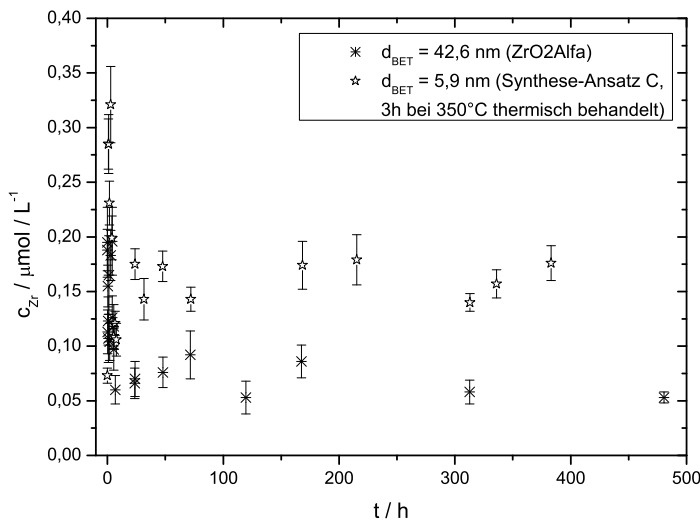
6.4 Das Löseverhalten von Siliziumdioxidnanopartikeln in Abhängigkeit des Löseoberflächen-Volumen-Verhältnisses im System

Das Löseverhalten von über Flammenpyrolyse gewonnener disperser Kieselsäure HDK T40 (Wacker Chemie) in Abhängigkeit vom Oberflächen-Lösevolumenverhältnis wurde im TRIS-Puffersystem (Zusammensetzung siehe Tabelle 6.1 [88]) bei etwa $\text{pH} = 7,6$ bei 25°C untersucht. Im TRIS-System herrscht eine NaCl-Konzentration von etwa $0,11 \text{ mol/l}$. Das experimentelle Vorgehen bei Löslichkeitsuntersuchungen im TRIS-Puffer an der Kie-

Abbildung 6.11: Lösekurven für Zirkoniumdioxide unterschiedlicher Primärpartikelgröße bei pH 1,0/1,3; 0,1n NaCl; 40 m² / 100 ml; 25 °C



(a) pH 1,0



(b) pH 1,3

Tabelle 6.1: Zusammensetzung von 1 l TRIS-Pufferlösung

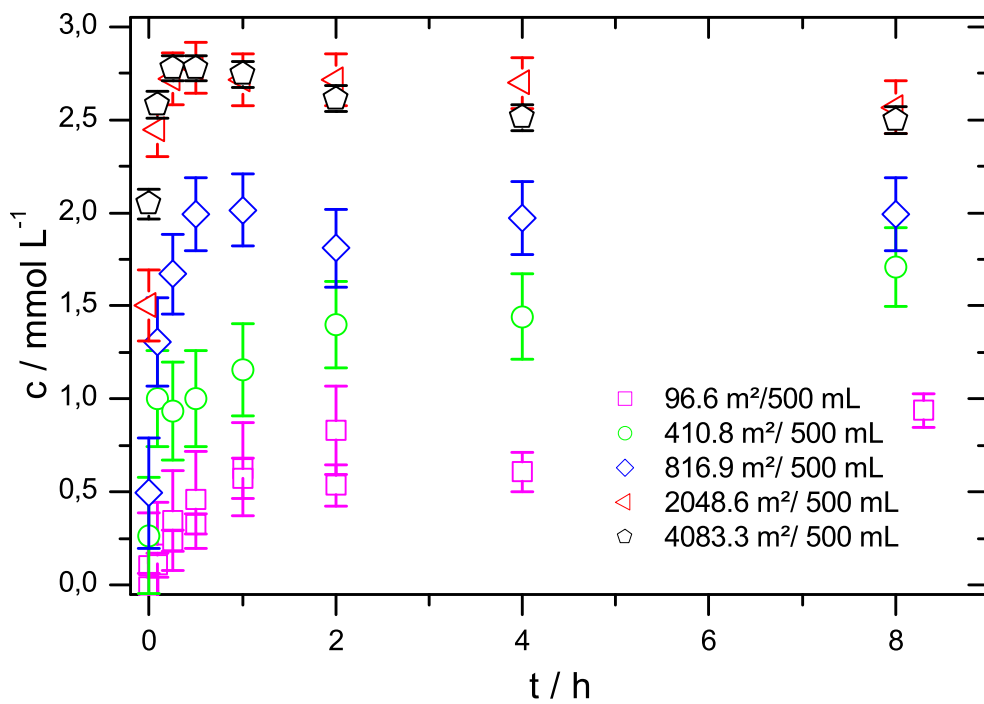
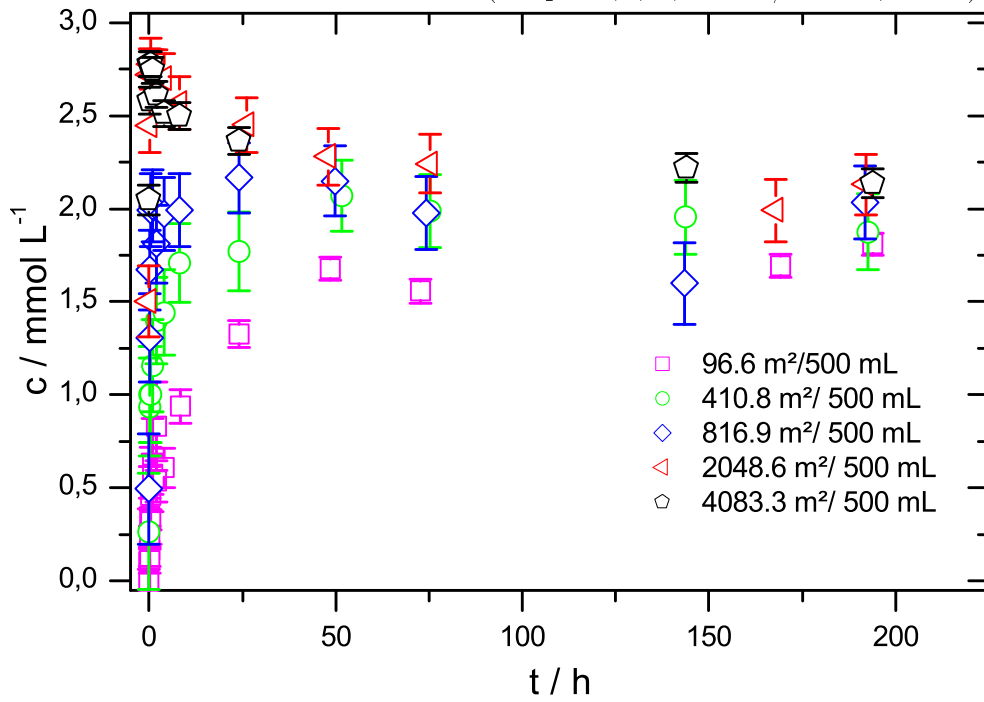
- 6,1 g Tris-hydroxymethyl-aminomethan, p. a.
- 35,4 ml 1 n HCl, p. a.
- 6,54 g NaCl, puriss. p. a.
- Reinstwasser (zum Auffüllen auf 1 l Gesamtvolumen)

selsäure HDK T40 ist in Kapitel 6.1 beschrieben; ein Nachstellen des pH-Werts während der Versuche wurde nicht durchgeführt. In Abhängigkeit der gewählten Einwaagen an HDK T40 haben sich in der Dispersion im Lauf des Versuchs geringfügig verschiedene pH-Werte im Bereich 7,4. . . 7,8 eingestellt. Das Volumen der vorgelegten Pufferlösung betrug 500 ml; der Einfluss der zugegebenen Menge Kieselsäure auf das Gesamtvolumen der Dispersion wurde vernachlässigt.

Abbildung 6.12 zeigt Lösekurven des hochdispersen Siliziumdioxids HDK T40 (Primärpartikelgröße $d_{\text{BET}} = 6,7$ nm) in TRIS-Pufferlösung bei Oberflächen-Lösevolumenverhältnissen im Bereich von etwa $97 \text{ m}^2 / 500 \text{ ml}$ bis $4083 \text{ m}^2 / 500 \text{ ml}$, entsprechend Übersättigungen von 4,1 bis 175,4 (bei einer angenommenen Sättigungskonzentration von 1,9 mmol/l). Der bei Titandioxidnanopartikeln beobachtete und als für Nanoteilchen jeglicher Art erwartete Einfluss der Übersättigung im Lösesystem (Abbildung 6.6) wird in diesen Experimenten mit dem nanostrukturierten Siliziumdioxid HDK T40 bestätigt: es kommt zur Ausbildung eines deutlichen zeitlichen Maximums an gelöstem Silizium während des Experiments bei hinreichend großem Oberflächen-Lösevolumenverhältnis. Die zeitliche Lage dieses Konzentrationsmaximums steht im Zusammenhang mit der Übersättigung im System; mit zunehmender Übersättigung verschiebt sich das Konzentrationsmaximum hin zu kürzeren Lösezeiten. Es wurden Maximalkonzentrationen an gelöstem Silizium von etwa 2,8 mmol/l mit der Malachitgrünmethode nachgewiesen.

Eine vergleichbare Untersuchung zur Löslichkeit verschiedener Siliziumdioxide (einschließlich HDK T40) unterschiedlicher Primärpartikelgröße wurden schon zuvor in der Arbeitsgruppe durchgeführt, allerdings bei höherer Lösetemperatur (37°C) sowie einer konstanten Übersättigung von 8,32, wobei eine Sättigungskonzentration von 2 mmol/l angenommen worden ist [88]. Die für HDK T40 gefundene Langzeitlöslichkeit ist in dieser Studie höher gewesen, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass bei höherer Temperatur und ohne Pufferzusatz gearbeitet worden ist; jedoch ist unter den dort gewählten Bedingungen nach etwa 50 Stunden Lösezeit ebenfalls ein –wenngleich wegen der geringen Übersättigung nicht so stark ausgeprägtes– zeitliches Konzentrationsmaximum zu erkennen. Auch ist in dieser Arbeit der Einfluss der Primärpartikelgröße auf die Lösekurven in Systemen gleicher Übersättigung aufgezeigt worden; die für Siliziumdioxid nachgewiesene erhöhte Löslichkeit kleiner Primärpartikel und die Gestalt der Lösekurven sind in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit zusammengestellten generellen Ergebnissen und Einschätzungen zur Löslichkeit oxidischer Nanopartikel verschiedener Primärpartikelgröße.

Abbildung 6.12: Lösekurven für HDK T40 in TRIS-Pufferlösung bei verschiedenen Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnissen (ca. pH 7,6; 0,11 mol/l NaCl; 25 °C)



Kapitel 7

Änderungen der Oxide durch den Löseprozess

Nach dem Beenden eines Löseversuchs wurde der Feststoffanteil der verbliebenen Dispersion durch Zentrifugieren abgetrennt und teilweise mittels Stickstoffsorptionsmessungen bzw. Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Es sollte überprüft werden, inwieweit Phasenänderungen oder Veränderungen an der mittleren Teilchengröße oder Aggregatstruktur durch den Lösevorgang auftreten. Zur Entfernung vom verwendeten Hintergrundelektrolyten bzw. Puffersubstanzen aus dem abgetrennten Bodensatz erfolgte mehrmaliges (fünffaches) Zentrifugieren des jeweils in Deionat redispergierten Feststoffs. Besonders im Fall des von den untersuchten Stoffen am besten löslichen Siliziumdioxids kann die Waschprozedur einen deutlichen Einfluss auf die bestimmten spezifischen Oberflächen nehmen, da jeder Waschschrift einem „neuen“ Löseversuch entspricht [88]. Für das nur gering lösliche Titandioxid und Zirkoniumdioxid spielt die Dauer bzw. Anzahl der Waschkvorgänge für die spezifischen Oberflächen faktisch keine Rolle.

Das jeweilige per Zentrifugieren abgetrennte und gewaschene Oxid wurde bei 110 °C mindestens über Nacht im Trockenschrank gelagert. Anschließend ist das trockene Oxid in einer Achat-Pulvermühle zwischen 5 und 10 Minuten gemahlen worden. Der so behandelte Feststoff ist für die Sorptionsmessungen bzw. XRD-Charakterisierung verwendet worden.

7.1 Titandioxid

Die Titandioxide P25, G5 und DT51D wurden mittels N₂-Sorptionsmessungen und anschließender BET-Auswertung dahingehend untersucht, ob es innerhalb der Experimentierzeit durch Löse-Abscheideprozesse (vgl. Ostwald-Reifung) zu Änderungen der mittleren Primärpartikelgröße –und damit zu Änderungen der spezifischen BET-Oberfläche– kommt. Tabellen 7.1 und 7.2 fassen die Resultate der diesbezüglichen Messungen zusammen. Vor der Sorptionsmessung ist die zu untersuchende Probe bei 350 °C evakuiert worden. Bezüglich der Durchführung der Messungen sei auf Kapitel 2.5 auf Seite 29 verwiesen.

Als Ergebnis der Stickstoffsorptionsuntersuchungen lässt sich für die Titanoxide DT51D, P25 und G5 ableiten, dass es selbst nach längerer Lösezeit (zwischen etwa 1000 Stunden und bis zu 3800 Stunden) zu einer gegenüber der Reproduzierbarkeit der Messmethode einschließlich Probevorbereitung kaum hinausgehenden signifikanten Änderung der spezifischen BET-Oberflächen –und damit der daraus abschätzbaren mittleren Primärpartikelgröße– durch den Löseprozess kommt (vgl. dazu BET-Oberflächen für identische pH-Bedingungen und ähnliche Lösezeiten in Tabellen 7.1 und 7.2).

Tabelle 7.1: spezifische BET-Oberflächen (Auswahl) von nach Beendigung des Löseversuchs abgetrenntem DT51D

$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	Löse-pH	Lösezeit / h	Versuchsbezeichnung
88,5	–	–	DT51D (Originalgebinde)
90,3	1	3845	DT51D_13
90,3/90,2	1,3	1344	_21
90,4	1,5	1680	_1
92,0	1,5	1630	_5
92,6	1,5	1518	_7
90,3	1,7	1371	_20
90,5	2	1680	_3
93,6	2	1657	_8
89,5	2,5	2209	_12
89,0	3	840	_4
87,9	3	1369	_10
93,5	4	1349	_9
91,4	7,3	1848	_2
91,6	8	2212	_14
90,7	11,5	1058	_24
91,5/91,6	12,4	1512	_19
94,5	12,5	2404	_22
84,3	13	2201	_23

Tabelle 7.2: spezifische BET-Oberflächen (Auswahl) von nach Beendigung des Löseversuchs abgetrenntem P25 bzw. G5

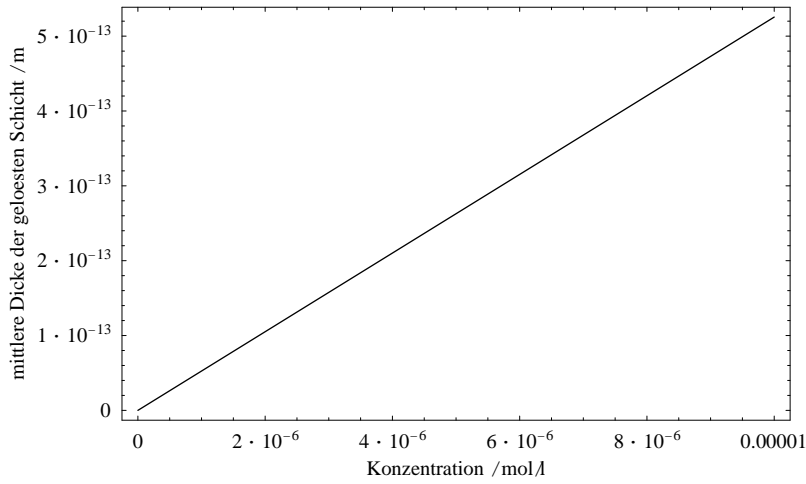
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	Löse-pH	Lösezeit / h	Versuchsbezeichnung
55,7	–	–	P25 (Originalgebinde)
55,2	1,5	2473	P25_1A
56,9	3	2552	_4A
52,1	1,5	1580	_2A
55,2	1,5	2967	_3A
57,3	13	2784	_6A
332,5	–	–	G5 (Originalgebinde)
338,5	1,5	1885	G5_1
346,9	2	1320	_2
318,2	3	2209	_3
304,3	3	2308	_4
333,9	2	2222	_5

Hinsichtlich dieses Resultats betrachten wir zunächst, welche mittlere Schichtdicke von den Primärpartikeln von DT51D (Durchmesser 17,8 nm) abgetragen werden müsste, um bei Annahme kugelförmiger Teilchen gleicher Größe in einem Lösesystem mit Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis $40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$ eine bestimmte Konzentration an gelöstem Titan hervorzurufen, sowie die mit diesem hypothetischen Vorgang einhergehende Änderung der spezifischen Oberfläche der Partikel (siehe Abbildung 7.1a und b). Es ist offensichtlich, dass das in den Konzentrationszeitkurven unter den experimentellen Oberflächen-Lösevolumenverhältnissen beobachtete Konzentrationsmaximum nicht zu messbaren Änderungen der mittleren Primärpartikelgröße bzw. der spezifischen Oberfläche (vgl. nach einfacher Modellüberlegung Änderung von ursprünglich $88,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (kein ionogen gelöstes Titan) auf $88,506 \text{ m}^2/\text{g}$ (Titankonzentration 10^{-5} mol/l durch gleichmäßiges Anlösen aller Partikel) führen wird. Betrachtet man den hypothetischen Fall, dass die in der Dispersion gemessenen Titankonzentrationen durch komplettes Auflösen von Primärpartikeln bedingt wären, so würde die komplette Auflösung von $7 \cdot 10^{11}$ sphärischen Primärpartikeln von DT51D ($88,5 \text{ m}^2/\text{g}$, entsprechend einem Durchmesser von ca. 17,8 nm) zu einer Titankonzentration von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ in einem Lösevolumen von 100 ml führen (siehe Abbildung 7.1c). Im typischen Experiment wurde ein Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis von $40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$ gewählt; in einem solchen System befinden sich ca. $4 \cdot 10^{16}$ Primärpartikel. Änderungen der spezifischen Oberfläche sind demnach bei wenig löslichen Oxiden keinesfalls durch frühe Stufen des Lösevorgangs, sondern höchstens durch Partikelwachstum durch Ostwald-Reifung oder andere Wachstumsprozesse zu erwarten.

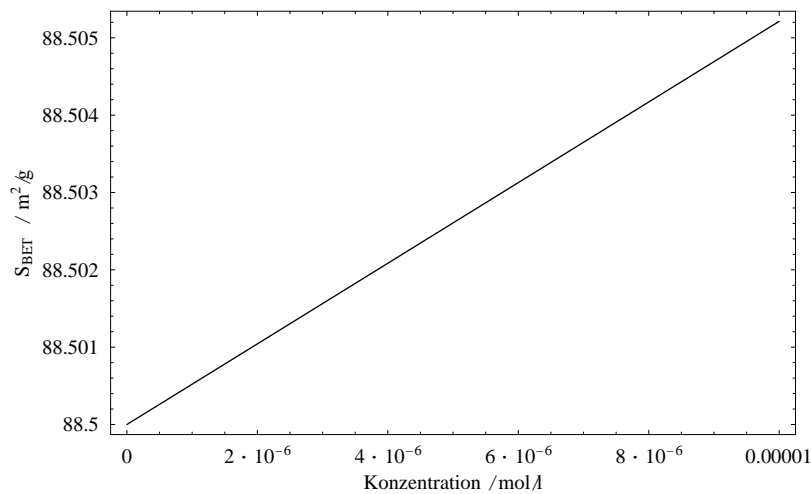
Für das aus dem Originalgebinde entnommene, nicht einem Löseversuch unterzogene DT51D wurde eine BET-Oberfläche von $88,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (entsprechend einem Primärpartikeldurchmesser von 17,8 nm) gemessen. Die spezifischen BET-Oberflächen des Titandioxids DT51D nach Löseversuchen bewegen sich zwischen $84,3 \text{ m}^2/\text{g}$ (bei pH 12,5) und $94,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (bei pH 13) entsprechend einem abgeschätzten mittleren Primärpartikeldurchmesser von 18,7 nm ($=105,0\% \cdot 17,8 \text{ nm}$) bzw. 16,7 nm ($=93,6\% \cdot 17,8 \text{ nm}$). Auch lässt sich kein Trend zum Einfluss des pH-Werts ableiten. Ähnliches gilt für P25 und G5; hier wird beispielsweise bei G5, wo angesichts der kleinen mittleren Primärpartikelgröße am ehesten mit einer Vergrößerung der Partikel gerechnet wurde, eine Erniedrigung der spezifischen BET-Oberfläche gegenüber unbehandeltem G5 bei den bei pH 3 behandelten Proben festgestellt. Gegenüber unbehandeltem P25 ($55,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ($d_{\text{BET}}=28,4 \text{ nm}$)) werden spezifische BET-Oberflächen bzw. mittlere Teilchendurchmesser zwischen $52,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ($30,3 \text{ nm}=106,9\% \cdot 28,4 \text{ nm}$) und $57,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ($27,6 \text{ nm}=97,2\% \cdot 28,4 \text{ nm}$) für P25-Proben aus Löseversuchen gefunden. Ein pH-Einfluss ist nicht beobachtbar.

Diese Resultate sind insoweit nachvollziehbar, als dass die Löslichkeit von Titandioxid unter den experimentellen Bedingungen (pH-Bereich 1...13, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) sehr gering ist (vgl. Kapitel 5 auf Seite 76), und ein Partikelwachstum ausschließlich über Löse-Abscheideprozesse daher entsprechend sehr langsam erfolgen wird. Auch wenn ein Partikelwachstum im Sinne der Ostwald-Reifung bei den Experimenten mit Titandioxid-Nanopartikeln nicht beobachtet werden konnte, werden Prozesse im System erfolgen, die zu einer Erniedrigung der Oberflächenenergie der Partikel führen; neben bloßem Partikelwachstum erscheinen Koaleszenz, Änderungen der Partikelmorphologie, sowie Adsorption bzw. alternative Aggregierungsprozesse möglich. Selbst unter drastischeren hydrothermalen Bedingungen ($100 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \dots 40 \text{ bar}$) erfolgt das Partikelwachstum bei Titandioxid hauptsächlich nach anderen Mechanismen: in einer Arbeit von Penn et al. [134] wurde das Wachstum von Anatas-Nanopartikelaggregaten mittels elektronenmikroskopischen Verfahren (HRTEM) untersucht; es wurde ein Wachstumsprozess (sog. „oriented attachment“) nachgewiesen, der auf definierter Zusammenlagerung von Primärpartikeln

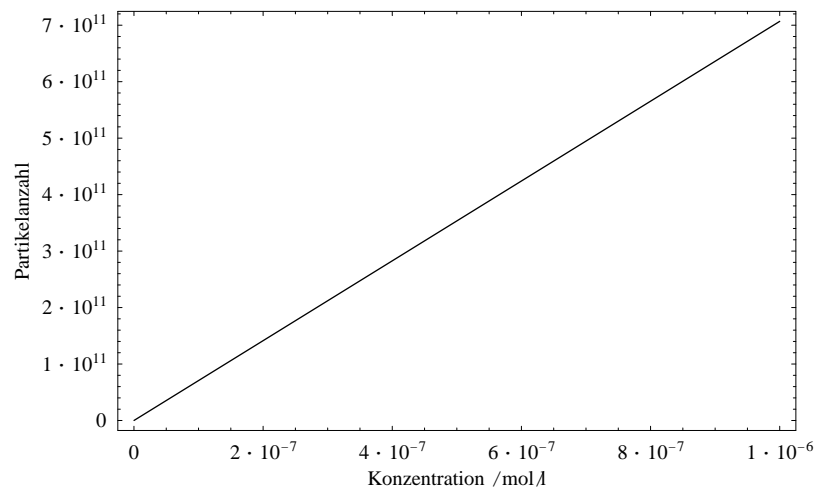
Abbildung 7.1: mittlere Schichtdicke, die ausgehend von der Oberfläche von Anatas-Nanopartikeln DT51D abgelöst werden müsste, um bestimmte Titankonzentrationen in Lösung hervorzurufen ($40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$) (a); damit einhergehende Änderung der spezifischen Oberfläche S_{BET} der Partikel (b); Anzahl der Partikel, die sich komplett auflösen müssten, um bestimmte Titankonzentrationen in Lösung hervorzurufen (Lösevolumen 100 ml) (c)



(a)

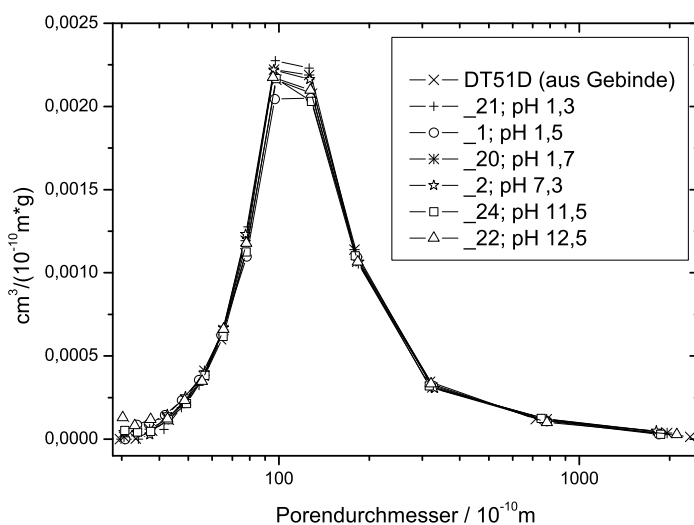


(b)



(c)

Abbildung 7.2: Porengrößenverteilungen (nach der BJH-Methode aus Desorptionsdaten) für DT51D nach mehr als 1300 Stunden in Kontakt mit NaCl-Lösungen unterschiedlichen pH-Werts



beruht. Die Partikel lagern sich in der Weise zusammen, dass hochenergetische Kristallgrenzflächen (hauptsächlich 112 bzw. 001) terminiert werden und es somit zu einer Erniedrigung der Oberflächenenergie kommt. So konnten von Penn et al. mittels HRTEM kettenartige Anataskristalle beobachtet werden, die aus mehreren über die genannten Kristallflächen verknüpften Primärkristalliten bestanden. Beide diskutierten konkurrierenden Mechanismen sind somit in Systemen Nanopartikel-Lösung prinzipiell möglich; unter den hier untersuchten Bedingungen und Zeiträumen für Titandioxid-Nanopartikel war jedoch kein ausgeprägtes, mit deutlicheren Änderungen der BET-Oberfläche einhergehendes Teilchenwachstum beobachtbar.

Die Gestalt der Stickstoffsorptionsisothermen der untersuchten Titanoxide ändert sich durch das Inkontakttreten mit der flüssigen Phase nicht wesentlich. Für das über Flammenpyrolyse hergestellte P25 wurden bereits früher [18] Änderungen der Aggregatgestalt, die sich in veränderten Porengrößenverteilungen der hydrothermal behandelten Oxidproben äußern, festgestellt. Hingegen übt die Behandlung gefällter kristalliner Titandioxide unabhängig von den pH-Bedingungen (im Rahmen der hier angestellten Untersuchungen) keinen Einfluss auf die Porengrößenverteilungen aus, wie Abbildung 7.2 am Beispiel von DT51D zeigt.

Deutlichere Änderungen der spezifischen Oberfläche treten hingegen bei dem Titanoxidhydrat Hydratpaste durch Inkontaktbringen mit Elektrolytlösungen unterschiedlichen pH-Werts schon nach relativ kurzen Behandlungszeiten auf. Während im Säuren die gemessenen spezifischen BET-Oberflächen sich ähneln bzw. tendenziell –im Gegensatz zu G5– mit zunehmendem pH-Wert ansteigen, erfolgt nach Durchschreiten eines Maximums bei pH 8 mit zunehmend basischer werdendem System die Erniedrigung der spezifischen BET-Oberfläche (siehe Tabelle 7.3).

Der Einfluss der hydrothermalen Behandlung auf die Phasenzusammensetzung wurde am Beispiel von DT51D (100% Anatase) untersucht. Eine Änderung der Phasenzusammensetzung während des Löseexperiments wurde mittels XRD unabhängig vom pH-Wert des Mediums nicht festgestellt. Selbst unter stark alkalischen Bedingungen bei erhöhter Temperatur (vgl. Versuch DT51D_4_70C, Tabelle 7.4) bleibt die Anatase-Phase komplett

Tabelle 7.3: spezifische BET-Oberflächen von 7 Tage (ca. 168 Stunden) bei verschiedenem pH-Wert behandelte Hydratpaste

$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	Löse-pH
302,4	aus Gebinde (ca. pH 2,3)
309,9	1,3
309,8	1,5
323,3	1,7
299,9	2
312,2	2,6
325,9	3
321,0	5
361,4	8
295,0	11
250,9	12,5

Tabelle 7.4: Phasenzusammensetzung und mittlerer Kristallitdurchmesser von aus Löseexperimenten abgetrenntem DT51D

mittlerer Kristallitdurchmesser / nm (Phase)	Löse-pH	Lösezeit / h	Versuchsbezeichnung
23,9 (100% Anatas)	–	–	DT51D (Originalgebände)
20,9 (100% Anatas)	7,3	1848	_2
22,0 (100% Anatas)	2	1680	_3
21,0 (100% Anatas)	3	840	_4
22,8 (100% Anatas)	13	912	_4_70C (Löseversuch bei 70°C)

erhalten. Mit der in höherkonzentrierten Laugen und bei hoher Temperatur berichteten Bildung von Titanat-Nanosheet- bzw. Nanotube-Strukturen [135] ist unter den experimentellen Bedingungen also nicht zu rechnen. Auch die aus den Diffraktogrammen ableitbaren mittleren Kristallitdurchmesser sind vergleichbar mit unbehandeltem DT51D (siehe Tabelle 7.4).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es durch moderat hydrothermale Behandlung kristalliner Titandioxid-Nanopartikel nur zu geringfügigen Änderungen der spezifischen Oberfläche und der daraus ableitbaren mittleren Primärpartikelgröße kommt. Auch ist nicht mit Phasenumwandlungen oder deutlicher Änderung der Kristallitgrößen zu rechnen. Die in den Löseversuchen untersuchten kristallinen Titandioxid-Nanopartikel P25, DT51D und G5 sind offenbar gegenüber Änderungen der Partikelgröße/-gestalt nicht so zugänglich wie das hydratisierte Titanoxid (Hydratpaste) bzw. frisch gefälltes, anfangs komplett amorphes und hydratisiertes Material (TIPO-Hydrolysate) unter nahezu identischen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Elektrolytsystem (siehe dazu Tabellen 2.5 auf Seite 12 und 2.13 auf Seite 34).

7.2 Siliziumdioxid

Die Ergebnisse der N_2 -Sorptionmessungen an Siliziumdioxid-Nanopartikeln HDK T40, die TRIS-Pufferlösung bei 25 °C ausgesetzt waren, sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Die Probenaufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Titandioxid-Nanopartikeln ist hier eine deutliche Erniedrigung der spezifischen

Tabelle 7.5: Änderung der spezifischen BET-Oberfläche durch Lösevorgänge an HDK T40 (TRIS-Puffer, 25 °C, verschiedene Lösezeiten/Einwaagen)

$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	Einwaage / g/500 ml	Lösezeit / h	Versuchsbezeichnung
407,9	–	–	HDKT40 (Originalgebinde)
318,8	0,2368	2856	HDKT40_8
206,6	0,5049	2232	_5
264,7	1,0070	864	_3
240,2	2,0026	2016	_4
226,7	5,0223	2064	_7
197,2	7,5028	1560	_6

BET-Oberfläche infolge des Löseexperiments beobachtbar. Ein Wachstumsprozess der Primärpartikel ist somit nachweisbar. Da die Löslichkeit von Siliziumdioxid unter den experimentellen Bedingungen um mehrere Größenordnungen höher als die von Titandioxid ist, ist ein Wachstum im Sinne der Ostwald-Reifung wahrscheinlicher, jedoch ist auch ein Teilchenwachstum durch pure Zusammenlagerung von an der Oberfläche „angelösten“ Primärpartikeln innerhalb eines Aggregats bzw. durch Koaleszenz denkbar. Tabelle 7.5 gibt neben den gemessenen BET-Oberflächen die Lösezeit und das im Versuch gewählte Masse-Lösevolumen-Verhältnis an. Da nur wenige Datensätze und zudem unterschiedliche Lösezeiten vorliegen, kann lediglich die Vermutung geäußert werden, dass es mit zunehmendem Masse-Lösevolumen-Verhältnis unter ansonsten gleichen Experimentierbedingungen zu einer tendenziellen Erniedrigung der spezifischen Oberfläche kommt. Das Teilchenwachstum könnte mit zunehmendem Masse-Lösevolumen-Verhältnis gegenüber der Ostwald-Reifung bevorzugt durch Zusammenlagerung von –innerhalb der Aggregate benachbarten– Primärpartikeln erfolgen. Die Aggregatgestalt des ursprünglich kaum porösen HDK T40 ändert sich durch das Inkontakttreten mit der TRIS-Pufferlösung; die aus der Desorptionsisotherme bestimmbare BJH-Porengrößenverteilung (Abbildung 7.3) zeigt eine monomodale Porenverteilung (bei recht geringem Porenvolumen) um eine Porengröße von etwa 20 nm.

Durch den Löseversuch kommt es zu keiner Änderung der vorliegenden Phase; vor und nach einem Löseversuch liegt amorphes Siliziumdioxid (mittlerer Kristallitdurchmesser kleiner 3 nm) vor.

7.3 Zirkoniumdioxid

Das ähnlich wie Titandioxid in wässrigen Systemen sehr gering lösliche Zirkoniumdioxid zeigt auch nanopartikulär vorliegend innerhalb des beobachteten Zeitraums unter den einzig untersuchten sauren pH-Bedingungen nur geringfügige Änderungen der spezifischen BET-Oberfläche. Auch sind mittels XRD keine Änderungen der Phasenzusammensetzung zu beobachten. Insoweit zeigen kristalline Zirkoniumdioxid-Nanopartikel ein zu den Titandioxid-Nanopartikeln analoges Verhalten in Lösesystemen unter den betrachteten Bedingungen. In Tabelle 7.6 sind die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen/XRD der aus Löseversuchen abgetrennten kristallinen Zirkoniumdioxide ZrO₂Alfa (Alfa Aesar) zusammengefasst.

Abbildung 7.3: Porengrößenverteilungen (nach der BJH-Methode aus Desorptionsdaten) für HDK T40 aus Löseversuchen (TRIS-Puffer, 25 °C)

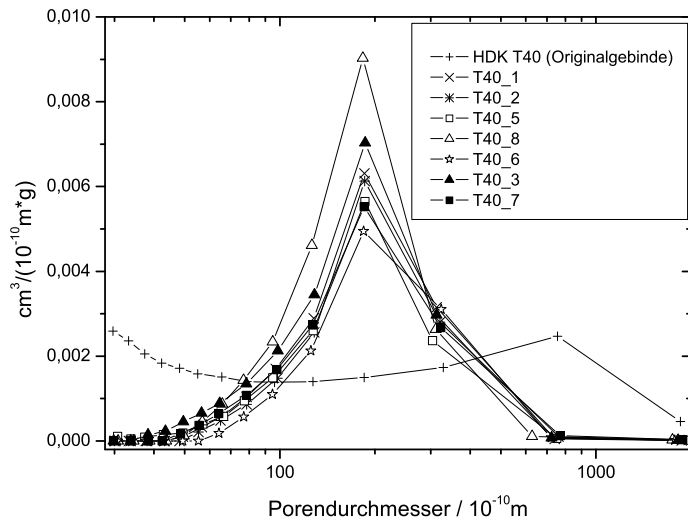


Tabelle 7.6: Spezifische BET-Oberfläche, mittlerer Kristallitdurchmesser und Phasenzusammensetzung der in Löseversuchen verwendeten Zirkoniumdioxide

$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	pH	Lösezeit / h	Probenbezeichnung	mittlerer Kristallitdurchmesser / nm (Phase)
24,3	–	–	ZrO ₂ Alfa (Originalgebilde)	28,6 (100% monoklin)
22,9	1,3	624	alfa_1	29,1 (100% monoklin)
23,8	1,3	1031	alfa_2	30,2 (100% monoklin)

Kapitel 8

Interpretation der beobachteten Konzentrationszeitverläufe mit einem allgemeinen Lösemodell - Der kinetische Size-Effekt

Im Rahmen der Löseuntersuchungen an Titandioxid-Nanopartikeln wurde ein überraschender und nach theoretischen Überlegungen unter bestimmten experimentellen Bedingungen für Nanoteilchen jeglicher Art charakteristischer Konzentrationszeitverlauf [74] experimentell beobachtet (siehe Kapitel 6.2 auf Seite 112): das Auftreten eines zeitlich begrenzten und deutlich die Sättigungskonzentration übersteigenden Maximums der Konzentration an gelöstem Feststoff im Verlauf des Löseversuchs. Das Auftreten dieses charakteristischen zeitlichen Konzentrationsmaximums wird durch die Teilchengröße, die Übersättigung im System (gleichbedeutend mit dem Löseoberfläche-Volumen-Verhältnis) und vor allem entscheidend durch die stoffspezifische Grenzflächenspannung flüssig-fest bestimmt, wie sowohl theoretisch, als auch experimentell für verschiedene Oxide wie Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid und Siliziumdioxid gezeigt werden konnte [74, 132, 136]. Der experimentell beobachtete Effekt wird durch ein von Vogelsberger [7] –vor der erstmaligen experimentellen Beobachtung des Effekts– vorgeschlagenes allgemeines Lösemodell, das auf thermodynamischen und kinetischen Überlegungen beruht, vorhergesagt. Mit dem Modell können sämtliche in einem System kolloidaler Feststoff-Lösemittel auftretenden Phänomene wie Löseprozesse, Keimbildung, Teilchenwachstum und Ostwald-Reifung erklärt werden. Eine zumindest qualitative Übereinstimmung von Theorie und Lösexperiment wird in allen Fällen erreicht.

8.1 Ein allgemeines Lösemodell: Das Konzept der Beschreibung von Löseprozessen über den Gradientenweg auf einer dimensionslosen Freien-Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r,z)$

Charakteristisch für Keimbildungsvorgänge ist das Auftreten des kritischen Keimbildungsradius r_{krit} , ab dem ein Teilchen anwachsen kann. Nach der klassischen Keimbildungstheorie ist bei Erreichen des kritischen Keimbildungsradius die Geschwindigkeit der Anlage von Monomer an den Cluster und die Geschwindigkeit der Abspaltung von Monomer vom Cluster gleich groß, d.h. bei dieser Größe liegt ein labiler Keim [137] vor. Vom

thermodynamischen Gesichtspunkt aus muss erst eine kritische Keimbildungsenthalpie überschritten werden, bevor ein Teilchen anwachsen kann. Zwei gegenläufige Beiträge zur Enthalpie bzw. Energie im System sind dabei entscheidend: das Entstehen einer mit zu leistender Oberflächenarbeit verbundenen neuen Grenzfläche und die Bildung der höher kondensierten Volumenphase. Im Folgenden gehen wir von homogener Keimbildung (System aus keimbildender Substanz (und ggf. einem Inertstoff)) ausgehend von dem Nichtgleichgewichtszustand eines übersättigten Dampfes aus. Wir betrachten die Bildung eines sphärischen Keims unter isothermen und isobaren Bedingungen. Als Referenzzustand wird der gesättigte Dampf angenommen. Die freie Keimbildungsenthalpie setzt sich dann aus einem durch die Bildung des Flüssigkeitsvolumens und aus einem mit dem Entstehen der Grenzfläche gasförmig-flüssig bedingten Anteil zusammen. Für die Potentialfunktion der freien Enthalpie g gilt:

$$dg(T, p, n_i, o) = -sdT + vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma do \quad (8.1)$$

Für die homogene Keimbildung ausgehend von einem übersättigten Dampf unter isothermen und isobaren Bedingungen ergibt sich dann Gleichung 8.2 [138]

$$\Delta g_k = (\mu_l - \mu_g) \cdot n_l + \sigma \cdot o_l \quad (8.2)$$

mit μ_i : chemische Potentiale, σ : Grenzflächenspannung, o_l : Oberfläche der gebildeten Tropfen.

Die Indices l und g beziehen sich auf die flüssige bzw. gasförmige Phase. Die Gesamtstoffmenge an keimbildender Substanz n_o ist konstant, es gilt $n_o = n_l + n_g$. Für die chemischen Potentiale gilt $\mu_g = \mu_g^s + R_g T \cdot \ln\left(\frac{p_g}{p_s}\right)$ bzw. $\mu_l = \mu_l^s + V_l \cdot (p_l - p_s)$ mit R_g : Gaskonstante, T: Temperatur, V_l : Molvolumen der flüssigen Phase. Der Index s bezeichnet die jeweiligen Größen unter Sättigungsbedingungen. Nach Substitution erhält man

$$\Delta g_k = n_l \cdot V_l \cdot (p_l - p_s) - n_l \cdot R_g T \cdot \ln\left(\frac{p_g}{p_s}\right) + \sigma \cdot o_l \quad (8.3)$$

Nimmt man nun Kugelgeometrie für die Keime an und definiert eine dimensionslose Keimbildungsenthalpie $\frac{\Delta g_k}{n_o R_g T} = g(r, z)$ ergibt sich mit

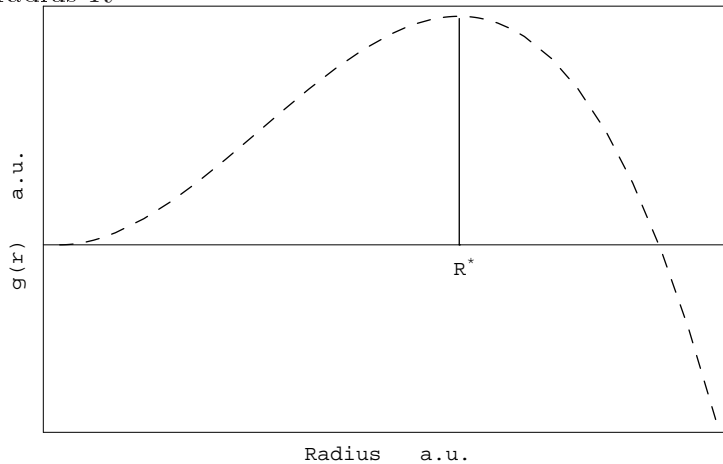
$$\frac{\Delta g_k}{n_o R_g T} = \frac{n_l \cdot V_l \cdot (p_l - p_s)}{n_o R_g T} - \frac{n_l}{n_o} \cdot \ln\left(\frac{p_g}{p_s}\right) + \frac{\sigma \cdot o_l}{n_o R_g T} \quad (8.4)$$

nach Substitution von $\frac{n_l}{n_o} = \frac{4\pi}{3 \cdot V_l} \cdot \frac{Z}{n_o} \cdot R^3 = z \cdot r^3$ mit den Definitionen $z = \frac{Z}{N_0}$, $r = R \cdot \left(\frac{4\pi \cdot N_A}{3 \cdot V_l}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{R}{R_0}$ (z : dimensionslose Clusterkonzentration, r : dimensionsloser Radius, N_0 : Anfangszahl der Moleküle im System, N_A : Avogadrozahl, R_0 : Radius eines Moleküls) und der Anfangsübersättigung $y = \frac{p_g}{p_s}$ in Gleichung 8.4:

$$g(r, z) = \frac{n_l \cdot V_l \cdot (p_l - p_s)}{n_o R_g T} - z \cdot r^3 \cdot \ln y + \frac{4\pi \cdot \sigma}{k_B T} \cdot R_0^2 \cdot z \cdot r^2 \quad (8.5)$$

Der erste Term in Gleichung 8.5 ist vernachlässigbar (ungefähr Null); die dimensionslose Keimbildungsenthalpie setzt sich somit aus einem Volumenterm (Abhängigkeit von r^3) und einem Oberflächenterm (Abhängigkeit von r^2 und der Grenzflächenspannung σ) zusammen. In Abbildung 8.1 ist der in Gleichung 8.5 gegebene funktionelle Zusammenhang $g(r)$ unter Anwendung dieser Näherung bei konstantem Z qualitativ dargestellt.

Abbildung 8.1: qualitative Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie $g(r)$ vom Keimradius bei konstanter Clusterzahl Z und Veranschaulichung des kritischen Keimbildungsradius R^*



Für den kritischen Keimbildungsradius R^* ist die Keimbildungsenthalpie maximal; es ist der Radius, der die Forderung $\left(\frac{dg(r,z)}{dr}\right)_z = 8\pi \cdot \sigma \cdot R \cdot Z + 4\pi \cdot R^2 \cdot Z \cdot \frac{k_b T}{V_l} \cdot \ln y = 0$ erfüllt. Man erhält als Lösung Gleichung 8.6; der Ausdruck entspricht der Kelvin-Gleichung und wird sowohl nach dem Modell von Vogelsberger, als auch nach der klassischen Keimbildungstheorie erhalten.

$$R^* = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_l}{k_b T \cdot \ln y} \quad (8.6)$$

Der kritische Keimbildungsradius R^* nimmt mit steigender Temperatur und zunehmender Übersättigung ab. Nach oben vorgestelltem Modell existiert noch ein zweiter kritischer Radius R^\times , der der Bedingung $\left(\frac{dg(r,z)}{dz}\right)_r = 0$ genügt. Man erhält $R^\times = \frac{3 \cdot \sigma \cdot V_l}{k_b T \cdot \ln y}$. Ist die kritische Keimbildungsenthalpie bei R^* erreicht, kann das Teilchen unter Erniedrigung der freien Enthalpie anwachsen. Die hier angestellten prinzipiellen Überlegungen wurden am Beispiel der Bildung von Keimen ausgehend vom übersättigten Dampf ohne Gegenwart eines Inertstoffs bei konstanter Übersättigung aufgezeigt, sie sind aber in analoger Weise auf Keimbildungsvorgänge aus übersättigten Lösungen/Dämpfen oder unterkühlten Schmelzen in Gegenwart eines Inertstoffs und unter Verwendung der freien Energie im isothermen isochoren Fall unter Berücksichtigung einer sich ändernden Übersättigung erweiterbar und anwendbar [7, 138–140].

Wird die hier aufgezeigte Modellvorstellung auf ein System keimbildende Substanz–Inertstoff erweitert, so ändern sich die Ausdrücke für die chemischen Potentiale und neue Beiträge zum chemischen Potential sind zu berücksichtigen. Dies soll am Beispiel der Keimbildung aus übersättigten Lösungen verdeutlicht werden.

Wir betrachten ein System, das aus zwei Komponenten besteht, dem Lösemittel (2) und der partikelbildenden Substanz (1). Im Referenzzustand ist der gesamte Stoff 1 gelöst (übersättigte Lösung). Die Gesamtstoffmenge n^0 im System ist konstant: $n^0 = n^0(1) + n^0(2)$. Die konstante Stoffmenge der partikelbildenden Substanz $n^0(1)$ verteilt sich auf den gelösten Anteil und den Stoffmengenanteil $n_C^1(1)$ in Feststoffpartikeln des Stoffs 1: $n^0(1) = n_L^1(1) + n_C^1(1)$. Der hochgesetzte Index 1 wird verwendet, wenn Partikel im System anwesend sind, der hochgesetzte Index 0 symbolisiert ein System ohne Partikel; die jeweilige Komponente, auf die sich eine Größe bezieht ist in Klammern () gesetzt.

Unter isothermen und isobaren Bedingungen ist die freie Enthalpie die natürliche Potentialfunktion (Gleichung 8.1). Die freie Keimbildungsenthalpie ist dann

$$\begin{aligned} \Delta g_k = g^1 - g^0 = n_L^1(1) \cdot \mu_L^1(1) + n_L^1(2) \cdot \mu_L^1(2) + n_C^1(1) \cdot \mu_C^1(1) \\ + \sigma \cdot o_C - n_L^0(1) \cdot \mu_L^0(1) - n_L^0(2) \cdot \mu_L^0(2) \end{aligned} \quad (8.7)$$

mit o_C : Oberfläche der gebildeten Kolloidteilchen [7].

Für das chemische Potential einer Komponente i gilt allgemein $\mu_i = \mu_i^* + R_g T \cdot \ln a_i$ (a_i : Aktivität des Stoffs i). Als Referenzzustand sind die reinen Stoffe 1 und 2 gewählt worden. Im Gleichgewichtszustand der kompakten Phase unter Sättigungsbedingungen (hochgestellter Index s) gilt $\mu_i^s = \mu_i^* + R_g T \cdot \ln a_i^s$. Das chemische Potential μ_i kann demnach auch wie folgt ausgedrückt werden: $\mu_i = \mu_i^s + R_g T \cdot \ln \frac{a_i}{a_i^s}$. Die chemischen Potentiale der Komponenten 1 und 2 für den Anfangs- bzw. Endzustand lauten bei Annäherung der Aktivitäten a_i durch den Molenbruch x_i dann

$$\begin{aligned} \mu_L^0(i) &= \mu_L^s(i) + R_g T \cdot \ln \frac{x_L^0(i)}{x_L^s(i)} \\ \mu_L^1(i) &= \mu_L^s(i) + R_g T \cdot \ln \frac{x_L^1(i)}{x_L^s(i)} \end{aligned}$$

Für das chemische Potential der Bulk-Festphase $\mu_C^1(1)$ und das des gelösten Stoffs unter Sättigungsbedingungen $\mu_L^s(1)$ gilt $\mu_C^1(1) = \mu_L^s(1)$; für die Anfangsübersättigung y gilt $y = \frac{x_L^0(1)}{x_L^s(1)}$. Durch Verwendung der Gleichheit dieser chemischen Potentiale in oben genannten Ausdrücken und der Annahme kugelförmiger Kolloidteilchen gleicher Größe erhält man durch Einsetzen der chemischen Potentiale in Gleichung 8.7 und Einführung der im Folgenden aufgeführten dimensionslosen Größen z , r , h , a und b (Gleichungen 8.8 bis 8.10) einen Ausdruck für die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ (siehe Gleichung 8.11):

$$\frac{\Delta g_k}{n_L^0(1) \cdot R_g T} = g(r, z) \quad (8.8)$$

$$\frac{n_C^1(1)}{n_L^0(1)} = z \cdot r^3 \quad z = \frac{z}{N_L^0(1)} \quad r = \frac{R}{R_0} \quad (8.9)$$

$$h = \frac{4\pi \cdot \sigma}{k_B T} \cdot R_0^2 \quad a = \frac{n_L^0(1)}{n^0} \quad b = \frac{n_L^s(1) + n_L^0(2)}{n^0} \quad (8.10)$$

$$\begin{aligned} g(r, z) = (1 - z \cdot r^3) \cdot \ln [y \cdot (1 - z \cdot r^3)] - \frac{1}{a} \cdot (1 - a \cdot z \cdot r^3) \cdot \ln (1 - a \cdot z \cdot r^3) \\ + h \cdot z \cdot r^2 - z \cdot r^3 \cdot \ln b - \ln y \end{aligned} \quad (8.11)$$

(Z : Clusterzahl, R : Clusterradius, $N_L^0(1)$: Anzahl der Moleküle des Stoffs 1 im System, R_0 : Radius eines Moleküls des Stoffs 1 unter Annahme von Kugelsymmetrie).

In Gleichung 8.11 wird die im System während des Keimbildungsprozesses infolge der Bildung von Kolloidpartikeln aus gelöstem Stoff 1 sich ändernde Übersättigung durch den Term $y \cdot (1 - z \cdot r^3)$ berücksichtigt. Man kann mit diesem Ausdruck nun die freie Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ in Abhängigkeit eines reduzierten Radius r (angegeben in Vielfachen eines Molekülradius) und der Clusterkonzentration z berechnen. Man erhält somit eine freie Keimbildungsenthalpie-Fläche in r und z (siehe Abbildung 8.2). Neben

der Übersättigung im System beeinflusst der Oberflächenterm $h \cdot z \cdot r^2$ die Gestalt dieser Fläche entscheidend.

Durch Bilden der partiellen Ableitungen von Gleichung 8.11 und Umformung werden die Extremwerte r^* und r^\times als Funktion der aktuellen Übersättigung erhalten (Gleichungen 8.12 und 8.13) [7]:

$$\left(\frac{dg(r, z)}{dr}\right)_z = 0 = \frac{2 \cdot h}{3 \cdot r^*} - \ln \left\{ \frac{y \cdot b \cdot (1 - z \cdot (r^*)^3)}{1 - a \cdot z \cdot (r^*)^3} \right\} \quad (8.12)$$

$$\left(\frac{dg(r, z)}{dz}\right)_r = 0 = \frac{h}{r^\times} - \ln \left\{ \frac{y \cdot b \cdot (1 - z \cdot (r^\times)^3)}{1 - a \cdot z \cdot (r^\times)^3} \right\} \quad (8.13)$$

Der Grenzübergang $z \rightarrow 0$ liefert die kleinsten möglichen Werte für diese Radien im System. Die Radien $r^*(z \rightarrow 0)$ und $r^\times(z \rightarrow 0)$ lauten dann

$$r^*(z \rightarrow 0) = \frac{2 \cdot h}{3 \cdot \ln(b \cdot y)} \quad (8.14)$$

$$r^\times(z \rightarrow 0) = \frac{h}{\ln(b \cdot y)} \quad (8.15)$$

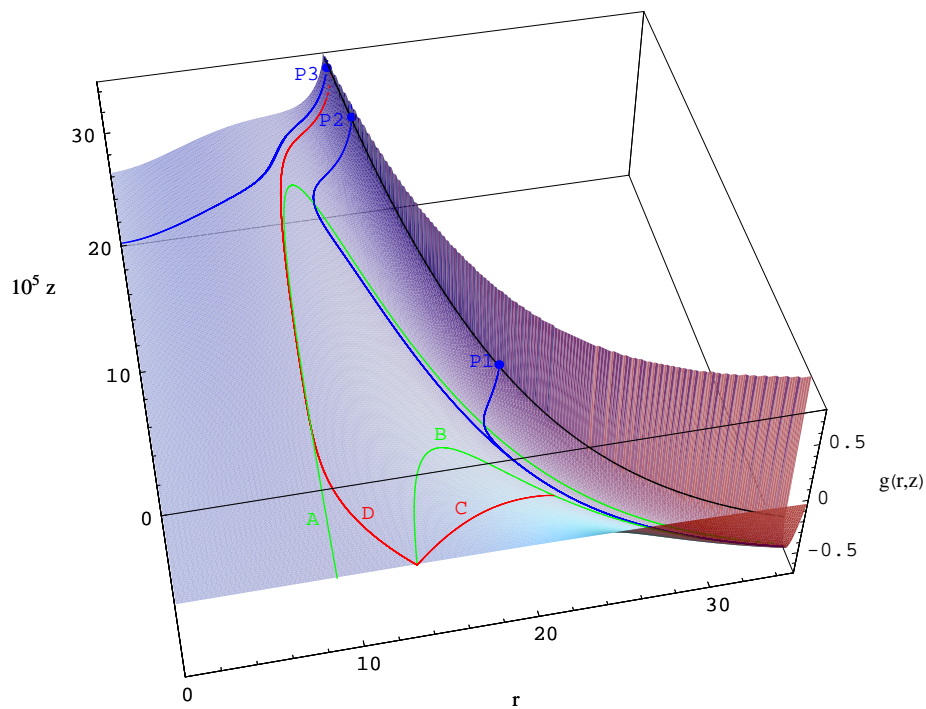
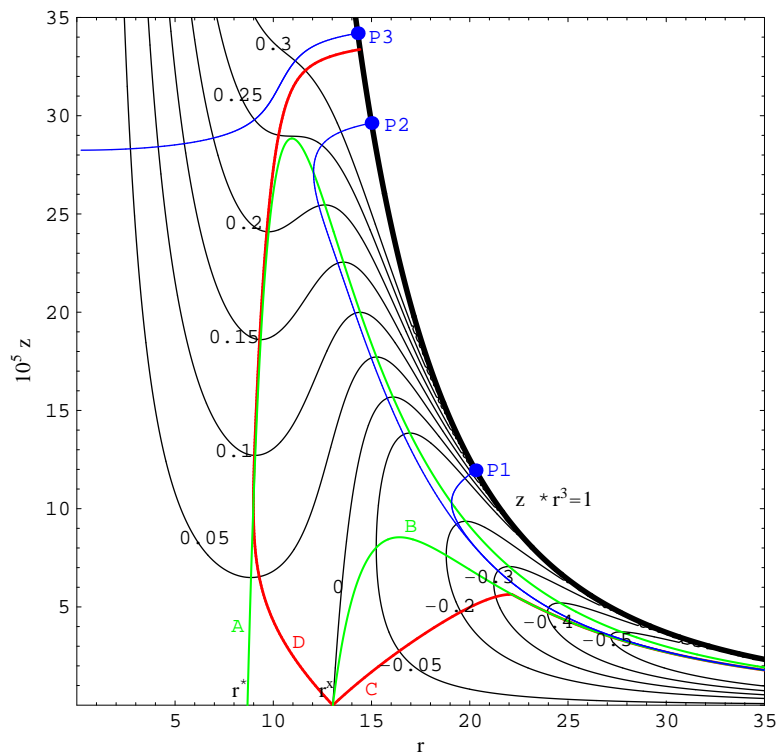
Wenden wir die Vereinfachung $b=1$ auf Gleichung 8.14 an und resubstituieren, erhalten wir den zu Gleichung 8.6 analogen Ausdruck für einen normierten kritischen Keimbildungsradius $r^* = \frac{8 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot R_0^2}{3 \cdot k_b \cdot T \cdot \ln(y)}$. Die Annahme $b=1$ (siehe Definition in Gleichung 8.10) ist für den Fall nur gering löslicher Feststoffpartikel legitim. Die oben genannte Gleichung $\left(\frac{dg(r, z)}{dr}\right)_z$ ist also das allgemeiner formulierte Analogon zur Kelvin-Gleichung unter Berücksichtigung einer sich während der Keimbildung ändernden Übersättigung.

Charakteristische Merkmale der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r, z)$ (vgl. Abbildung 8.2) sollen im Folgenden am Beispiel eines Modellsystems Siliziumdioxid (Sättigungskonzentration $c_s=2$ mmol/l; Dichte $2,2$ g/cm³)-Wasser bei einer Übersättigung $y = 10$ und einen Oberflächenterm $h=30$ aufgezeigt werden. Der Oberflächenterm h ist abhängig von der Temperatur T , der Grenzflächenspannung σ und dem Radius R_0 ; im folgenden Beispiel werden immer eine Temperatur $T=310,15$ K und der für SiO₂ aus dem Molvolumen bestimmbare Radius R_0 als Konstanten verwendet. Demnach ist der Oberflächenterm h allein eine der Grenzflächenspannung direkt proportionale Größe.

Die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r, z)$ ist definiert für Wertepaare (r, z) , die der Forderung $z \cdot r^3 \leq 1$ genügen, da die Größen r und z so definiert sind, dass Zustände, wo $g(r, z)$ die Bedingung $z \cdot r^3 = 1$ erfüllt, Ausgangszuständen von Löseexperimenten entsprechen: die Stoffmenge der zu lösenden Substanz 1 befindet sich ausschließlich in Partikeln, d.h. es liegen Feststoffpartikel des Stoffs 1 und das reine Lösungsmittel 2 vor ($n_L^1(1) = 0$). Für die freie Enthalpie für Systeme im Ausgangszustand eines Löseexperimentes (d. h. $z \cdot r^3 = 1$) erhält man folgenden analytischen Ausdruck: $\lim_{zr^3 \rightarrow 1} \{g(r, z)\} = \frac{h}{r} - \ln(by) - \frac{1}{a}(1-a) \ln(1-a)$ [74]. Für Abbildung 8.2 ist aus Gründen der Darstellbarkeit der Fläche $g(r, z)$ ein großer positiver Wert für $z \cdot r^3 = 1$ angenommen worden; der dort gültige wirkliche Wert für die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie $g(r, z)$ ist durch die schwarze Kurve wiedergegeben.

Mit dem Konzept der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie $g(r, z)$ lässt sich weiterhin die „Umkehrung“ der Keimbildung und des Keimwachstums, also der Löseprozess von Nanopartikeln beschreiben. Alle Punkte auf der schwarz gezeichneten Kurve

Abbildung 8.2: Projektion der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r,z)$ für ein Modellsystem Kieselsäure-Wasser ($y = 10$) unter Annahme eines Oberflächenterms von $h = 30$



$z \cdot r^3 = 1$ sind mögliche Startpunkte von Löseexperimenten; die Entwicklung von Lösesystemen auf der Fläche $g(r,z)$ soll später exemplarisch für die Startpunkte (blau gezeichnet) von Löseexperimenten P1, P2 und P3 diskutiert werden. Bei allen Zuständen $g(r,z)$, für die $z \cdot r^3 < 1$ gilt, ist die Gesamtstoffmenge des Stoffs 1 verteilt auf Nanopartikel und gelösten Stoff 1. Die Potentialfunktionsfläche $g(r,z)$ gibt somit die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie für alle prinzipiell möglichen Systeme bezüglich Clusterkonzentration z und Clustergröße r an, die sich für die (konstanten) Stoffmengen der Stoffe 2 und 1 realisieren lassen. Die mit A und B bezeichneten grünen Kurven repräsentieren Lösungen der Differentialgleichungen $\left(\frac{dg(r,z)}{dr}\right)_z = 0$ bzw. $\left(\frac{dg(r,z)}{dz}\right)_r = 0$, geben also Extremwerte von $g(r,z)$ bei konstanter Clusterkonzentration bzw. konstantem Radius an. Die Kurven A und B beinhalten somit auch den kritischen Radius $r^*(z \rightarrow 0) = 8,68713$ bzw. den Radius $r^\times(z \rightarrow 0) = 13,0307$. Beide Kurven nähern sich ausgehend von $r^*(z \rightarrow 0)$ bzw. $r^\times(z \rightarrow 0)$ mit sich vergrößerndem r und sich verkleinerndem z aneinander und an die „Talsohle“ der freien Enthalpie (Teil der Kurve C nach dem Maximum bei $r=22,1339$ und $z=5,6415 \cdot 10^{-5}$; $g=-0,334893$) an. Kurven A und B fallen beim Erreichen des stabilen Gleichgewichtszustands der ebenen Oberfläche der Bulk-Phase unter Sättigungsbedingungen zusammen [7]. Kurven C und D (rot), sowie die von P1, P2 und P3 ausgehenden Kurven (blau) folgen der stärksten Änderung der Potentialfunktion $g(r,z)$, also dem negativen Gradienten von $g(r,z)$. Die Gradientenkurven $\nabla g(r,z)$ ausgehend von $g(r_i, z_j)$ sind über die numerisch zu lösende Differentialgleichung 8.16 unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $z(r_i) = z_j$ bzw. $r(z_j) = r_i$ zu bestimmen, wobei die Gradientenkurve als Funktion $z(r)$ bzw. $r(z)$ ausgedrückt werden kann.

$$\frac{dz}{dr} = \frac{\left(\frac{dg(r,z)}{dz}\right)_r}{\left(\frac{dg(r,z)}{dr}\right)_z} = \frac{r^3 \cdot \left(\frac{h}{r} - \ln \left\{ \frac{yb \cdot (1-zr^3)}{1-azr^3} \right\}\right)}{3 \cdot z \cdot r^2 \cdot \left(\frac{2h}{3r} - \ln \left\{ \frac{yb \cdot (1-zr^3)}{1-azr^3} \right\}\right)} \quad (8.16)$$

Das Modell nach Vogelsberger geht –analog zum auch bei anderen Fragestellungen üblichen thermodynamischen Ansatz– davon aus, dass sich die in der Darstellung $g(r,z)$ repräsentierten Systeme unterschiedlicher (r,z) -Wertepaare jeweils entlang der stärksten Änderung der Potentialfunktion zu neuen Systemen $g(r,z)$ niedrigerer freier Enthalpie entwickeln. Kurve D unterteilt die Fläche $g(r,z)$ in zwei Bereiche: Anfangszustände $g(r,z)$, die links von dieser Grenzkurve liegen, führen nicht zu Partikelwachstum; die anfangs bestehenden Partikel lösen sich komplett, das System strebt entweder Richtung $r=0$ oder $z=0$. Anfangszustand P3 veranschaulicht ein derartiges Verhalten. Der Anfangszustand in P3 $g(14,3; 34,1973 \cdot 10^{-5})$ korrespondiert mit kugelförmigen Partikeln vom Radius $R=2,874$ nm mit einem Oberflächenterm $h=30$ in einem übersättigten System ($y=10$). Die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie im Anfangspunkt P3 ist $0,79546$. Es wird bedingt durch numerische Berechnung des Gradientenwegs ein System mit $g(1,24; 28,2444 \cdot 10^{-5})=1,3 \cdot 10^{-12}$, also der Endzustand $g=0$ erreicht, der dem Referenzzustand der übersättigten Lösung entspricht. Systeme links der Kurve D sind somit instabil und führen zur kompletten Auflösung der Partikel. Ausgehend von Anfangszuständen $g(r,z)$, die rechts der Grenzkurve D liegen, kann hingegen Partikelwachstum erfolgen; die Gradientenwege beginnend bei den Anfangspunkten P2 $g(15; 29,6296 \cdot 10^{-5})=0,69756$ und P1 $g(20,3; 11,9540 \cdot 10^{-5})=0,17538$ verdeutlichen dies: jeweils nach dem Schnittpunkt der bei P1 und P2 beginnenden Kurven mit Kurve A (im Schnittpunkt bestimmt Kurve A den minimal möglichen Radius bei der dort herrschenden Clusterkonzentration) erfolgen Zunahme des Clusterradius und Abnahme der Clusterkonzentration; beide Kurven nähern sich mit weiter zunehmendem Radius der Talsohle der Fläche $g(r,z)$ (beschrieben durch den Teil der Kurve C nach Durchschreiten des Maximums) an. Die Talsohle verläuft mit zunehmendem Radius in Richtung zum

stabilen System der ebenen Bulk-Phase des Stoffs 1 unter Sättigungsbedingungen. Im ersten Abschnitt der beiden Kurven ausgehend von P1 bzw. P2 kommt es zu einem Löseprozess, der unter den gewählten Bedingungen durch Abnahme der Clusterkonzentration z und Abnahme des dimensionslosen Partikelradius r charakterisiert ist.

Die Änderung der freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ während des Löse- und Partikelwachstumsvorgangs der unterschiedlich großen Partikel P1, P2 und P3 (beschrieben durch den Gradientenweg auf der $g(r,z)$ -Fläche) in Abhängigkeit des Radius r und der Clusterkonzentration z ist in Abbildung 8.3 auf der nächsten Seite gezeigt. Hier ist die oben beschriebene Entwicklung des Lösesystems nochmals verdeutlicht; als wesentlich sollte festgehalten werden, dass die dort gezeigten Ausgangszustände der Löseexperimente gegenüber dem Referenzzustand (übersättigte Lösung) instabil sind (vgl. je kleiner die Primärpartikel, umso größeres $g(r,z)$ am Ausgangspunkt). Systeme Nanopartikel-Lösung werden sich unter Abnahme von $g(r,z)$ so entwickeln, dass es unter Erniedrigung der Clusterkonzentration nach einem anfänglichen Lösevorgang entweder zum Teilchenwachstum und schließlich zur Ostwald-Reifung kommt (Lösesysteme mit Partikeln P1 ($r=20,3$) bzw. P2 ($r=15,0$); es werden negative Werte für $g(r,z)$ erreicht) oder es zur kompletten Auflösung der Partikel kommt (Endzustand $g(r,z)=0$). Dies kann dadurch geschehen, dass sich auf dem Gradientenweg der Radius r Null annähert (vgl. Systeme mit Partikeln P3 ($r=14,3$), oder die Clusterkonzentration z gegen Null strebt (vgl. Abbildung 8.4e auf Seite 147).

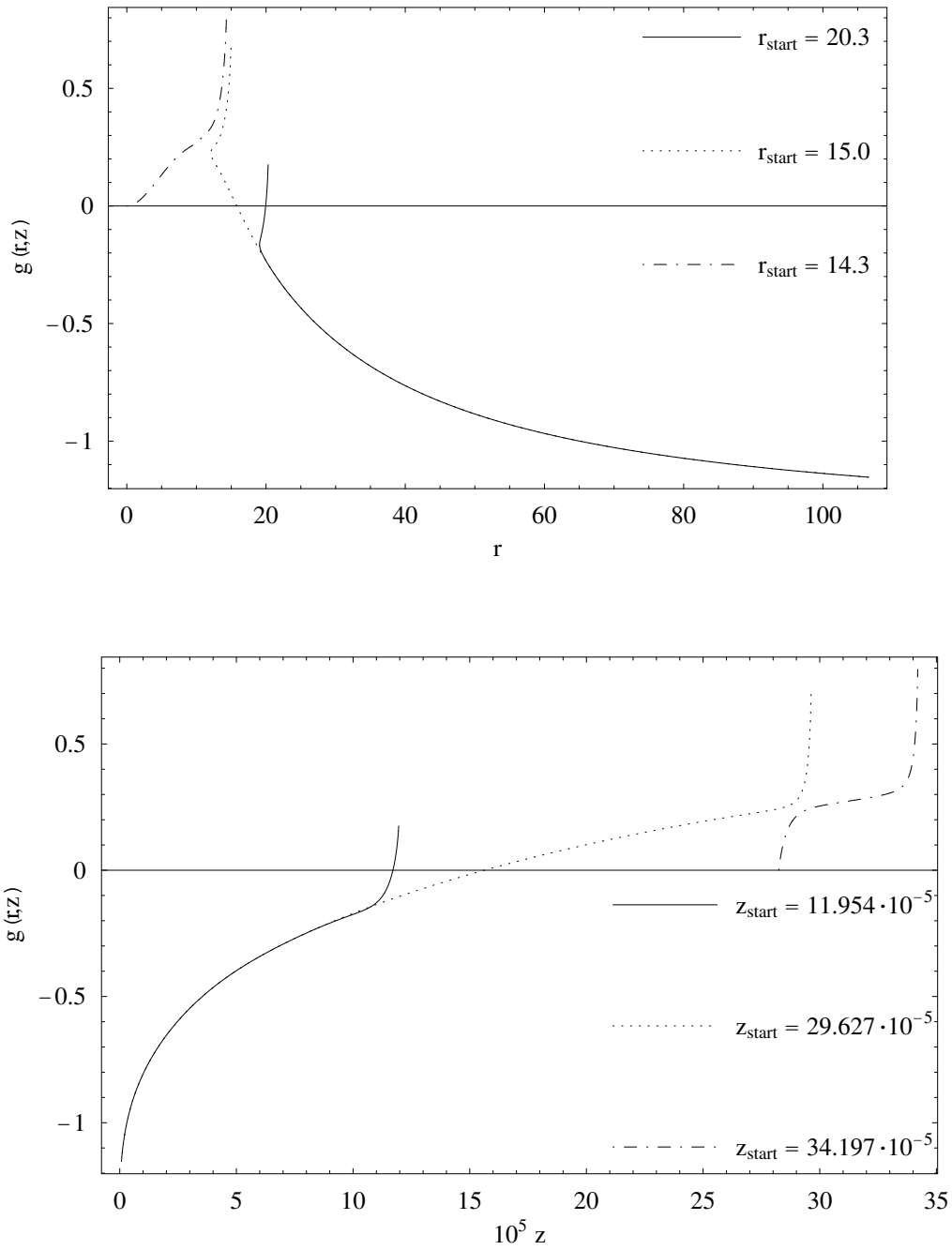
Mit dem Modell der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ lassen sich also die Stabilität/Instabilität von Keimen und Kolloidteilchen (vgl. Keimbildung bzw. Lösevorgänge) erklären, sowie die Prozesse des Keimwachstums und der Ostwald-Reifung beschreiben. Über die Größen r und z , die die Gradientenkurve beschreiben, kann der Stoffmengenanteil der Substanz 1 in Kolloidteilchen für jedes (r,z) -Wertepaar bestimmt werden. Damit ist auch die gelöste Stoffmenge des Stoffs 1 zugänglich. Ausgehend von den Startpunkten von Löseexperimenten P1, P2 und P3 kann man nun die gelöste Stoffmenge der Substanz 1 und damit die Konzentration von 1 in Lösung $c_L^1(1)$ berechnen. Um zu Lösekurven, also Konzentrations-Zeit-Kurven zu gelangen, wurde angenommen, dass der Übergang von einem System $g(r,z)$ zu einem benachbarten mit zunehmendem Betrag des Gradienten von $g(r,z)$ schneller verläuft.

Daher wurde ein Zeitgesetz $\frac{dc_L^1(1)}{dt} = -k \cdot B(c_L^1(1)) \cdot |\nabla g(r,z)|$ (mit t : Zeit, k : Geschwindigkeitskonstante, $B(c_L^1(1))$: von $c_L^1(1)$ abhängiger Koeffizient) angenommen. Die Lösung des Zeitgesetzes erfolgt numerisch durch Integration nach Trennung der Variablen. Eine Anpassung an experimentelle Lösezeiten kann nun durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten k erfolgen.

8.2 Der Einfluss der Grenzflächenspannung

Der Einfluss der Grenzflächenspannung auf den Verlauf des Gradientenwegs auf den jeweiligen Freien-Enthalpie-Flächen $g(r,z)$ unter ansonsten gleichen Bedingungen wird im Folgenden an einigen Modellrechnungen veranschaulicht. Um das Entstehen des zeitlichen Konzentrationsmaximums nach der Modellvorstellung qualitativ zu veranschaulichen, wird ein Lösesystem $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ von kugelförmigen Kieselsäurepartikeln vom Radius $R = 4,08 \text{ nm}$ bei einer Anfangsübersättigung $y = 10$ (Sättigungskonzentration 2 mmol/l) und sich ändernder Grenzflächenspannung im Bereich $0,084 \text{ N/m}$ bis $0,422 \text{ N/m}$ (entsprechend h im Bereich $10 \dots 50$) betrachtet [74]. Eine Temperatur des Lösesystems von $310,15 \text{ K}$ und eine Dichte des Feststoffs von $2,2 \text{ g/cm}^3$ wurden angenommen.

Abbildung 8.3: Änderung der dimensionslosen freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ auf dem Gradientenweg in Abhängigkeit von r und z beginnend bei den Anfangspunkten P1, P2 und P3 ($y = 10$, $h = 30$)



In Abbildung 8.4 sind Projektionen der dimensionslosen Freien-Keimbildungsenthalpie-Flächen $g(r,z)$ für Lösesysteme gleicher Zusammensetzung, jedoch verschiedener Grenzflächenspannung Feststoff-Flüssigphase dargestellt. Die Teilabbildung b oben rechts ($h=30$) korrespondiert zu Abbildung 8.2, an der die wesentlichen Merkmale der Freien-Enthalpie-Fläche $g(r,z)$ aufgezeigt wurden. Der Gradientenweg von $g(r,z)$ ausgehend von einem Partikelradius von 4,08 nm (entsprechend einem dimensionslosen Radius $r = 20,3$) ist jeweils als blaue Kurve dargestellt. Der Ausgangszustand zu Beginn des Löseprozesses liegt auf der Kurve $z \cdot r^3 = 1$ (die gesamte Stoffmenge des zu lösenden Stoffs befindet sich in den Partikeln) und ist durch einen blauen Punkt bei ($r = 20,3$; $z = 11,954 \cdot 10^{-5}$) symbolisiert.

Die zu den in Abbildung 8.2 korrespondierenden, dort mit A und B bezeichneten Kurven, sind grün dargestellt; die bei $r^\times(z \rightarrow 0)$ beginnenden roten Kurven in Abbildung 8.4 entsprechen Kurve C in Abbildung 8.2. Mit sich vergrößernder Grenzflächenspannung (gleichbedeutend mit sich vergrößerndem h) ändert sich die Gestalt der Potentialfläche $g(r,z)$ deutlich; Isolinien der freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ für ausgewählte Werte sind schwarz dargestellt. Der minimal auf dem Gradientenweg auftretende dimensionslose Radius r verkleinert sich mit zunehmendem Oberflächenterm h . Für alle Systeme mit unterschiedlichem Oberflächenterm h ist der Startradius der Partikel (blauer Punkt in Darstellung) gleich bzw. kleiner als der dem Maximum der grünen Kurve $z(r)$ zuordenbare Radius, d.h. die Primärpartikel weisen Radien auf, die kleiner als der dem Maximum von Kurve C zuzuordnende Radius sind, ab dem nach der Modellvorstellung der Prozess der Ostwald-Reifung, die Vergrößerung der Partikelgröße unter Erniedrigung der Clusterzahl, erfolgt. Entsprechend resultieren ungewöhnliche Gradientenwege; die Lösewege (blaue Kurven) beschreiben zu Beginn eine Erniedrigung der Clusterkonzentration z unter gleichzeitiger Verkleinerung des Radius r . Es müssen sich also Cluster komplett auflösen. Ausgehend von der verbreiteten Vorstellung, dass ein Lösevorgang an Nanopartikeln durch bloßes Abtragen von Material von der Oberfläche der Partikel geschieht, kann diese Erniedrigung der Clusteranzahl im System nicht erklärt werden. Betrachtet man aber Keimbildungsvorgänge, die man nach dem hier angewandten Modell als „Umkehrung“ der Lösevorgänge an Nanopartikeln auffasst, so erscheint beispielsweise das spontane Ausfallen von Feststoff aus übersättigten Lösungen, das einhergeht mit einer plötzlichen Bildung einer Vielzahl von Clustern, also einer sprunghaften Erhöhung der Clusterkonzentration, –weil aus eigener Erfahrung bekannt– als nichts Ungewöhnliches. Die hier gezeigten theoretischen Überlegungen zum den Lösevorgang beschreibenden Gradientenweg (Abbildung 8.4) unter Erniedrigung der Clusterkonzentration bei gleichzeitiger Verkleinerung des Radius können als komplementärer Vorgang zur spontanen Keimbildung aus übersättigten Systemen unter plötzlicher Clusterbildung verstanden werden.

Die aus den Gradientenwegen in Abbildung 8.4 unter Verwendung des Zeitgesetzes (siehe Seite 144) ermittelbaren Konzentrationszeitkurven sind in Abbildung 8.5 gezeigt. Es ist die Konzentration in Lösung relativ zur Sättigungskonzentration c/c_s dargestellt. Der Gradientenweg wurde in den Systemen, in denen es zu Ostwald-Reifung kommt, bis zu dimensionslosen Endradien r_{ende} gerechnet, für die die ursprüngliche Clusterkonzentration z_{start} auf $z_{\text{ende}} = 0,006 \cdot z_{\text{start}}$ erniedrigt ist (typisch r_{ende} nahe 105). Beim System, für das $h = 50$ gilt, endet die Berechnung des Gradientenwegs bei $r = 18,3499$ und $z = 0,0717 \cdot 10^{-5} \approx 0$; d. h. die Partikel lösen sich in diesem Fall komplett auf, als Endzustand wird die übersättigte Lösung erreicht.

Es ist eine Normierung der erhaltenen Zeitkoordinate auf eine willkürliche Maximalzeit von 1 durchgeführt worden. An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass die Lösekurven unter Verwendung mehrerer numerisch zu bestimmender Teilstücke des Gradientenwegs zusammengesetzt worden sind und die Kurvenform teilweise (neben dem gewählten Wert für z_{ende}) durch die der Berechnung des Gradientenwegs zugrundeliegenden

Abbildung 8.4: Contour-Darstellung der dimensionslosen Freien-Keimbildungsenthalpie-Fläche $g(r,z)$ mit partiellen Ableitungen $(dg/dr)_z = 0$ bzw. $(dg/dz)_r = 0$ (grüne Kurven), „Talsole“ (rote Kurve nach Maximum) und Löseweg (blaue Kurven, Startradius $R = 4,08$ nm) in einem Modellsystem Kieselsäure-Wasser ($y = 10$) in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung (variiert über den Oberflächenterm h)

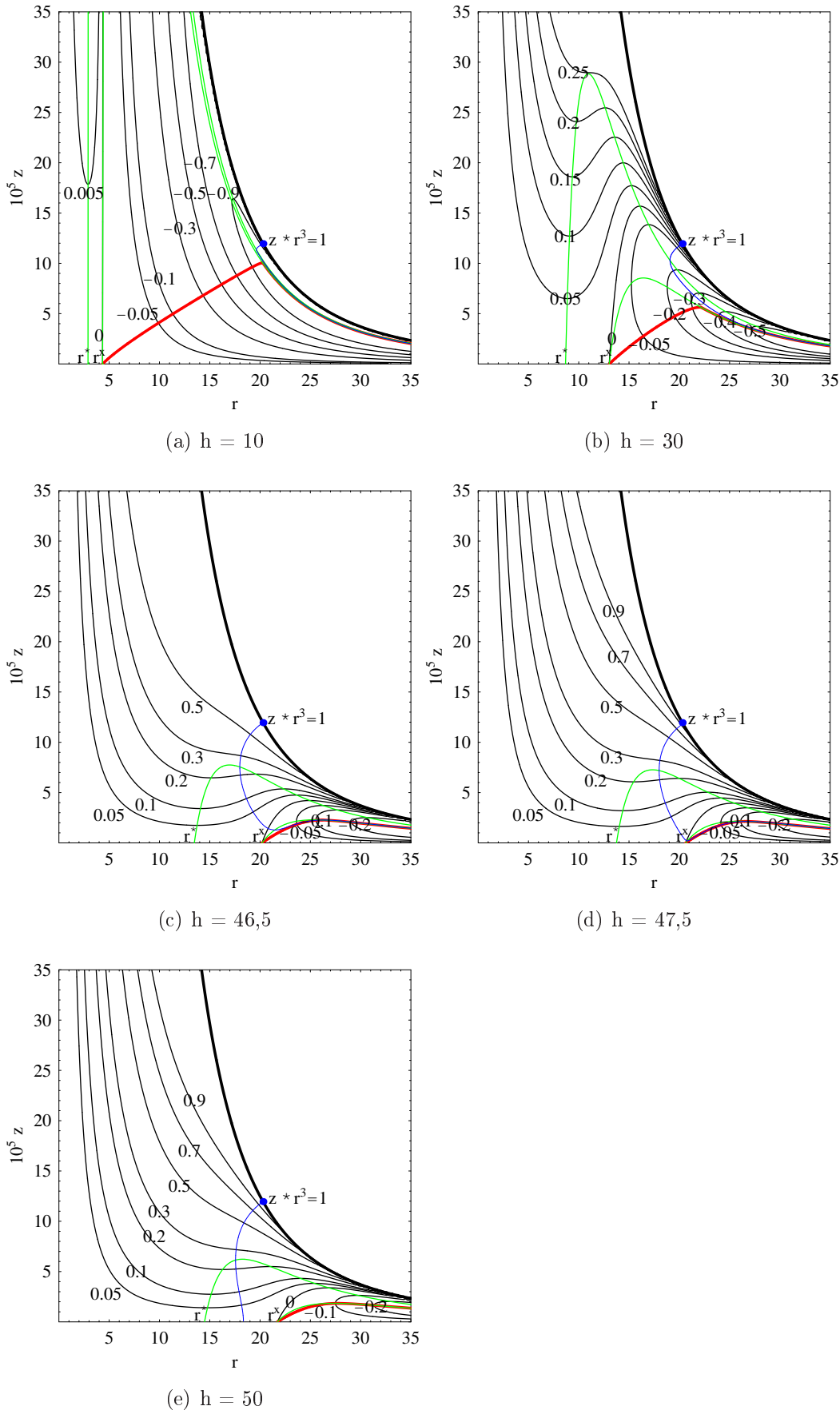
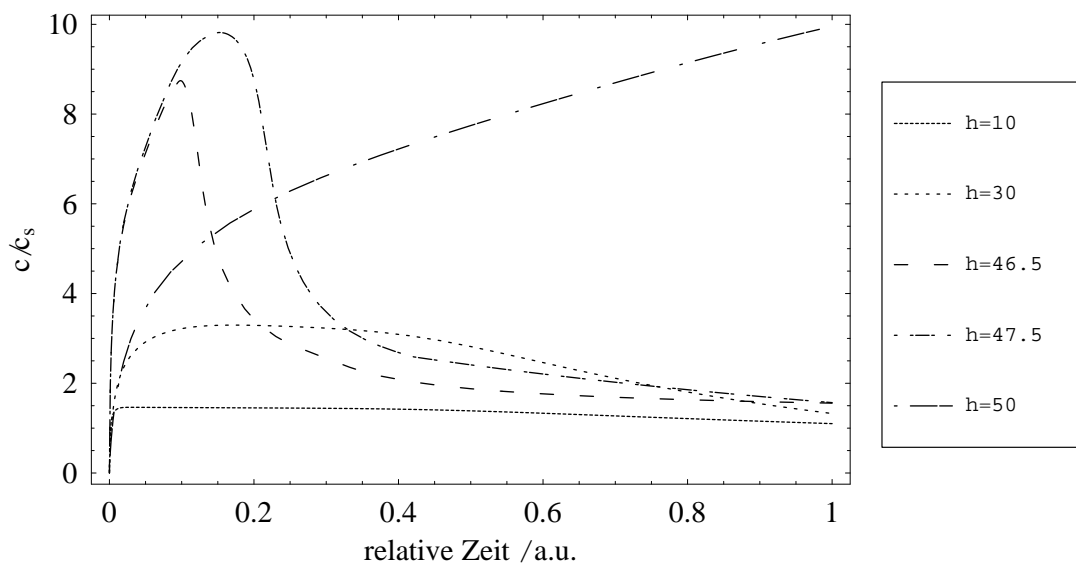


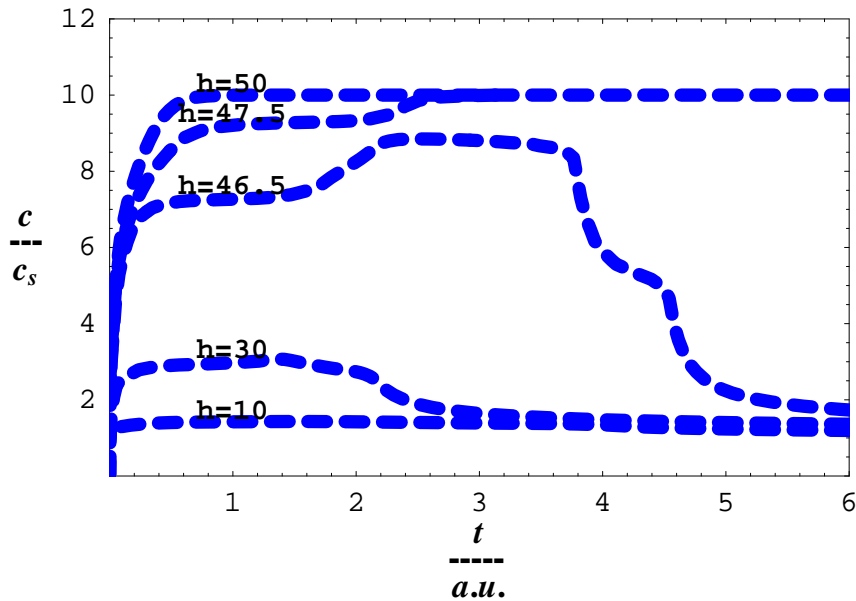
Abbildung 8.5: Konzentrationszeitkurven in einem Modellsystem Kieselsäure-Wasser (Startradius $R = 4,08$ nm, $y = 10$, $T = 310,15$ K) in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung (variiert über den Oberflächenterm h) berechnet über den Gradientenweg



Parameter wie z. B. die Rechengenauigkeit, das Verfahren zur Lösung der numerischen Differentialgleichung sowie die anschließende Interpolationsprozedur und numerische Integration hinsichtlich der Punktdichte bei Übernahme des Gradientenweges beeinflusst sein kann. Die Berechnung des Gradientenweges erfolgte durch Lösung der Differentialgleichung 8.16 mit der Mathematica4.0-Funktion NDSolve; die Genauigkeit der numerischen Berechnung wurde für diese Modellrechnung einheitlich durch Angabe der Optionen PrecisionGoal→13, AccuracyGoal→17, WorkingPrecision→17 festgelegt [119]. Zum Vergleich ist eine frühere Berechnung [74] (andere Zeitkoordinate, veränderte Rechenprozedur) in Abbildung 8.6 gezeigt. Für das System mit $h = 47,5$ wird nach der der Abbildung 8.5 zugrundeliegenden Rechnung der Gradientenweg nicht den Punkt ($r = r^\times(z \rightarrow 0)$, $z = 0$) erreichen. Nach Durchschreiten eines Minimums der Clusterkonzentration z (Schnittpunkt der Gradientenkurve mit der grünen Kurve B) erfolgt eine weitergehende Teilchenwachstumsphase mit anschließender Ostwald-Reifung. Bei der früheren Rechnung (andere Prozedur) ist wohl aufgrund einer zu großen Schrittweite bei der numerischen Lösung der Differentialgleichung davon ausgegangen worden, dass der Gradientenweg sich Richtung ($r = r^\times(z \rightarrow 0)$, $z = 0$) entwickelt und dort endet und es demgemäß zu einer vollständigen Auflösung der Partikel kommt. Beide Rechnungen stimmen abgesehen vom Verhalten für $h = 47,5$ und der Kurvenform genau in der erhaltenen zeitlichen Maximalkonzentration überein.

Als Resultat der theoretischen Betrachtung des Löseprozesses bei Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung der Partikel ist festzuhalten, dass in jedem Fall bei kleinen Partikeln eine gegenüber der Sättigungslöslichkeit der Bulk-Phase erhöhte Löslichkeit gefunden wird. Mit sich erhöhender Grenzflächenspannung werden Konzentrationszeitkurven gefunden, die ein zeitliches Konzentrationsmaximum durchschreiten, das sowohl die Sättigungskonzentration der Bulk-Phase, als auch die Langzeitlöslichkeit um ein Vielfaches überschreitet. Dieses Maximum ist umso ausgeprägter, je höher die Grenzflächenspannung des betreffenden Stoffes ist. Für Stoffe mit sehr hoher Grenzflächenspannung ist mit kompletter Auflösung der Partikel zu rechnen; als Endzustand wird dann die übersättigte Lösung erreicht.

Abbildung 8.6: Konzentrationszeitkurven in einem Modellsystem Kieselsäure-Wasser (Startradius $R = 4,08$ nm, $y = 10$, $T = 310,15$ K) in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung; frühere Berechnung nach Schmidt et al.



Das zunächst für Titandioxid-Nanopartikel beobachtete ungewöhnliche, durch ein ausgeprägtes Konzentrationsmaximum charakterisierte Löseverhalten kann dem theoretischen Konzept folgend als durch die relativ hohe Grenzflächenspannung (in Zusammenspiel mit Teilchengröße und Übersättigung im System, wie später erläutert werden wird) bedingter Effekt interpretiert werden. Problematisch für eine quantitative Modellierung des Lösevorgangs ist, dass die Grenzflächenspannung Titandioxid-Elektrolytlösung bzw. Zirkoniumdioxid-Elektrolytlösung nicht bekannt ist. Der Literatur können zwar einige wenige Werte für die Oberflächenspannungen bzw. Oberflächenenergien der einzelnen Titandioxid- bzw. Zirkoniumdioxid-Modifikationen entnommen werden (siehe Tabelle 8.1), wobei die angegebenen Zahlenwerte jedoch einen weiten Bereich überdecken, was sicher teils der Bestimmungs-/Abschätzungsmethode geschuldet ist. Auch ist mit einem starken Einfluss an der Festkörperoberfläche chemisorbierten Wassers und gegebenenfalls von Verunreinigungen an der Festkörperoberfläche auf die Grenzflächenspannung (vgl. Gibbs'sche Adsorptionsgleichung) zu rechnen. Weiterhin sind die Literaturangaben dahingehend kritisch zu betrachten, ob die Autoren tatsächlich durchgehend Oberflächenspannungen berichten, oder ob noch zusätzliche Enthalpiebeiträge (vgl. die in englischer Terminologie gegenüber dem Deutschen besser unterscheidbaren Größen „surface tension“ und „surface stress“ bei Festkörpern) mit einbezogen wurden. Für den Löseprozess interessierende Grenzflächenspannungen Festkörper-Flüssigphase σ_{sl} sind, wie bereits bemerkt, für die untersuchten Stoffe nicht bekannt; sie müssen im Vergleich zur Oberflächenspannung σ_{sg} gemäß $\sigma_{sg} \leq \sigma_{sl} + \sigma_{lg}$ (vgl. Young-Gleichung, s: feste Phase, l: flüssige Phase, g: Gasphase) kleiner sein. Dennoch kann man qualitative Aussagen über Grenzflächenspannungen Festkörper-Lösung verschiedener Oxide bzw. Salze in Relation zueinander anstellen. Empirisch wurden Zusammenhänge zwischen der Grenzflächenspannung σ_{sl} und der Gleichgewichtslöslichkeit der zugehörigen festen Phase in der Flüssigkeit gefunden [141]. Demnach zeigen Stoffe, die eine hohe Grenzflächenspannung aufweisen, geringe Löslichkeiten. Aus den in dieser Arbeit bestimmten Langzeitlöslichkeiten von Titandioxid bzw. Zirkoniumdioxid (siehe Kapitel 5) und der Kenntnis der Sättigungskonzentration von Siliziumdioxid lässt sich somit folgern, dass die Grenzflächenspannung σ_{sl} in der Reihenfolge Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid zunimmt.

Tabelle 8.1: Literaturwerte für Oberflächenspannungen von Titandioxid und Zirkoniumdioxid

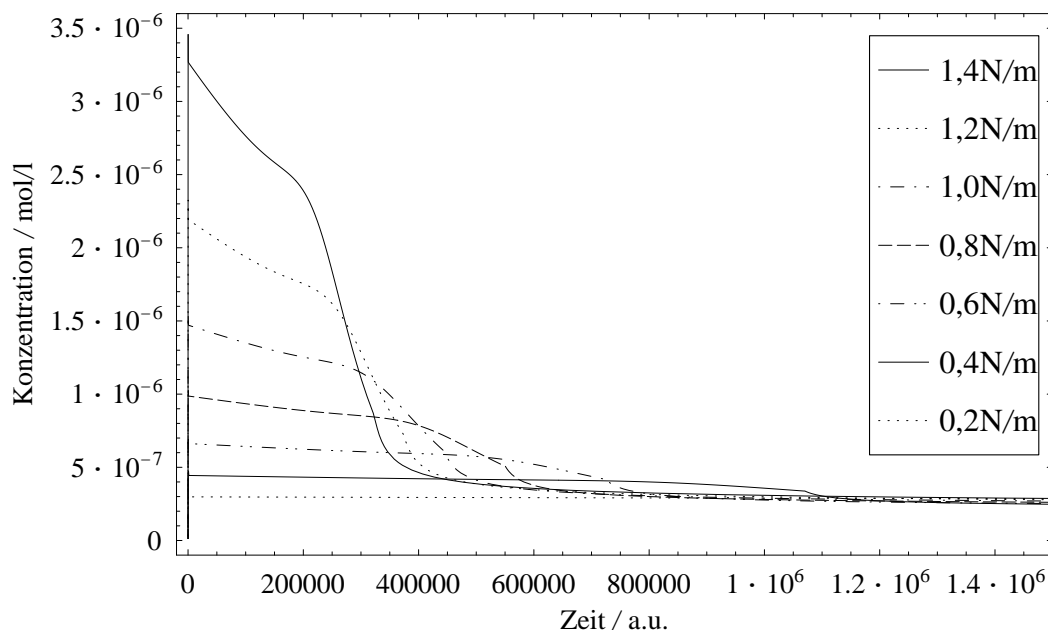
Phase	N/m	Quelle/Kommentar
Anatas	1,34	Zhang et al. (nach [64], [9, 62]);
Brookit	1,66	thermodynamische Analyse unter Verwendung von
Rutil	1,93	Ergebnissen atomistischer Simulationen [142]
amorphes TiO ₂	0,83	
Titandioxid	0,5...1,7	Terwilliger et al. (nach [64]); differentielle Scanning-Kalorimetrie (DSC)
Anatas	0,4+/-0,1	Ranade et al. [64]; Kalorimetrie;
Brookit	1,0+/-0,2	Untersuchung der Anatas-Rutil-Phasenübergangsen-
Rutil	2,2+/-0,2	thalpie für Titandioxide verschiedener Partikelgröße)
ZrO ₂ monoklin	6,4+/-0,2 ^a bzw. 4,2 ^b	[133]; Kalorimetrie; ^a : Abschätzung der Grenzfläche über die BET-Oberfläche;
ZrO ₂ tetragonal	2,1+/-0,05 ^a bzw. 0,9 ^b	^b : Abschätzung der Grenzfläche über XRD-Daten
amorphes ZrO ₂	0,5+/-0,1	
ZrO ₂ monoklin	1,23; 1,46	verschiedene Quellen/Methoden (nach [133])
ZrO ₂ tetragonal	0,59 ... 1,9+/-0,5	

In Abbildung 8.7 ist eine Modellrechnung für ein System Titandioxid (Anatas)-Wasser gezeigt, das den experimentellen Bedingungen –abgesehen vom Elektrolyten– in Versuchen mit DT51D bei pH 1,5 unter einer Einwaage von 2,2625 g / 500 ml (ca. 40 m²/100 ml) genau entspricht. Eine Sättigungskonzentration c_s von 200 nmol/l wurde angenommen. Für große dimensionslose Radien $r > 100$ war eine Berechnung des Gradientenwegs wegen numerischer Probleme bei der Lösung der Differentialgleichung (vgl. minimale Änderungen der Potentialfunktion, da der Gradientenweg faktisch die Talsohle der freien Enthalpie erreicht hat) nicht uneingeschränkt möglich. In diesen Fällen wurde der Gradientenweg mit der Talsohle der freien Enthalpie, für die ein gut lösbarer Ausdruck $\left(\frac{h}{r} - \ln \left\{ \frac{y \cdot b \cdot (1 - z \cdot r^3)}{1 - a \cdot z \cdot r^3} \right\} = 0$; Definitionen vgl. Gleichungen 8.10 und 8.15) zugänglich ist, angenähert und bis zu einem Endradius von 1000 gerechnet. Als Parameter wurde wiederum die Grenzflächenspannung variiert. Mit steigender Grenzflächenspannung kommt es zu einem immer höheren, unmittelbar nach Lösebeginn zu erwartendem Konzentrationsmaximum. Diese theoretische Betrachtung unterstützt eindrucksvoll die experimentellen Beobachtungen in den Löseversuchen; zeitliche Maximalkonzentrationen von fast 3,5 $\mu\text{mol/l}$ werden für eine Grenzflächenspannung von 1,4 N/m vorausgesagt.

8.3 Der Einfluss der Teilchengröße

Der Zusammenhang zwischen Nanopartikelgröße in Lösesystemen und resultierender Konzentrationszeitkurve soll im Folgenden zunächst für das Modellsystem Kieselsäure-Wasser am Beispiel von Partikeln unterschiedlicher Anfangsgröße (Startpunkte P1($r = 20,3$; $z = 11,9540 \cdot 10^{-5}$), P2($r = 15$; $z = 29,6296 \cdot 10^{-5}$) und P3($r = 14,3$; $z = 34,1973 \cdot 10^{-5}$) unter

Abbildung 8.7: Modellrechnung zum Einfluss der Grenzflächenspannung auf den Konzentrationszeitverlauf im System Anatas-Wasser ($88,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $y = 283288$, $c_s = 200 \text{ nmol/l}$, $298,15 \text{ K}$)

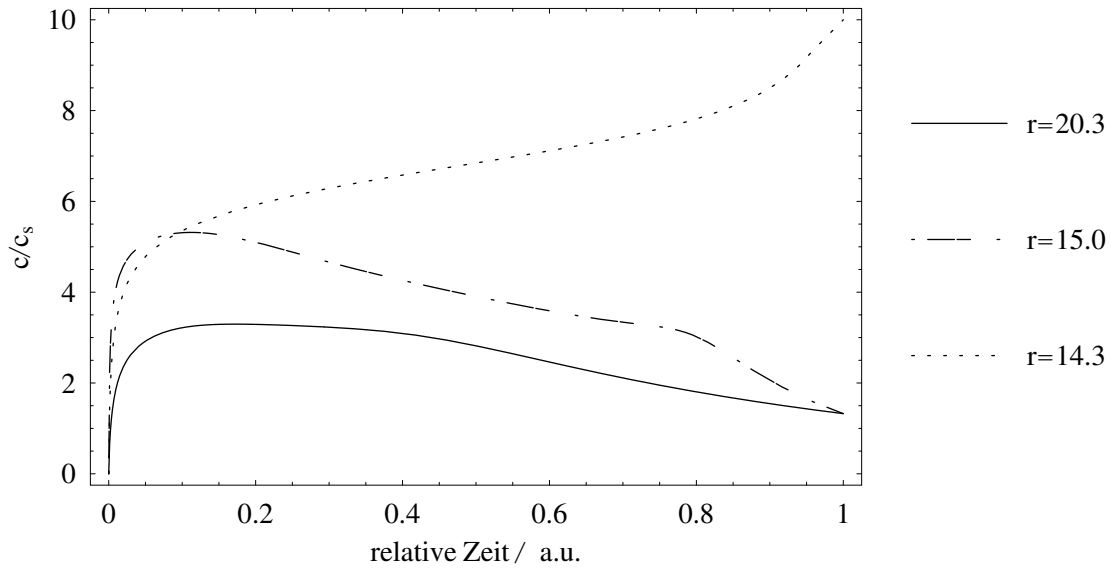


ansonsten identischen Bedingungen (gleiche Übersättigung/Grenzflächenspannung ($h = 30$ entspricht ca. 253 mN/m)) diskutiert werden (Abbildung 8.8a). Die dimensionslosen Radien r von $20,3 / 15 / 14,3$ entsprechen Partikelradien R von $4,08 \text{ nm} / 3,01 \text{ nm} / 2,97 \text{ nm}$.

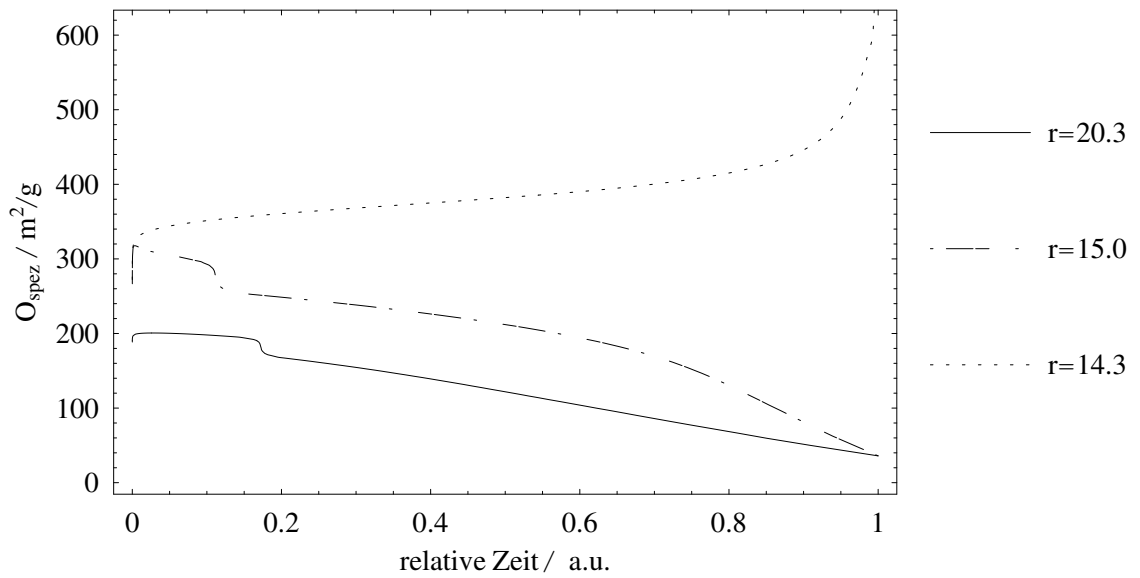
Es ist zu erkennen, dass für kleinere Partikel (vgl. $r=15$ gegenüber $r=20,3$) ein stärker ausgeprägtes Konzentrationsmaximum über der Zeit in Lösung erwartet wird bzw. ab einer bestimmten Größe es zur kompletten Auflösung der Partikel ($r=14,3$) kommt; als Konzentrationseinheit wurden in der Darstellung Vielfache der Sättigungskonzentration c_s gewählt. Die zugehörige, mit dem Lösevorgang nach Modellrechnung erwartete Veränderung der spezifischen Oberfläche O_{spez} ist in Abbildung 8.8b gezeigt. Es wird unter den hier betrachteten Bedingungen zuerst eine Zunahme der spezifischen Oberfläche des ungelösten Feststoffs infolge Verkleinerung der Partikel erwartet; später kommt es zu einer Erniedrigung der spezifischen Oberfläche durch Partikelwachstum in Sinn der Ostwald-Reifung bzw. für die Partikel vom Anfangsradius $r=14,3$ zur kompletten Auflösung (r nähert sich 1, dem hypothetischen Radius eines einzelnen (sphärisch angenommenen) Moleküls SiO_2).

Eine zweite Rechnung für ein Modellsystem Titandioxid-Wasser unter Verwendung der experimentell ermittelten Sättigungslöslichkeit bei $\text{pH}=1,5$ verdeutlicht den Teilchengrößeneinfluss nochmals für Systeme von Nanopartikeln hoher Grenzflächenspannung (Anatas; $y = 100$; $c_s = 200 \text{ nmol/l}$; $0,6 \text{ N/m}$; 25°C). Betrachtet werden Anatas-Wasser-Lösesysteme gleicher Stoffmengen Zusammensetzung, die unterschiedliche Primärpartikelradien von 5 nm , $7,5 \text{ nm}$ bzw. 10 nm aufweisen. Abbildung 8.9 zeigt die berechneten Konzentrationszeitkurven (willkürliche Zeitkoordinate) für verschiedene Partikelgrößen. Hier kommt es selbst bei vergleichsmäßig „großen“ Anatas-Nanopartikeln ($R = 5 \text{ nm}$ ist am ehesten mit der Kurve für Siliziumoxidpartikel mit $r = 20,3$ ($4,08 \text{ nm}$) in Abbildung 8.8a vergleichbar) zu die Sättigungslöslichkeit stark übersteigenden zeitlichen Konzentrationsmaxima.

Abbildung 8.8: Konzentrationszeitkurven und Änderung der spezifischen Oberfläche mit der Zeit für Nanopartikel unterschiedlicher Größe im System Kieselsäure-Wasser (Modellrechnung mit $y = 10$; $h = 30$)

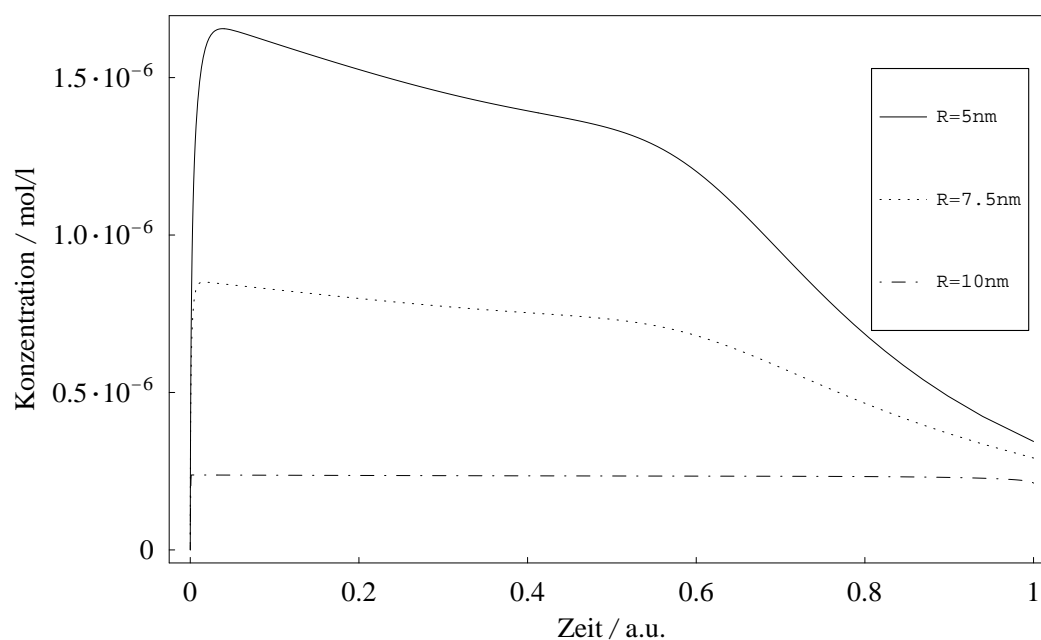


(a)



(b)

Abbildung 8.9: Modellrechnung zum Partikelgrößeneinfluss auf Konzentrationszeitkurven für ein Anatas-Wasser-Lösesystem ($\gamma = 100$; $0,6 \text{ N/m}$; $T = 310,15 \text{ K}$)



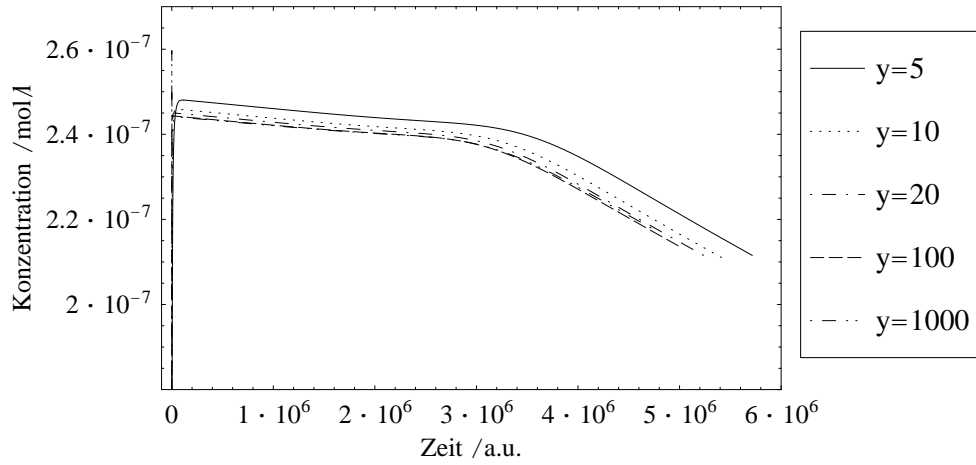
Abbildungen 8.8a und 8.9 kann demnach entnommen werden, dass besonders ausgeprägte zeitliche Konzentrationsmaxima in Lösesystemen mit Nanopartikeln kleiner Primärpartikelgröße und hoher Grenzflächenspannung zu erwarten sind. Insoweit bestätigen die Modellrechnungen qualitativ die in den Löseexperimenten (Kapitel 6 auf Seite 111) erhaltenen Resultate.

8.4 Der Einfluss der Übersättigung im System

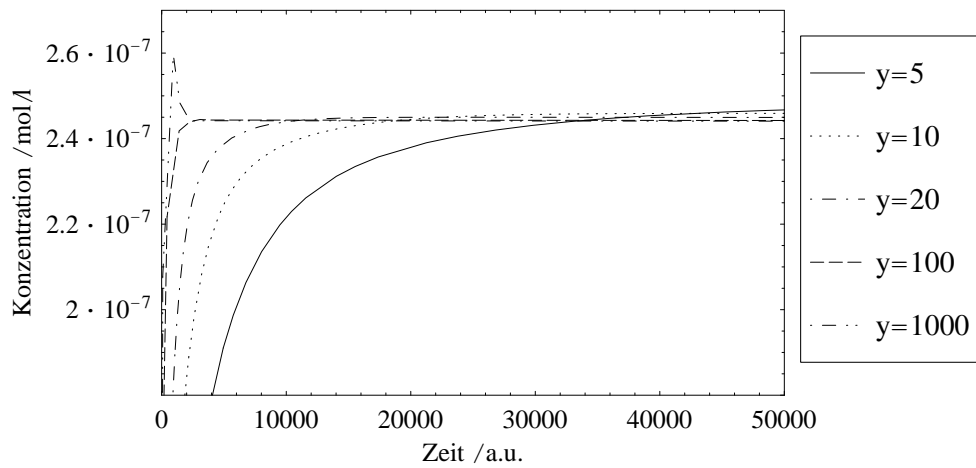
Der Zusammenhang zwischen Übersättigung und Konzentrationszeitverlauf ist in Abbildung 8.10 in Modellrechnungen für Anatas der Grenzflächenspannung $0,1 \text{ N/m}$ bzw. $0,6 \text{ N/m}$ dargestellt. Es wird als zunächst überraschendes Resultat erhalten, dass gerade im Fall kleiner Übersättigungen (vgl. $\gamma=5$) es zu einer geringfügig höheren Maximalkonzentration in Lösung während des Lösevorgangs kommt. Dies ist jedoch einfach damit zu erklären, dass es nach der Modellrechnung bei kleiner Übersättigung im System zu gravierenderen Änderungen der Partikelgröße (Verkleinerung zu Beginn des Lösevorgangs) im Vergleich zu Systemen höherer Übersättigung kommt, wobei kleinere Partikel zu höheren Maximallöslichkeiten (analog zum Kelvin-Effekt) führen. Ein derartiges Verhalten wurde bereits früher als Ergebnis von Modellrechnungen zu Kieselsäure-Wasser-Systemen erhalten [143]. Zusätzlich wird es im Fall einer angenommenen höheren Grenzflächenspannung ($0,6 \text{ N/m}$) bei sehr niedrigen Übersättigungen zur kompletten Auflösung der Partikel kommen; als Endzustand wird die übersättigte Lösung erreicht (Abbildung 8.10 unten).

Wird die Übersättigung weiter erhöht, ändern sich die zugehörigen kinetischen Kurven nur unwesentlich, bis für sehr hohe Übersättigungen ein über das in allen Systemen auftretende Konzentrationsmaximum hinausgehendes zweites Maximum unmittelbar zu Lösebeginn gefunden wird (8.10 oben/Mitte). Dieses Maximum ist nach bisheriger Kenntnis kein Artefakt der Berechnungsprozedur, sondern wird tatsächlich durch den Gradientenweg hervorgerufen.

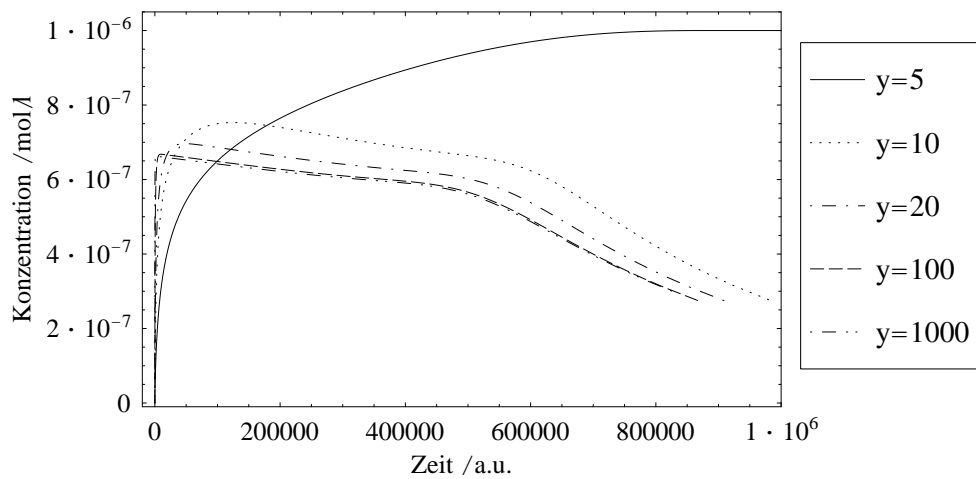
Abbildung 8.10: Modellrechnung zum Einfluss der Übersättigung y auf den Konzentrationszeitverlauf ($0,1 \text{ N/m}$ bzw. $0,6 \text{ N/m}$; $88,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $c_s = 200 \text{ nmol/l}$, $298,15 \text{ K}$)



(a) $0,1 \text{ N/m}$



(b) $0,1 \text{ N/m}$ (Ausschnittvergrößerung von (a))



(c) $0,6 \text{ N/m}$

8.5 Anpassung experimenteller Lösekurven mit dem Modell

Theoretische Konzentrationszeitverläufe können an experimentelle Lösedaten prinzipiell durch Variation der Geschwindigkeitskonstante k (vgl. dazu Seite 144) angepasst werden. Probleme bei Anpassungen im Fall von Titandioxid bzw. Zirkoniumdioxid sind, dass zuverlässige Werte für die Grenzflächenspannungen dieser Stoffe nicht existieren und dass die Güte der Anpassung deutlich dadurch bestimmt wird, bis zu welchem dimensionslosen Radius r_{ende} der Gradientenweg gerechnet wurde bzw. –bedingt durch die hohen Übersättigungen und Grenzflächenspannungen– überhaupt mittels der angewandten Verfahren erfolgreich berechenbar ist. Die denkbare Einführung der Grenzflächenspannung und des Endradius r_{ende} als Fitparameter ist bis jetzt noch nicht etabliert; für jeden neuen Wert der Grenzflächenspannung müsste dafür die (zeitaufwändige und nicht immer erfolgreiche) numerische Prozedur zur Bestimmung des Gradientenweges, gefolgt von der Bestimmung der Konzentrationszeitkurve über numerische Integration und die Durchführung einer nichtlinearen Fitprozedur realisiert werden.

Durch die Tatsache, dass unklar ist, ob zu Beginn des Löseversuchs experimentell überhaupt das sich ausbildende Konzentrationsmaximum erfassbar ist bzw. erfasst wurde und durch die Gestalt der anzupassenden theoretischen Konzentrationszeitprofile (mit sehr starkem Konzentrationsanstieg zu Beginn), sowie die oben geschilderten Probleme und Unsicherheiten bei der Prozedur zur Berechnung der theoretischen Konzentrationszeitverläufe, ist eine zuverlässige quantitative Aussage zur Kinetik des Löseprozesses nicht zu erwarten. Wurde der Versuch einer nichtlinearen Anpassung unternommen, so schlug die Prozedur der Minimierung der Fehlerquadratsumme meist derart fehl, dass nahezu beliebige Werte ähnlicher Güte für die Geschwindigkeitskonstante erhalten werden konnten; die theoretische Kurve kann bei ähnlicher Güte der Anpassung teils über mehr als eine Größenordnung gestaucht bzw. gestreckt werden (Effekt des Maximums zu Lösebeginn). Demnach sollten die folgenden Darstellungen als eher qualitative Gegenüberstellung der theoretischen Kurven mit den Löseexperimenten verstanden werden.

Die theoretischen Lösekurven sind für Anatase verschiedener Primärpartikelgröße (abgeschätzt über den BET-Radius) unter Verwendung der tatsächlichen Übersättigung im Lösesystem (d.h. Berücksichtigung der wirklichen Einwaage im Experiment) bestimmt worden. Einheitlich wurde eine Grenzflächenspannung von $1,3 \text{ N/m}$ und eine Sättigungslöslichkeit von 200 nmol/l (experimentelle Langzeitlöslichkeit bei pH 1,5) für die Rechnungen angenommen. Der Gradientenweg auf den resultierenden $g(r,z)$ -Flächen wurde mit Hilfe von Mathematica bis zu einem relativen Radius r von 500 gerechnet. Bei Versagen der numerischen Gradientenbestimmung nahe der Talsohle der freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ für größere Radien (vgl. nur geringfügige Änderung von $g(r,z)$) ist als Näherung für den Gradientenweg ein Ausdruck für die Talsohle der freien Keimbildungsenthalpie $g(r,z)$ verwendet worden. Diese Näherung ist für große Radien legitim. Abbildung 8.11 auf Seite 157 zeigt die nach dem angewandten Modell resultierenden Konzentrationszeitverläufe (Partikelgröße $G5 < \text{Hombikat UV 100} < \text{DT51D} < \text{G5550C3h}$ (3 Stunden bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandeltes G5)); in Abbildung 8.12 auf Seite 157 sind die (zeitskalierten) theoretischen Kurven den aus Löseexperimenten erhaltenen gegenübergestellt; die Primärpartikelradien r_p können der Abbildung entnommen werden. Für DT51D ist ein erstes Experiment mit unbehandeltem, aus dem Originalgebinde entnommenem Titandioxid und ein Wiederholungsexperiment mit aus dem ersten Löseversuch nach Beendigung abgetrenntem und getrocknetem Feststoff dargestellt.

Für DT51D besteht gute Übereinstimmung zwischen theoretischer Kurve und experimentellem Konzentrationszeitverlauf; für die anderen Oxide wird zumindest qualitativ der

durch das Lösemodell vorhergesagte Einfluss der Teilchengröße gefunden, jedoch sind die für die untersuchten Anatas-Nanopartikel G5 und Hombikat UV 100 gemäß der Rechnung erhaltenen, die Sättigungskonzentration um mehr als 4 Größenordnungen übersteigenden zeitlichen Konzentrationsmaxima im Versuch nicht beobachtbar.

Eine bessere Übereinstimmung wäre zwar durch eine (massive) Erniedrigung der angenommenen Grenzflächenspannung für Anatas im Modell bzw. Änderung der Sättigungskonzentration (und damit der Übersättigung) für Oxide sehr kleiner Primärpartikelgröße erreichbar, was aber angesichts des Vorliegens identischer Phasen, die eine vergleichbare Grenzflächenspannung aufweisen sollten bzw. ähnliche Langzeitlöslichkeiten zeigen, als nicht begründbar erscheint. Auch sei an dieser Stelle daran erinnert, dass das tatsächliche Konzentrationsmaximum wahrscheinlich experimentell nicht erfassbar ist, da der anfängliche Konzentrationsanstieg im Fall von Versuchen mit Titandioxid sehr schnell erfolgt. Mit den für G5 und Hombikat UV 100 nachweisbaren etwa $6 \mu\text{mol/l}$ an gelöstem Titan(IV) kurz nach Versuchsbeginn werden immerhin Lösesysteme vorgefunden, die ausgehend von titanfreier Elektrolytlösung und Titandioxid-Nanopartikeln zu einer an Titan(IV) etwa 30-fach übersättigten flüssigen Phase führen. Das angewandte Modell berücksichtigt als einzige Mechanismen, die zu Änderungen der Oberflächenenthalpie beitragen können, Teilchenwachstum bzw. die Auflösung von Partikeln. Mögliche andere konkurrierende, die Oberflächenenthalpie erniedrigende Vorgänge wie Adsorption an der Nanopartikeloberfläche aus der Lösung werden hingegen nicht berücksichtigt, jedoch sollte bei sehr kleinen Partikeln eine mögliche Adsorption von Bestandteilen der Elektrolytlösung an der Nanopartikeloberfläche gegenüber größeren Partikeln bevorzugt sein, die zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung führen würde. Im Modell nicht berücksichtigte mögliche Einflüsse, wie eine sich während des Löseprozesses infolge Adsorption ändernde Grenzflächenspannung, könnten erklären, weshalb für Anatase unterschiedlicher Partikelgröße lediglich qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten wird.

In Abbildung 8.13 auf Seite 158 sind für Zirkoniumdioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikel mit dem Modell erhaltene Konzentrationszeitverläufe experimentellen Lösekurven gegenübergestellt. Für amorphes Siliziumdioxid wurde eine Grenzflächenspannung von 50 mN/m (Literaturwert) verwendet [7, 88]. Der Einfluss der Übersättigung y auf den Konzentrationszeitverlauf wird im wesentlichen qualitativ bestätigt; im Versuch mit dem niedrigsten Oberflächen-Lösevolumen-Verhältnis ($96,6 \text{ m}^2 / 500 \text{ ml}$) wird der theoretisch erwartete Konzentrationszeitverlauf hingegen nicht gefunden (es tritt experimentell kein Maximum auf). Zirkoniumdioxid sollte von den drei untersuchten Oxiden die höchste Grenzflächenspannung aufweisen; hier sind ähnlich wie bei Titandioxid keine verlässlichen Werte verfügbar. Die Konzentrationszeitkurve wurde mit einer Grenzflächenspannung von $2,4 \text{ N/m}$ berechnet.

8.6 Theoretische Behandlung des Problems „1 Nanopartikel in einem kleinen Lösevolumen“

Da Nanopartikel, wie einleitend bemerkt, bereits in vielfältigen alltäglichen Anwendungen gebraucht, verarbeitet und erzeugt werden, ist die Wechselwirkung lebender exponierter Organismen mit diesen hochdispersen Nanopartikeln von Interesse. Neben der rein empirischen biologisch-medizinischen Untersuchung des Effekts von Nanopartikeln auf Organismen, ist zur Abschätzung der Toxizität auch die –oft vernachlässigte– Löslichkeit von Nanopartikeln von Interesse [6, 88]. Besondere Beachtung sollte dem Verhalten eines einzelnen in eine Zelle eintretenden Nanopartikels gelten. Mit welchen Löseeffekten vom

Abbildung 8.11: theoretische Konzentrationszeitkurven (willkürliche Zeitkoordinate) für Löseexperimente mit Anatasen verschiedener Primärpartikelgröße (experimentelle Übersättigung; (ca. $40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$); $c_s = 200 \text{ nmol/l}$; $1,3 \text{ N/m}$; $310,15 \text{ K}$)

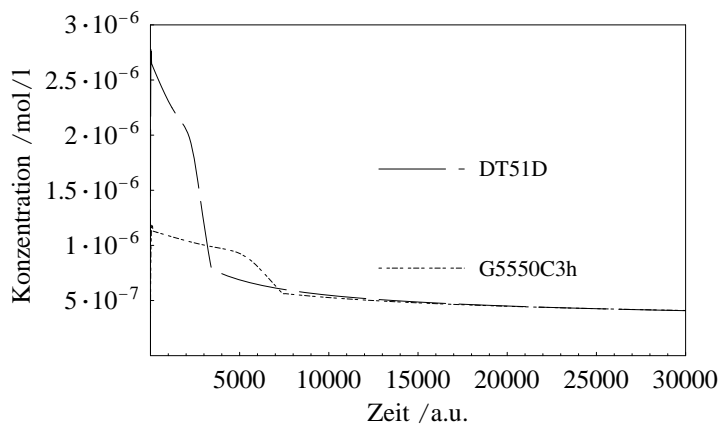
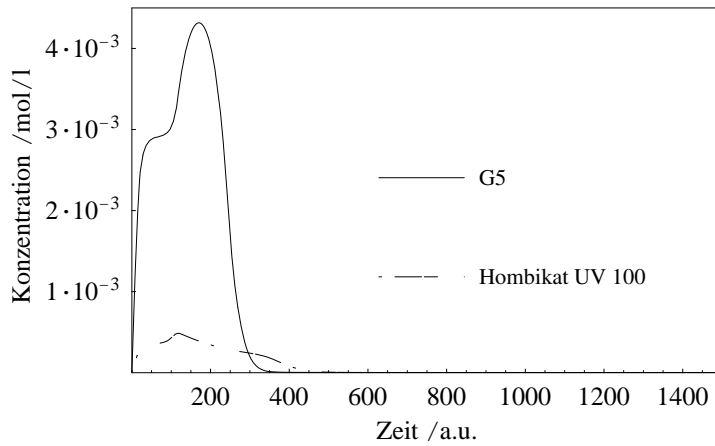


Abbildung 8.12: Gegenüberstellung der theoretischen Konzentrationszeitverläufe (vgl. Abbildung 8.11) mit experimentellen Lösekurven von Anatasen verschiedener Primärpartikelgröße ($40 \text{ m}^2 / 100 \text{ ml}$; $\text{pH } 1,5$; 25°C)

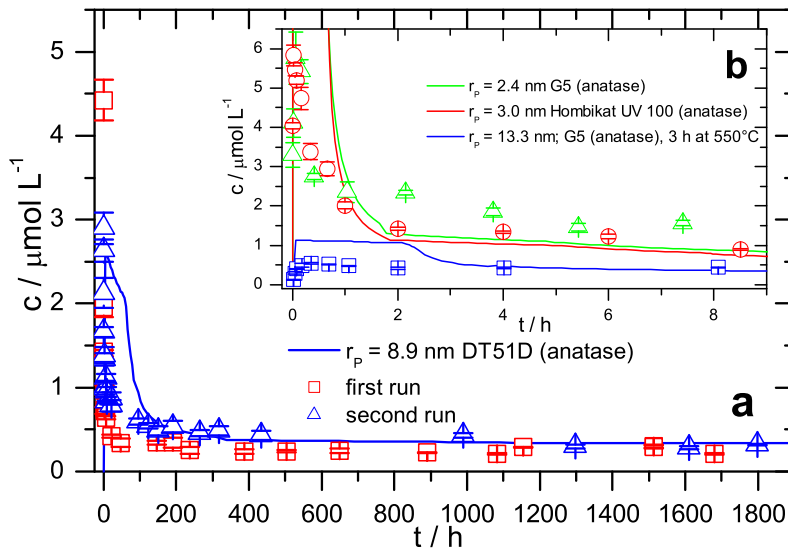
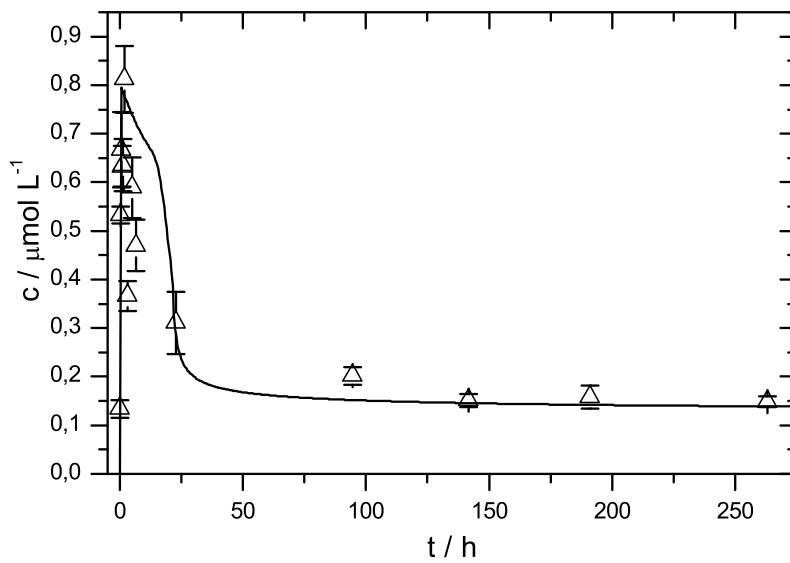
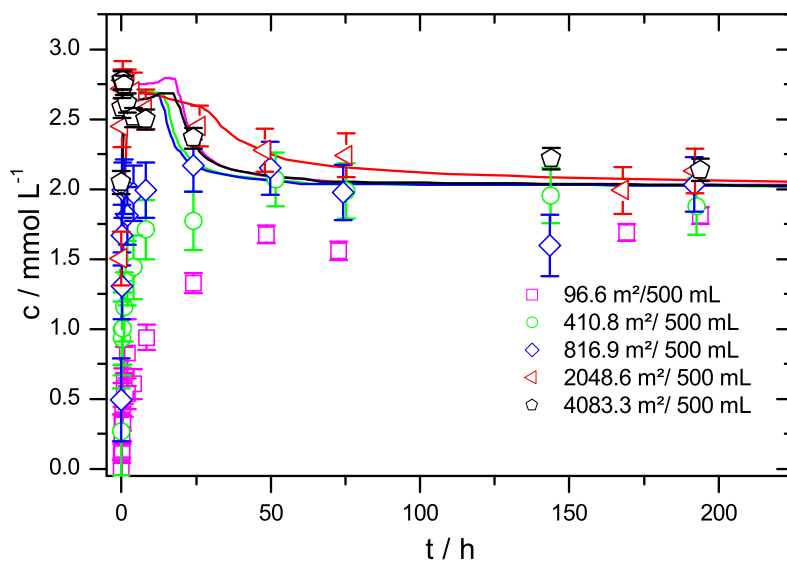


Abbildung 8.13: Gegenüberstellung theoretischer Konzentrationszeitverläufe für Zirkoniumdioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikel (ZrO_2 : $R = 21,3 \text{ nm}$; $c_s = 115 \text{ nmol/l}$; $2,4 \text{ N/m}$; $310,15 \text{ K}$ bzw. SiO_2 : $R = 3,35 \text{ nm}$; $c_s = 1,9 \text{ mmol/l}$; 50 mN/m ; $310,15 \text{ K}$) und den zugehörigen Lösekurven aus dem Experiment



(a) monoklines Zirkoniumdioxid ZrO_2 Alfa (Alfa Aesar); $\text{pH} = 1,0$; 25°C ; $0,1 \text{ M NaCl}$



(b) HDKT40 (Wacker Chemie); TRIS-Puffer $\text{pH} 7,6$; $0,11 \text{ M NaCl}$; 25°C

chemisch-thermodynamischen Standpunkt aus zu rechnen ist, wird im Folgenden für ein isoliertes 2-Komponenten-Lösesystem gezeigt.

Betrachtet werden soll ein System bestehend aus einem kleinen Lösevolumen Wasser (vgl. Flüssigkeitstropfen, Stoff 2) und einem sphärischen Nanopartikel (Stoff 1, Oxid der allgemeinen Summenformel AO_2 (A z.B. Si, Ti)). Der Lösevorgang des oxidischen Nanopartikels unter Berücksichtigung der Hydrolyse wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Der Nanopartikel des Stoffs 1 besteht aus $N^0(1)$ Monomermolekülen. Zu Beginn des Lösevorgangs befinden sich $N^0 = N^0(2) + 2 \cdot N^0(1)$ Wassermoleküle im System. Wird der Partikel des Stoffs 1 komplett gelöst, verbleiben $N^0(2)$ Wassermoleküle im System. Erfolgt teilweise Auflösung des Nanopartikels des Stoffs 1, so gehen $N_L^1(1)$ Monomereinheiten in Lösung; es verbleiben dann im Partikel $N_S^1(1)$ Moleküle Monomereinheiten:

$$N^0(1) = N_S^1(1) + N_L^1(1) \quad (8.18)$$

Die Anzahl der dann vorliegenden Wassermoleküle $N^1(2)$ ist gegeben durch Gleichung 8.19.

$$N^1(2) = N^0(2) + 2 \cdot \{N^0(1) - N_L^1(1)\} \quad (8.19)$$

Der hochgestellte Index 0 wird verwendet, wenn der Partikel komplett gelöst ist; der hochgestellte Index 1, wenn ein Partikel anwesend ist. Als Referenzzustand wird die an A gegenüber AO_2 übersättigte Lösung gewählt (d.h. komplett gelöster Nanopartikel); dort gilt $N_L^1(1) = N^0(1)$ und $N^1(2) = N^0(2)$. Der Zustand des Systems wird auf diesen Referenzzustand bezogen. Die Änderung der freien Enthalpie $\Delta_S g$ (zwischen den beiden Zuständen) ist dann durch Gleichung 8.20 gegeben.

$$\Delta_S g = g(N_S^1(1), N_L^1(1), N^1(2)) - g(N^0(1), N^0(2)) \quad (8.20)$$

Ausgehend von Gleichung 8.7 unter Berücksichtigung der Hydrolyse gemäß obiger Reaktionsgleichung 8.17 erhält man Gleichung 8.21 [138] für Systeme Nanopartikel – gelöster Stoff – Wasser. Als Standardzustand wurde die an Stoff 1 gesättigte Lösung gewählt. Die dimensionslosen Größen r und z sind wie unter Gleichung 8.21 angegeben definiert.

$$g(r, z) = (1 - z \cdot r^3) \cdot \ln \left[\frac{1}{x} \cdot (1 - z \cdot r^3) \right] - (1 + a' + z \cdot r^3) \cdot \ln (1 + a' + z \cdot r^3) \quad (8.21) \\ + (a' + 2 \cdot z \cdot r^3) \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - x} \cdot (a' + 2 \cdot z \cdot r^3) \right) + h \cdot z \cdot r^2 - a' \cdot \ln (b) - \ln (c)$$

mit x : Sättigungsmolenbruch des Stoffs 1, $r = \frac{R}{R_0}$ (R : Radius des sphärischen Nanopartikels, R_0 : hypothetischer Radius einer Formeleinheit AO_2), $z = \frac{Z}{N^0(1)}$, $h = \frac{4\pi\sigma}{k_B T} \cdot R_0^2$ (σ : Grenzflächenspannung, k_B : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur), $a' = \frac{N^0(2)}{N^0(1)}$, $b = \frac{N^0(2)}{(N^0(2) + N^0(1)) \cdot (1 - x)}$, $c = \frac{N^0(2)}{(N^0(2) + N^0(1)) \cdot x}$.

Die partielle Ableitung $\left(\frac{dg(r, z)}{dr} \right)_z$ von Gleichung 8.21 ist in Gleichung 8.22 genannt. Die Radien r^* sind Extremwerte von r .

$$\left(\frac{dg(r, z)}{dr} \right)_z = 0 = \frac{2h}{3r^*} + \ln \left\{ \frac{x \cdot (a' + 2z(r^*)^3)^2}{(1 - x)^2 \cdot (1 - z(r^*)^3) \cdot (1 + a' + z(r^*)^3)} \right\} \quad (8.22)$$

Wesentlicher Unterschied beim Übergang von den bisher betrachteten Lösesystemen mehrere (viele) Nanopartikel - Lösungsmittel zu einem System 1 Nanopartikel - Lösungsmittel ist die Tatsache, dass –da nur ein Partikel im System vorhanden– keine Erniedrigung der Keimbildungsenthalpie durch Teilchenwachstum unter Erniedrigung der Partikelzahl im Sinn der Ostwald-Reifung möglich ist. Demnach ist der thermodynamisch einzig stabile Zustand der ebenen Oberfläche unter Sättigungsbedingungen grundsätzlich in einem isolierten System 1 Nanopartikel im kleinen Lösevolumen nicht realisierbar.

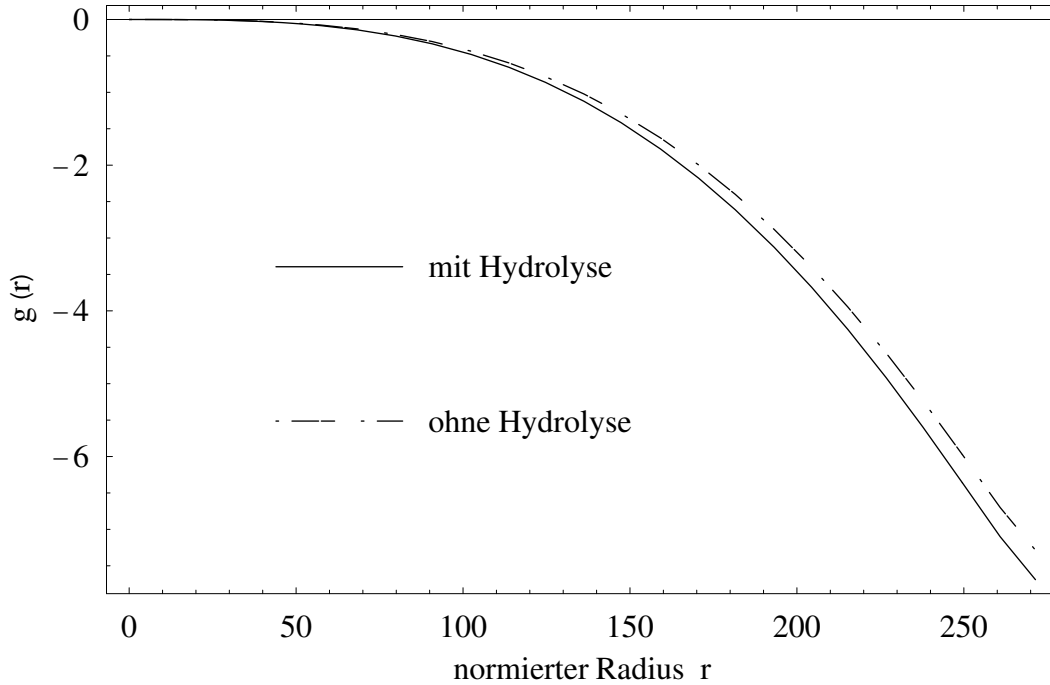
Vergleicht man obenstehende Gleichung 8.21 der freien Keimbildungsenthalpie unter Berücksichtigung der Wasserbildung während der Keimbildung oxidischer Partikel bzw. des Wasserverbrauchs durch die Hydrolyse oxidischer Nanoteilchen mit der Gleichung für die freie Keimbildungsenthalpie ohne Berücksichtigung der Hydrolysereaktion (Gleichung 8.11), so ist festzustellen, dass sich die beiden Potentialfunktionen für Systeme Nanopartikel geringer Sättigungslöslichkeit – Wasser bzw. Lösesysteme Nanopartikel hoher Sättigungslöslichkeit – Wasser bei geringer Übersättigung so gut wie nicht unterscheiden. Dies ist auch zu erwarten, da die den chemischen Potentialen zugrundeliegenden Ausdrücke für die Stoffmengen bzw. Teilchenzahlen unter Berücksichtigung der Hydrolyse gegenüber denen unter Vernachlässigung der Hydrolyse kaum verschieden sind. Geht man zu Systemen Nanopartikel hoher Sättigungslöslichkeit – Wasser bei hoher Übersättigung –entsprechend einer hohen Anzahl von Formeleinheiten des Feststoffs relativ zur Anzahl der Formeleinheiten Wasser im System– über, wird der Unterschied der beiden Potentialfunktionen deutlicher. Das geschilderte Verhalten ist in Abbildung 8.14 für 1 Siliziumdioxidnanopartikel in einem kleinen Wasservolumen verdeutlicht.

Im Fall der Behandlung des Problems eines Nanopartikels in einem kleinen Lösevolumen ist die Partikelzahl konstant ($Z=1$). Wir definieren aus Gründen der Vereinfachung $N^0(1) \equiv N_S$ und $N^0(2) \equiv N_W$; dann ist $z = \frac{1}{N_S}$.

Im Folgenden sei zunächst der Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Funktion $g(r)$ (Gleichung 8.21) und die resultierenden Konzentrationszeitkurven in einem Lösesystem 1 Nanopartikel - Lösungsmittel veranschaulicht (Abbildung 8.15). Da wie erläutert der thermodynamisch stabile Zustand Bulkphase unter Sättigungsbedingungen in den interessierenden Systemen nicht erreicht werden kann, wurde angenommen, dass das Lösesystem ausgehend vom Anfangsradius $r = 5,848$ (entsprechend einem Partikelradius von etwa 1,75 nm) sich zu einem solchen Radius hin entwickelt, der ein lokales Minimum von $g(r)$ repräsentiert (Minima dargestellt als rote Punkte in Abbildung 8.15a). Dieses Vorgehen ist völlig analog zur zuvor angenommenen Entwicklung von Lösesystemen ohne Beschränkung der Nanopartikelzahl entlang des negativen Gradienten $g(r,z)$. Ebenso wurde ein Zeitgesetz (siehe auf Seite 144) zur Beschreibung angewandt, das eine zeitliche differentielle Änderung der Konzentration an gelöster partikelbildender Substanz vom Betrag des negativen absoluten Gradienten der Potentialfunktion annimmt. Hier ist der Gradient nur von r abhängig, also gleich der Ableitung $\frac{dg(r)}{dr}$.

Der generelle Verlauf der freien Keimbildungsenthalpie $g(r)$ für 1 Nanopartikel in einem kleinen Lösevolumen ist charakterisiert durch ein Maximum von $g(r)$ (grün symbolisiert in Abbildung 8.15a), dass dem in Abbildung 8.1 auf Seite 139 dargestellten kritischen Keimbildungsradius entspricht und somit einen labilen Zustand von $g(r)$ repräsentiert. Bemerkenswert ist das Auftreten des lokalen Minimums in den Modellrechnungen für Grenzflächenspannungen von 50 mN/m bis 200 mN/m; es ist nicht der Anfangszustand ein Nanopartikel – reines Lösungsmittel thermodynamisch am stabilsten, vielmehr weisen immer Systeme mit einem gegenüber dem Anfangsradius kleineren Partikelradius einen geringeren Wert der freien Keimbildungsenthalpie auf. Es kommt demnach zu Löseprozessen. Die nach dieser theoretischen Betrachtung folgenden Konzentrationen an gelöster partikelbildender Substanz überschreiten die Sättigungslöslichkeit der Bulkphase beträchtlich;

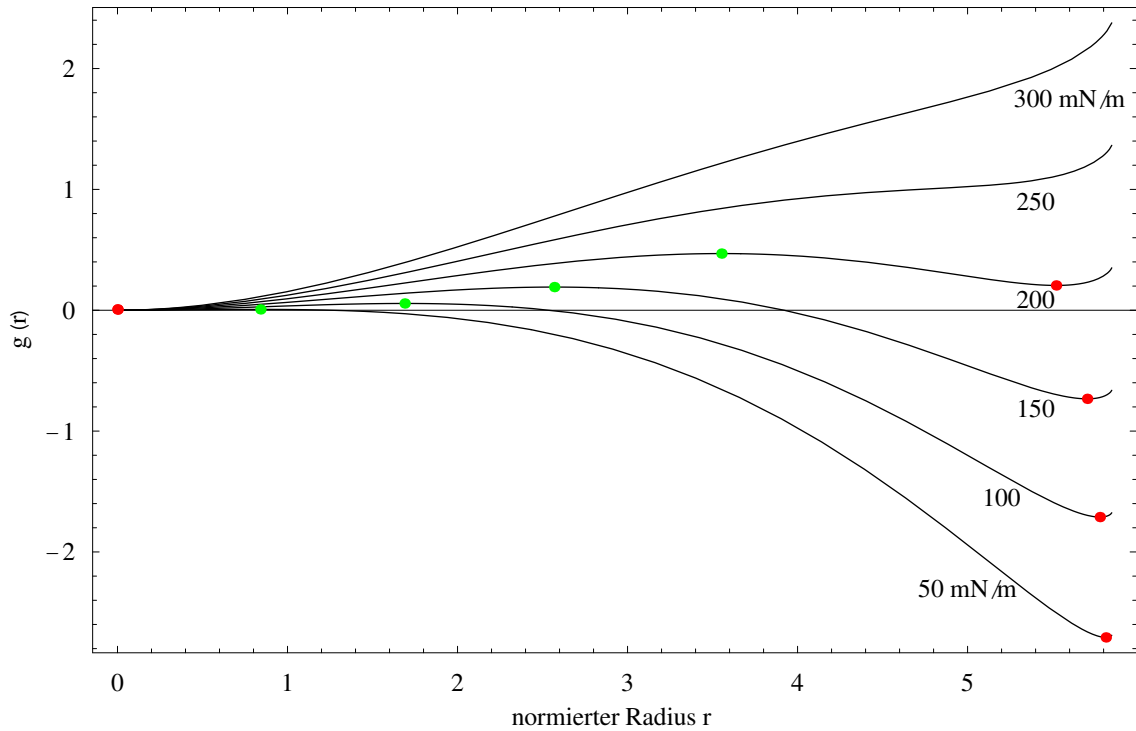
Abbildung 8.14: Vergleich des Einflusses der Berücksichtigung der Hydrolysereaktion auf die dimensionslose freie Keimbildungsenthalpie $g(r)$ für ein System 1 Nanopartikel (rel. Anfangsradius 5,848) in einem kleinen Lösevolumen ($N^0(2)=8 \cdot 10^7$, $N^0(1)=2 \cdot 10^7$ (entsprechend einer Übersättigung y von 4594,86), $T=310,15$ K, Stoffparameter von SiO_2 : Sättigungskonzentration 2 mmol/l; Dichte 2,2 g/cm³)



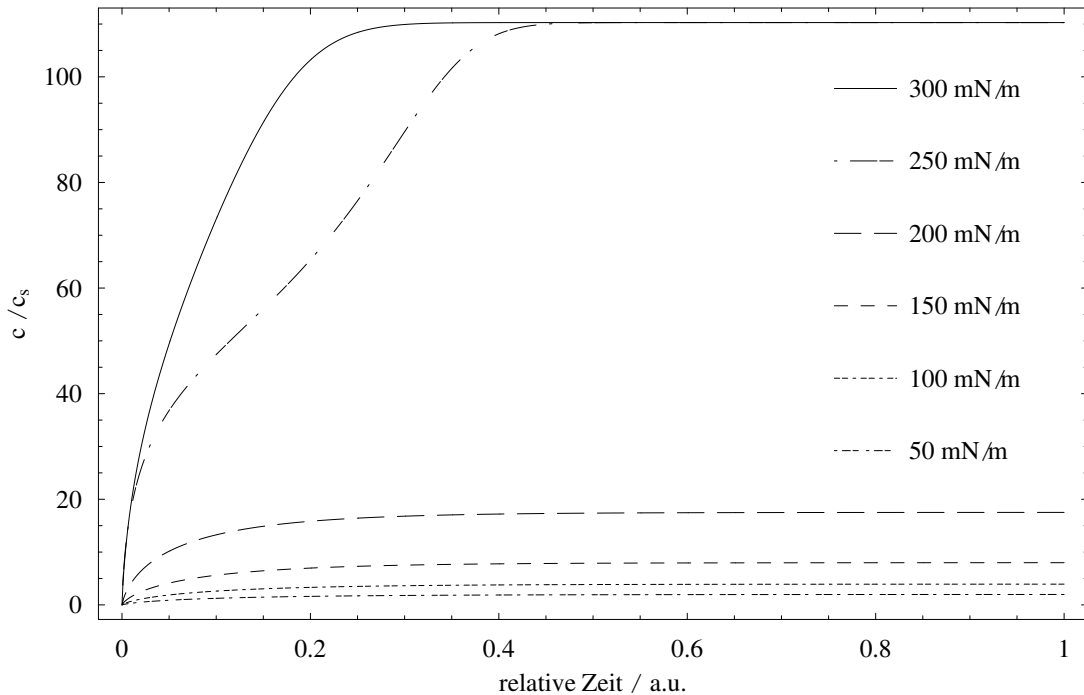
es werden Vielfache der Sättigungslöslichkeit c_s im Endzustand des lokalen Minimums von $g(r)$ gefunden (siehe Tabelle 8.2 auf Seite 163). Weiterhin kann anhand dieser Modellrechnung gezeigt werden, dass im System der Ausgangszustand 1 ungelöster Nanopartikel - Lösungsmittel bei höheren Grenzflächenspannungen instabil gegenüber dem Referenzzustand der übersättigten Lösung sein kann (vgl. Systeme mit Grenzflächenspannungen größer gleich 200 mN/m). Die beiden Systeme 1 Nanopartikel - Lösungsmittel mit der höchsten gewählten Grenzflächenspannung (250 mN/m bzw. 300 mN/m) sind instabil; der beim Anfangsradius herrschende Werte von $g(r)$ ist der höchste erreichbare Wert für $g(r)$ im jeweiligen System. $g(r)$ nimmt kontinuierlich mit abnehmendem relativen Radius ab. In derartigen Systemen sind Partikel jeglicher möglichen Größe instabil; es kommt somit zur vollständigen Auflösung des einen Nanopartikels.

Der Einfluss der Partikelgröße (Stoffparameter von Anatas) in einem System 1 Nanopartikel - Lösungsmittel bei konstanter Anfangsteilchenzahl des Wassers N_W und einer Grenzflächenspannung von 200 mN/m ist in Abbildung 8.16 dargestellt. Die Nanopartikelgröße wurde unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen durch Veränderung der Anzahl der im anfänglichen Partikel enthaltenen Monomereinheiten N_S im Bereich $N_S=150 \dots 400$ variiert. Ähnlich zum Verhalten bei sich erhöhender Grenzflächenspannung werden Anfangszustände 1 Nanopartikel - reines Lösungsmittel mit sich verkleinernder Partikelgröße gegenüber dem Referenzzustand der übersättigten Lösung zunehmend thermodynamisch instabil. Mit sich verkleinernder Partikelgröße strebt das Lösesystem zu stabilen Zuständen, die durch bei immer kleineren relativen Radien liegende lokale Minima gekennzeichnet sind. Die blaue Kurve in Abbildung 8.16 repräsentiert die Extremalwerte der Funktion $g(r)$ für Systeme unterschiedlicher Partikelgröße (Forderung $\frac{dg}{dr} = 0$; vgl. Lösung der Gleichung 8.22). Während bei Systemen, deren Partikel aus Monomereinheiten

Abbildung 8.15: Freie Keimbildungsenthalpie $g(r)$ und resultierende Konzentrationszeitkurven für 1 Nanopartikel (rel. Anfangsradius 5,848) in einem kleinen Lösevolumen ($N_W = 5 \cdot 10^8$, $N_S = 200$ (entsprechend einer Übersättigung y von 110,27), $T = 310,15$ K, Stoffparameter von Anatas: Sättigungskonzentration 200 nmol/l; Dichte 3,9 g/cm³) ; lokale Minima (rot) und Maxima (grün) der Potentialfunktion $g(r)$



(a) Variation der Grenzflächenspannung der partikelbildenden Substanz



(b) zugehörige Konzentrationszeitverläufe (willkürliche Zeitkoordinate) unter Annahme der Entwicklung des Lösesystems ausgehend vom Anfangsradius zum lokalen Minimum von $g(r)$

Tabelle 8.2: Konzentrationen an gelöster partikelbildender Substanz im Endzustand des lokalen Minimums von $g(r)$ (in Vielfachen der Sättigungskonzentration c_s) in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung der partikelbildenden Substanz (Rechenparameter siehe Abbildung 8.15 auf der vorherigen Seite)

Grenzflächenspannung / mN/m	c/c_s
50	1,973
100	3,926
150	7,992
200	17,514
250	110,276
300	110,276

$N_S=400 \dots 160$ bestehen, sowohl ein lokales Maximum und lokales Minimum (rote Punkte) von $g(r)$ existieren, sind für Systeme mit N_S kleiner 151 keine lokalen Minima von $g(r)$ mehr existent. Derartige Lösesysteme streben gegen $r=1$; als Endzustand wird die übersättigte Lösung erhalten. Mit sich verkleinerndem N_S nähern sich die Radien, die lokales Minimum und lokales Maximum repräsentieren, aneinander an, bis sie im diskutierten Beispiel in einem System mit $N_S=151$ zusammenfallen. In einem derartigen System kann der Partikel noch existieren, d.h. es kommt erst für $N_S < 151$ zur vollständigen Auflösung.

Die zu den Gradientenwegen korrespondierenden kinetischen Kurven sind in Abbildung 8.16 unten dargestellt. Wiederum wurde angenommen, dass sich das System bis zum lokalen Minimum von $g(r)$ bzw. soweit kein lokales Minimum vorhanden ist gegen $r=1$ entwickelt. Es werden erneut durch die Rechnung Konzentrationen an gelöster partikelbildender Substanz vorhergesagt, die die Sättigungslöslichkeit der zugehörigen Bulkphasen beträchtlich überschreiten.

Ausgehend von Gleichung 8.22 kann man beispielsweise auch den Einfluss der Sättigungskonzentration des Stoffs 1 auf das Verhalten eines aus N_S Monomeren gebildeten Nanopartikels in einem kleinen Lösevolumen untersuchen. Abbildung 8.17 auf Seite 165 veranschaulicht Lösungen von Gleichung 8.22 für Partikel (Stoffparameter Anatas; $N_S = 200$, $N_W = 5 \cdot 10^8$, $T = 310,15$ K) unterschiedlicher Grenzflächenspannung fest-flüssig in Abhängigkeit der Sättigungslöslichkeit des Stoffs 1. Die Grenzflächenspannung wurde im Bereich 150...300 mN/m variiert. Betrachten wir zum Beispiel je ein System 1 Nanopartikel – Lösungsmittel mit einer Bulk-Sättigungslöslichkeit von 250 nmol/l (vgl. Gerade A in Abbildung 8.17), aber unterschiedlicher Grenzflächenspannung fest-flüssig von 150 mN/m bzw. 200 mN/m. Der Partikel mit der höheren Grenzflächenspannung wird zu einem gegenüber der Bulk-Sättigungslöslichkeit stärker übersättigten Endzustand führen, als der Nanopartikel mit der geringeren Grenzflächenspannung (vgl. kleineres r^* (rote Punkte auf der Geraden A) im Minimum von $g(r)$). Weist der Bulk-Stoff 1 eine Sättigungslöslichkeit größer 367,5 nmol/l und eine Grenzflächenspannung von 200 mN/m auf, kommt es zur vollständigen Auflösung des einen Nanopartikels (vgl. genau ein Schnittpunkt der Geraden B ($c_s = 367,5$ nmol/l) mit der zu 200 mN/m korrespondierenden Kurve bzw. keine Schnittpunkte für $c_s > 367,5$ nmol/l). Besitzt der Stoff 1 hingegen eine geringe Grenzflächenspannung, wird die vollständige Auflösung des einen Nanopartikels nur im Fall einer hohen Bulk-Sättigungslöslichkeit auftreten.

Als Ergebnis der Behandlung des Problems „1 Nanopartikel im kleinen Lösevolumen“ lässt sich festhalten, dass die in Vielpartikelsystemen experimentell beobachteten und qualitativ erklärten Einflüsse von Partikelgröße, Grenzflächenspannung und Sättigungslöslichkeit auf die Konzentrationszeitkurven bzw. die beobachtbaren Maximalkonzentrationen übertragbar sind und prinzipiell wiedergefunden werden. Durch den speziellen Umstand,

Abbildung 8.16: Einfluss der Partikelgröße auf die freie Keimbildungsenthalpie $g(r)$ und die resultierenden Konzentrationszeitkurven für 1 Nanopartikel in einem kleinen Lösevolumen ($N_W = 5 \cdot 10^8$, 200 mN/m , $T = 310,15 \text{ K}$, Stoffparameter von Anatas: Sättigungskonzentration 200 nmol/l ; Dichte $3,9 \text{ g/cm}^3$) ; Extremalwerte von $g(r)$ (blaue Kurve); lokale Minima (rot)

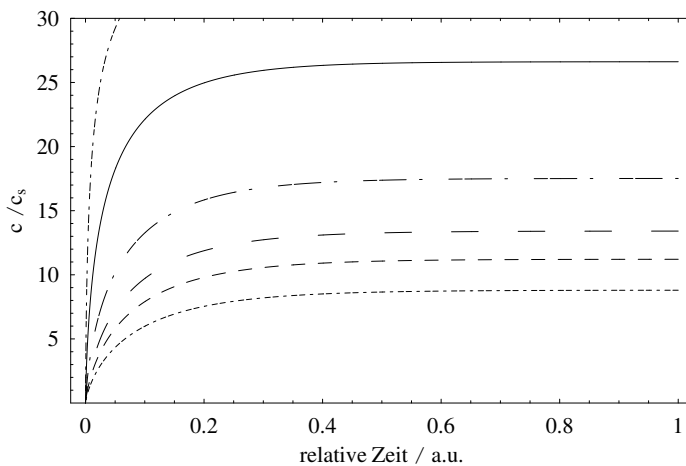
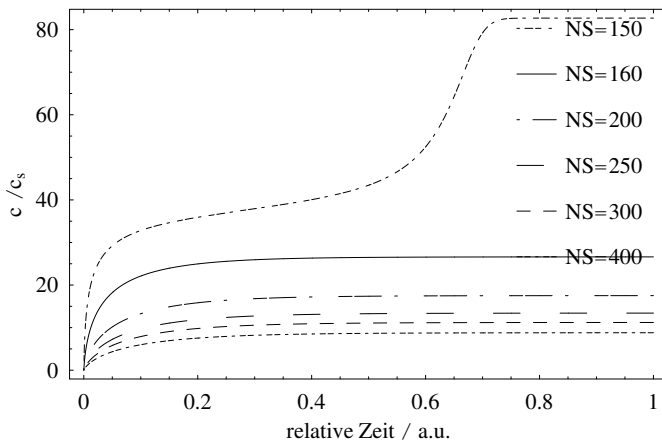
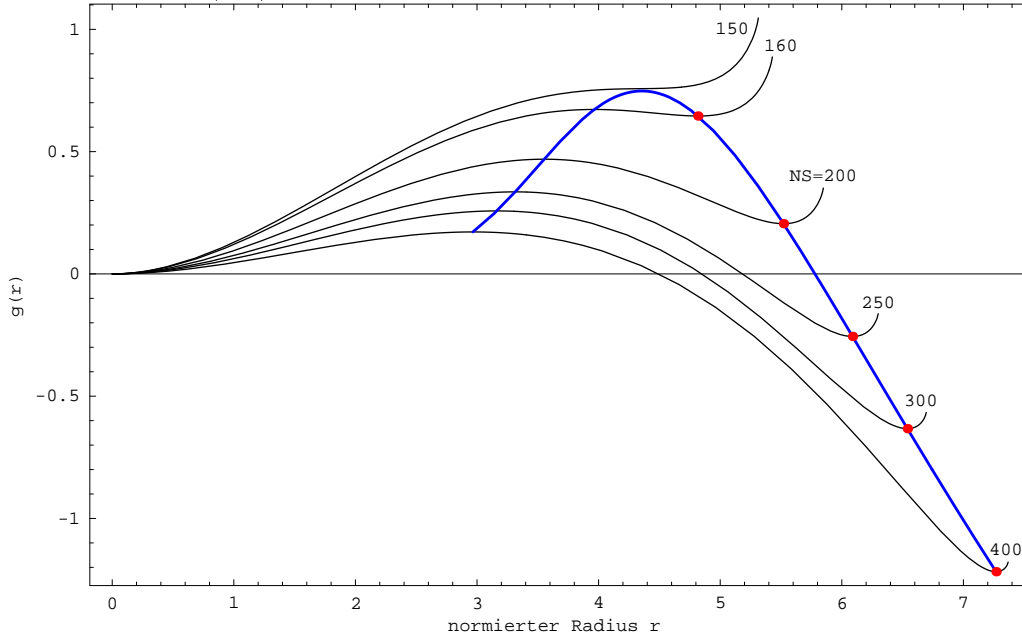
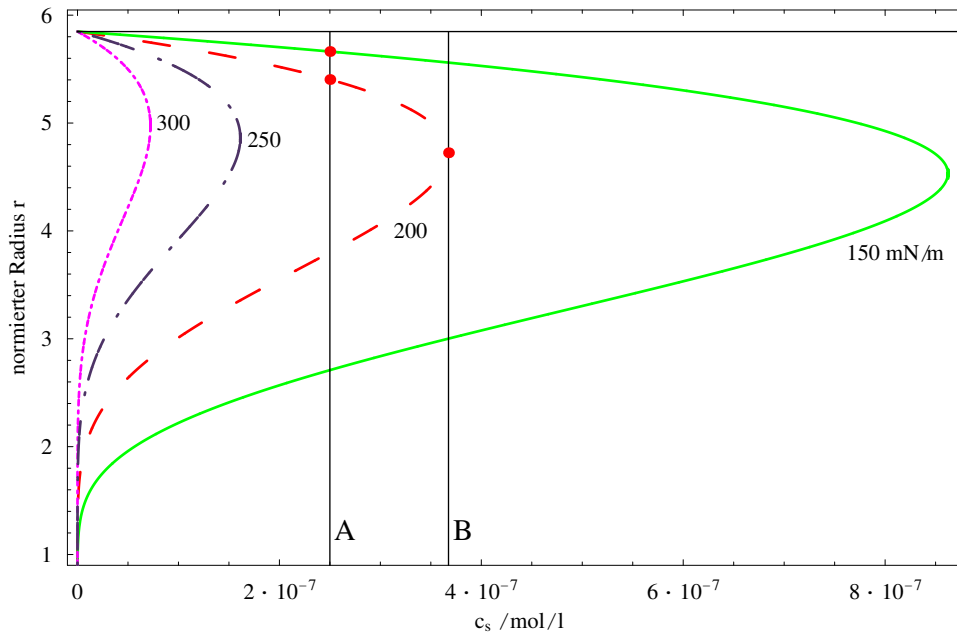


Abbildung 8.17: Lösungen von Gleichung 8.22 für Systeme 1 Nanopartikel–Lösungsmittel ($N_S = 200$ ($R = 1,75$ nm), $N_W = 5 \cdot 10^8$, Stoffparameter Anatas; $T = 310,15$ K) gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Sättigungslöslichkeit und Grenzflächenspannung der festen Phase



dass es in einem System 1 Nanopartikel – Lösevolumen nicht zur Ostwald-Reifung kommen kann, wird der Einfluss einer hohen Grenzflächenspannung bzw. einer geringen Primärpartikelgröße noch offensichtlicher: es werden sich im Lösesystem stabile Endzustände einstellen, die im Vergleich zur Bulk-Sättigungslöslichkeit deutlich übersättigt sind bzw. es wird wie oben diskutiert zur vollständigen Auflösung des Partikels kommen. Zu einer vollständigen Auflösung des Partikels unter Bildung der gegenüber der Bulk-Sättigungslöslichkeit übersättigten Lösung wird es insbesondere dann kommen, wenn ein sehr kleiner Nanopartikel oder ein Partikel hoher Grenzflächenspannung vorliegt, bzw. wenn die zugehörige Bulk-Phase des Nanopartikels eine hohe Sättigungslöslichkeit aufweist.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist das Löseverhalten von Titandioxid-, Zirkoniumdioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln in wässrigen Systemen bei moderater Temperatur untersucht worden; die ungewöhnlichen, durch ein zeitliches, die Sättigungslöslichkeit deutlich übersteigendes Konzentrationsmaximum (kinetischer Size-Effekt) unmittelbar zu Beginn des Löseprozesses charakterisierten Lösekurven (Konzentrations-Zeit-Kurven) sind mit einem allgemeinen phänomenologischen Löse- und Keimbildungsmodell [7] beschreibbar. Der Theorie folgend, wird der bei Titandioxid-, Zirkoniumdioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln [74] (und diese Arbeit) bzw. Aluminiumoxid-Nanopartikeln [132] beobachtete kinetische Size-Effekt für Lösevorgänge jeglicher Art an Nanopartikeln unter bestimmten Bedingungen erwartet.

Zunächst wurden die für die Löslichkeitsuntersuchungen vorgesehenen Titandioxid-Nanopartikel unterschiedlicher Größe mittels verschiedener Methoden wie Röntgenbeugung, Raman-, IR-, UV-Vis-Spektroskopie (Remission), Stickstoffsorption und Oberflächenladungsdichtebestimmungen charakterisiert. Der bekannte Einfluss der Partikelgröße auf die erhaltenen Diffraktogramme (XRD), sowie Spektren (Raman, UV-Vis) hinsichtlich der Halbwertsbreite von XRD-Reflexen, Raman-Banden bzw. der Bandlückenenergie (UV-Vis) wurde beobachtet. Mittlere Kristallitgrößen und ein mittlerer Partikeldurchmesser wurden aus XRD-Daten bzw. der spezifischen BET-Oberfläche bestimmt; die Phasenzusammensetzung und -identität der zu untersuchenden Stoffe wurden mittels XRD, Raman- und IR-Spektroskopie bestätigt. Der Einfluss einer thermischen Behandlung auf Phasenzusammensetzung, Kristallitgröße und spezifische Oberfläche disperser Titandioxide und Zirkoniumoxide wurde diskutiert.

Angesichts der geringen wässrigen Löslichkeiten von Titandioxid und Zirkoniumdioxid mussten zunächst praktikable Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Titan(IV) und Zirkonium(IV) in wässriger Lösung etabliert werden. Zwei in der Literatur beschriebene voltammetrische Verfahren mit adsorptiver Analytanreicherung (AdSV) zur Bestimmung von ionogen gelöstem Titan(IV) bzw. Zirkonium(IV) wurden auf das vorliegende analytische Problem angepasst, wobei eine einheitliche Probenahme-prozedur zur möglichst vollständigen Abtrennung dispergierter Nanopartikel und Lagerung der Probelösungen bis zur Analyse entwickelt wurde. Als problematisch wurde dabei die Stabilität/erfolgreiche quantitative Bestimmung von Titan in stark alkalischen Probelösungen erkannt. Weiterhin wurde der Einfluss von in titan(IV)haltigen Probelösungen bekannter Konzentration dispergierten Titandioxid-Nanopartikeln auf die resultierenden Voltammogramme bzw. das Analyseergebnis geprüft. Bei Anwesenheit von TiO_2 -Nanopartikeln in einer Massenkonzentration von $87 \mu\text{g/l}$ während der AdSV-Analyse wurde lediglich ein Anstieg des Grundstroms hin zu negativeren Potentialen gegenüber Messungen ohne Partikel beobachtet. Ein durch die Nanopartikel hervorgerufenen Signal bei etwa 980

mV (gegen Ag/AgCl) trat auf. Bei Erhöhung der Nanopartikelmassenkonzentration in der Messzelle auf 513 $\mu\text{g/l}$ war die Basislinie zunehmend schlechter reproduzierbar, wobei jedoch das Analysenergebnis gegenüber einer Bestimmung in Abwesenheit von Partikeln im Rahmen des Analysenfehlers als identisch zu bewerten war. Darüber hinaus ist für die Titanbestimmung im Kaliumchlorat-Mandelsäuresystem der Einfluss voltammetrischer Parameter, sowie der Grundelektrolytzusammensetzung und der Temperatur ausgiebig untersucht worden; optimierte Messbedingungen wurden erhalten. Für beide AdSV-Methoden zur Titan- bzw. Zirkoniumbestimmung wurden theoretische Nachweisgrenzen aus Kalibrierdaten bestimmt. Die Robustheit der Analysenwerte wurde somit im sauren und neutralen pH-Bereich bestätigt, auch durch die unabhängige Analysenmethode ICP-MS. Die etablierten AdSV-Analysenmethoden sind somit –nach entsprechender Probenvorbereitung– geeignet für die quantitative Bestimmung geringster Titan- bzw. Zirkoniummengen im Bereich einiger Nanomol pro Liter in Lösesystemen von in Elektrolytlösung dispergierten Nanopartikeln.

Langzeitlöslichkeiten verschiedener industrieller Titandioxid-Nanopartikel sind in Abhängigkeit vom pH-Wert in NaCl-Systemen mittels AdSV und der unabhängigen Analysenmethode ICP-MS bestimmt worden. Beide Methoden liefern im sauren pH-Bereich bis etwa pH 2 vergleichbare Resultate; hingegen waren die ICP-MS-Ergebnisse für höhere Löse-pH-Werte (nach Literatur Gleichgewichtslöslichkeiten kleiner 10^{-8} mol/l) schlecht reproduzierbar und gegenüber den AdSV-Resultaten deutlich erhöht, was durch den möglichen Beitrag zur Gesamttitankonzentration mittels ICP-MS detektierbarer, in den Probelösungen etwaig vorhandener TiO_2 -Nanopartikel herrühren könnte. Sowohl AdSV als auch ICP-MS waren zur Bestimmung geringer Konzentrationen von gelöstem Titan(IV) in alkalischem Milieu nicht immer zufriedenstellend einsetzbar. Problematisch bei der AdSV-Methode ist die nötige pH-Wert-Erniedrigung vor der Messung; der Nullladungspunkt von Titandioxid muss durchschritten werden, wobei –auch in Gegenwart der komplexierenden Mandelsäure– nicht ausgeschlossen werden kann, dass eventuell polarographisch inaktive oligomere Titanhydroxoverbindungen entstehen. ICP-MS war für alkalische Lösungen zur Bestimmung geringer Titankonzentrationen nicht erfolgreich durchführbar, da erhebliche Titan-Blindwerte bei der Messung alkalischer Lösungen auftraten.

Eine erhöhte Langzeitlöslichkeit kleinerer Titandioxid-Nanopartikel gegenüber größeren Nanopartikeln konnte im sauren pH-Bereich mittels AdSV nachgewiesen werden. Die als angenäherte thermodynamische Gleichgewichtslöslichkeiten aufgefassten, mit AdSV erhaltenen Langzeitlöslichkeiten der Titandioxid-Nanopartikel in Abhängigkeit vom Lösungs-pH-Wert sind mit einem einfachen Modell mehrerer gekoppelter chemischer Lösegleichgewichte, das als Titanspezies ausschließlich monomere Titanhydroxokomplexe annimmt, interpretiert worden. Es sind daraus Stufenbildungskonstanten von Titanhydroxokomplexen bzw. kumulative Hydrolysekonstanten von Titandioxid unter Berücksichtigung der Titanspezies $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ abgeleitet worden. Das Löslichkeitsprodukt von Titandioxid $K_L = [\text{Ti}(\text{OH})_4]$ wurde zu $\log(K_L) = -9,05$ (Mittelwert; Konfidenzintervall (95 %): $-9,41 \dots -8,63$) bestimmt. Die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Gleichgewichtslöslichkeiten und erhaltenen Gleichgewichtskonstanten liegen in guter Übereinstimmung mit den wenigen verfügbaren Angaben in der Literatur; es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Untersuchung die Hydrolysekonstanten einzig aus Bestimmungen der Gleichgewichtslöslichkeit abgeleitet worden sind und im Gegensatz zu vergleichbaren Studien von Knauss et al. [99] und Ziemniak et al. [97] unter moderaten Lösebedingungen gearbeitet, sowie statt ICP-Methoden eine elektrochemische Analysenmethode zur quantitativen Titanbestimmung angewandt worden ist.

Die in der Literatur genannten Gleichgewichtslöslichkeiten von Zirkoniumdioxid und die generellen pH-Abhängigkeiten konnten durch Langzeitlöslichkeitsuntersuchungen an verschiedenen industriellen Zirkoniumdioxiden im pH-Bereich 1.0 . . . 3.2 bestätigt werden.

Über die pure Bestimmung von Gleichgewichtslöslichkeiten hinausgehend bestand die zentrale Aufgabenstellung dieser Arbeit in der Messung der zeitlichen Entwicklung der ionogen in Lösung vorliegenden Konzentration des dem jeweiligen untersuchten Oxids zugrundeliegenden Metallkations während des Löseprozesses an TiO_2 -, ZrO_2 - und SiO_2 -Nanopartikeln. Im Fall der Löseversuche mit Titandioxid- bzw. Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln lagen wegen der geringen Gleichgewichtslöslichkeiten dieser Stoffe Lösesysteme starker Anfangsübersättigung y vor. In derartigen Systemen wurde ein neues, zuvor noch nicht beschriebenes, außergewöhnliches Löseverhalten (kinetischer Size-Effekt) beobachtet [74], das ausgiebig untersucht worden ist: unmittelbar nach Inkontakttreten der TiO_2 -Nanopartikel mit der flüssigen Phase treten in der Lösung Konzentrationen an gelöstem Titan(IV) auf, die die Sättigungskonzentration der Titandioxid-Bulkphase, sowie auch die sich später im Lösesystem einstellenden Langzeitkonzentrationen, deutlich überschreiten. Das auftretende zeitliche Konzentrationsmaximum nimmt mit abnehmender mittlerer Primärpartikelgröße des jeweiligen Oxids und mit zunehmender Anfangsübersättigung y im System zu. Durch Versuche mit Nanopartikeln unterschiedlicher Primärpartikelgröße unter konstantem Löseoberflächen-Lösevolumenverhältnis konnte ausgeschlossen werden, dass der beobachtete Effekt durch eine hypothetische Kontamination der Partikeloberfläche hervorgerufen wird. Auch eine denkbare Erklärung des Löseeffekts über hypothetisch stattfindende Phasenumwandlungen scheidet aus, wie Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen. Durch weitergehende Löseversuche mit Zirkoniumdioxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln, die ebenfalls unter definierten Bedingungen den kinetischen Size-Effekt zeigen, ist nachgewiesen worden, dass das im Löseversuch auftretende zeitliche Konzentrationsmaximum umso stärker ausgeprägt ist, je höher die Grenzflächen-spannung Nanopartikel-Elektrolytlösung ist. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass der kinetische Size-Effekt in unserer Arbeitsgruppe auch bei Löslichkeitsuntersuchungen an Aluminiumoxid-Nanopartikeln beobachtet worden ist [132].

Der experimentell beobachtete kinetische Size-Effekt kann mit einem von Vogelsberger vorgeschlagenen, allgemeinen Löse- und Keimbildungsmodell [7, 139] interpretiert werden, das auf grundlegenden kinetischen und thermodynamischen Überlegungen beruht. Die experimentell gefundenen Abhängigkeiten des zeitlichen Konzentrationsmaximums in Löseversuchen mit Nanopartikeln bezüglich Teilchengröße, Übersättigung und Grenzflächen-spannung werden in jedem Fall zumindest durch die Theorie qualitativ bestätigt. Demnach ist der kinetische Size-Effekt als universelle Eigenschaft von Nanopartikeln in Lösesystemen bei bestimmten Übersättigungs-, Teilchengrößen- und Grenzflächen-spannungsbedingungen, der nicht auf oxidische Nanopartikel oder wässrige Systeme beschränkt ist, zu interpretieren. Theoretischen Überlegungen folgend, existieren unter speziellen Bedingungen darüber hinaus Systeme 1 Nanopartikel – kleines Lösevolumen, die gegenüber der übersättigten Lösung instabil sind. Derartige Systeme werden unter kompletter Auflösung des Nanopartikels und damit einhergehenden, die Sättigungslöslichkeit des Bulk-Stoffs beträchtlich übersteigenden Konzentrationen an gelöstem Feststoff zum Endzustand der übersättigten Lösung streben.

Die nach Kenntnis des Autors erstmals beschriebenen Konzentrations-Zeit-Kurven des Lösevorgangs an Titandioxid- und Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln im wässrigen System unter moderaten Bedingungen bei hohen Übersättigungen und des kinetischen Size-Effekts –einschließlich seiner theoretischen Interpretation– liefern neue Beiträge, sowohl zur Abschätzung des Verhaltens von Nanopartikeln aus chemisch-thermodynamischer Sicht unter praktisch relevanten Bedingungen (z.B. der Anwendung in Dispersion, nasschemische

Synthese, Stabilität von Nanostrukturen in Gegenwart eines Lösemediums, Toxizität von Nanopartikeln etc.), als auch zum generellen Verhalten von Nanopartikeln in Kontakt mit einem Lösemedium. Die Eigenschaften des theoretisch betrachteten Einpartikelsystems werden experimentell im Vielpartikelsystem, das als Ensemble gekoppelter Einpartikelsysteme aufzufassen ist, wiedergefunden.

Eine zukünftige Herausforderung besteht in der weiteren Optimierung der angewandten Rechenverfahren, um auch zufriedenstellende quantitative Anpassungen an das Modell für Lösevorgänge an Nanopartikeln bei hohen Übersättigungen zu erreichen, und in der praktischen Realisierung der Bestimmung der (mit den bisher verfolgten Methoden nur unsicher zugänglichen) Grenzflächenspannung Nanopartikel–Elektrolytlösung aus experimentellen Lösekurven.

Kapitel 10

Anhang

Die folgenden Tabellen 10.1 bis 10.3 zeigen die Veränderung der spezifischen BET-Oberfläche für die Titandioxide P25, DT51D und G5 durch einstündige thermische Behandlung. Der aus der spezifischen Oberfläche abschätzbare mittlere Primärpartikeldurchmesser d_{BET} (Annahme: Dichte der Partikel $3,9 \text{ g/cm}^3$; sphärische Partikel einheitlicher Größe) ist ebenfalls angegeben.

Tabelle 10.1: Änderung der spezifischen BET-Oberfläche (Stickstoffsorption) und aus der BET-Oberfläche abgeschätzter mittlerer Primärpartikeldurchmesser von Titandioxid P25 nach einstündiger thermischer Behandlung

Behandlungstemperatur / °C	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$
unbehandelt	55,7	28,3
400	59,6	26,5
500	53,3	29,6
600	54,0	29,2
700	28,9	54,6
800	15,5	101,9
900	4,9	321,6
1000	1,9	848,9

Tabelle 10.2: Änderung der spezifischen BET-Oberfläche (Stickstoffsorption) und aus der BET-Oberfläche abgeschätzter mittlerer Primärpartikeldurchmesser von Titandioxid DT51D nach einstündiger thermischer Behandlung

Behandlungstemperatur / °C	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$
unbehandelt	88,5	17,8
400	89,0	17,7
500	87,8	18,0
600	75,8	20,8
700	54,3	29,1
800	23,1	68,4
900	11,9	132,8
1000	7,1	222,1

Tabelle 10.3: Änderung der spezifischen BET-Oberfläche (Stickstoffsorption) und aus der BET-Oberfläche abgeschätzter mittlerer Primärpartikeldurchmesser von Titandioxid G5 nach einstündiger thermischer Behandlung

Behandlungstemperatur / °C	S _{BET} / m ² /g	d _{BET} / nm
unbehandelt	332,5	4,7
400	132,0	12,0
500	96,7	16,3
600	53,2	29,7
700	24,9	63,4
800	14,9	106,0
900	6,4	246,7
1000	3,9	408,0

Abbildung 10.1: UV-Vis-Remissionsspektren in der Darstellung $\log(a)$ gegen die Photonenenergie (a : dem Absorptionskoeffizienten proportionale Größe)

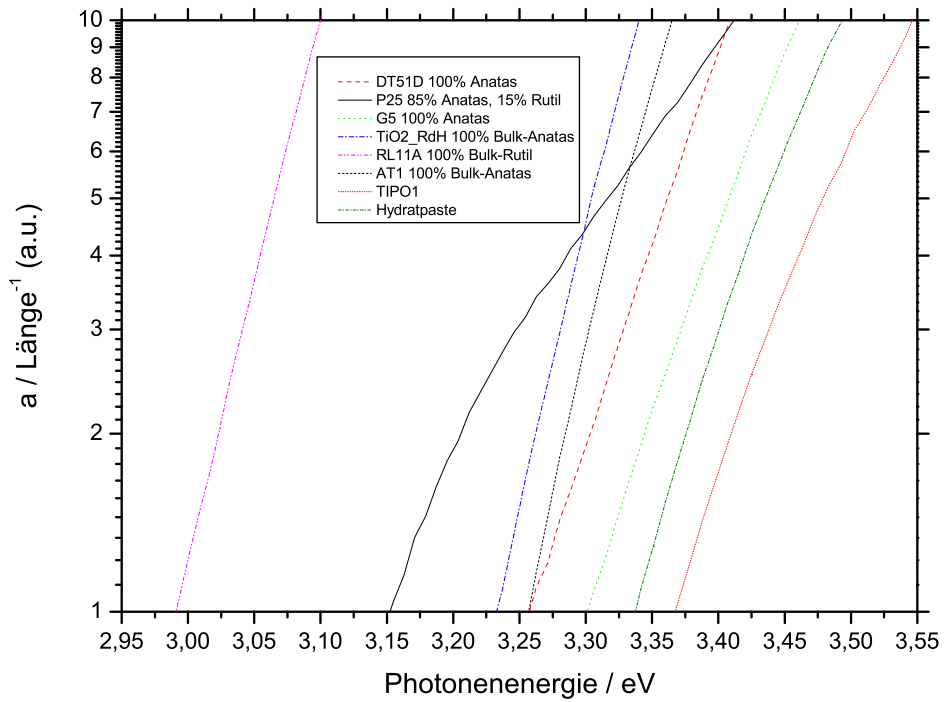
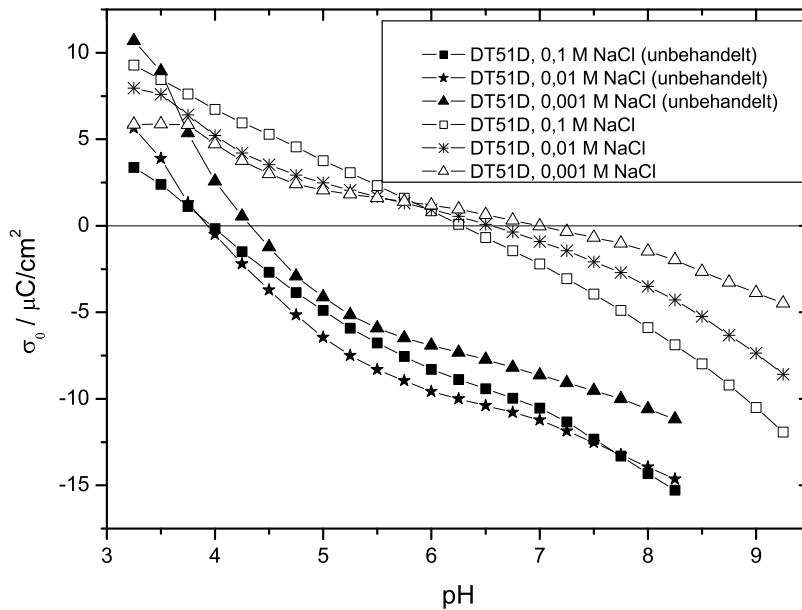


Abbildung 10.1 zeigt die Kurvenabschnitte der Darstellung $\log(a)$ gegen die Photonenenergie, die zur Bestimmung der Bandlückenenergie der Titandioxid-Nanopartikel über lineare Regression verwendet worden sind. Der Teilchengrößeneinfluss und der Einfluss der Kristallmodifikation von Titandioxid auf die Bandlückenenergie sind offensichtlich.

Abbildung 10.2: Gegenüberstellung gemessener Oberflächenladungsdichte-pH-Kurven von DT51D (bei 25 °C) ohne (gefüllte Symbole) bzw. mit (nicht gefüllte Symbole) vorheriger Anionenaustauscherbehandlung



In Abbildung 10.2 ist die über potentiometrische Titration bestimmte Oberflächenladungsdichte von DT51D (Anatas) in Abhängigkeit vom Lösungs-pH-Wert gezeigt. Die Notwendigkeit der Vorbehandlung des Titandioxids mit einem Anionenaustauscher Dowex-1X4, um eine experimentelle Bestimmung des Nullladungspunktes pzc zu ermöglichen, wird deutlich.

Literaturverzeichnis

- [1] DÖRFLER, Hans-Dieter: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme – Physik und Chemie*. Springer, 2002
- [2] SCHMID, Günter (Hrsg.): *Nanoparticles – From Theory to Application*. WILEY-VCH, 2004
- [3] KAVAN, Ladislav ; GRÄTZEL, Michael: Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. In: *Electrochim. Acta* 4 (1995), Nr. 5, S. 643–652
- [4] HOLLEMAN, Arnold F. ; WIBERG, Nils (Hrsg.): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg*. de Gruyter, 1995
- [5] GRÄTZEL, Michael: Photoelectrochemical Cells. In: *Nature* 414 (2001), S. 338–344
- [6] BORM, Paul ; KLAESSIG, Frederick C. ; LANDRY, Timothy D. ; MOUDGIL, Brij ; PAULUHN, Jürgen ; THOMAS, Karluss ; TROTTIER, Remi ; WOODKK, Stewart: Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part V: Role of Dissolution in Biological Fate and Effects of Nanoscale Particles. In: *Tox. Sci.* 90 (2006), Nr. 1, S. 23–32
- [7] VOGELSBERGER, Wolfram: Thermodynamic and Kinetic Considerations of the Formation and the Dissolution of Nanoparticles of Substances Having Low Solubility. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), Nr. 36, S. 9669–9676
- [8] KLEIN, Sascha M. ; CHOI, Joon H. ; PINE, David J. ; LANGE, Fred F.: Synthesis of Rutile Titania Powders: Agglomeration, Dissolution, and Reprecipitation Phenomena. In: *J. Mater. Res.* 18 (2003), Nr. 6, S. 1457–1464
- [9] ZHANG, Hengzhong ; BANFIELD, Jillian F.: Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania. In: *Chem. Mater.* 14 (2002), Nr. 10, S. 4145–4154
- [10] POTTIER, Agnès ; CASSAIGNON, Sophie ; CHANÉAC, Corinne ; VILLAIN, Françoise ; TRONC, Elisabeth ; JOLIVET, Jean-Pierre: Size Tailoring of TiO₂ Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 877–882
- [11] ATKINS, Peter W.: *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1998
- [12] KRAUS, Werner ; NOLZE, Gert. *PowderCell for Windows Version 2.4*. 2000
- [13] HAINES, Julian ; LÉGER, J.M.: X-Ray Diffraction Study of TiO₂ up to 49 GPa. In: *Physica B* 192 (1993), S. 233–237

- [14] FEIST, Thomas P. ; DAVIES, Peter K.: The Soft Chemical Synthesis of TiO₂ (B) from Layered Titanates. In: *J. Solid State Chem.* 101 (1992), Nr. 2, S. 275–295
- [15] BOSE, P. ; PRADHAN, S.K. ; SEN, Suchitra: Rietveld Analysis of Polymorphic Transformations of Ball Milled Anatase TiO₂. In: *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003), S. 73–81
- [16] CHENG, Humin ; MA, Jiming ; ZHAO, Zhenguo ; QI, Limin: Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. In: *Chem. Mater.* 7 (1995), Nr. 4, S. 663–671
- [17] LI, Y. ; WHITE, T.J. ; LIM, S.H.: Low-Temperature Synthesis and Microstructural Control of Titania Nano-Particles. In: *J. Solid State Chem.* 177 (2004), S. 1372–1381
- [18] SCHMIDT, Jochen: *Untersuchungen zur Löslichkeit von Titandioxid-Nanopartikeln in wässrigem Medium*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit, 2004
- [19] BARRINGER, Eric A. ; BOWEN, H. K.: High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties. In: *Langmuir* 1 (1985), Nr. 4, S. 414–420
- [20] JOLIVET, Jean-Pierre ; FROIDEFOND, Cédric ; POTTIER, Agnès ; CHANÉAC, Corinne ; CASSAIGNON, Sophie ; TRONC, Elisabeth ; EUZEN, Patrick: Size Tailoring of Oxide Nanoparticles by Precipitation in Aqueous Medium. A Semi-Quantitative Modelling. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 3281–3288
- [21] HIRANO, Masanori ; OTA, Keisuke ; IWATA, Hiroyuki: Direct Formation of Anatase (TiO₂)/Silica (SiO₂) Composite Nanoparticles with high Phase Stability of 1300 °C from Acidic Solution by Hydrolysis under Hydrothermal Condition. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), Nr. 19, S. 3725–3732
- [22] POTTIER, Agnès ; CHANÉAC, Corinne ; TRONC, Elisabeth ; MAZEROLLES, Léo ; JOLIVET, Jean-Pierre: Synthesis of Brookite TiO₂ Nanoparticles by Thermolysis of TiCl₄ in Strongly Acidic Aqueous Media. In: *J. Mater. Chem.* 11 (2001), S. 1116–1121
- [23] SO, Won W. ; PARK, Seung B. ; KIM, Kwang J. ; SHIN, Chae H. ; MOON, Sang J.: The Crystalline Phase Stability of Titania Particles Prepared at Room Temperature by the Sol-Gel Method. In: *J. Mater. Sci.* 36 (2001), S. 4299–4305
- [24] YIN, Hengbo ; WADA, Yuji ; KITAMURA, Takayuki ; KAMBE, Shingo ; MURASAWA, Sadao ; MORI, Hirotaro ; SAKATA, Takao ; YANAGIDA, Shozo: Hydrothermal Synthesis of Nanosized Anatase and Rutile TiO₂ Using Amorphous Phase TiO₂. In: *J. Mater. Chem.* 11 (2001), S. 1694–1703
- [25] YANQING, Zheng ; ERWEI, Shi ; SUXIAN, Cui ; WENJUN, Li ; XINGFANG, Hu: Hydrothermal Preparation and Characterization of Brookite-type TiO₂ Nanocrystallites. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000), S. 1445–1448
- [26] KELLY, Sean ; POLLAK, Fred H. ; TOMKIEWICZ, Micha: Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO₂ Aerogels. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), Nr. 14, S. 2730–2734

- [27] BERSANI, D. ; LOTTICI, P.P. ; LOPEZ, T. ; DING, Xing-Zhao: A Raman Scattering Study of PbTiO_3 and TiO_2 Obtained by Sol-Gel. In: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998), S. 849–853
- [28] BARBORINI, E. ; KHOLMANOV, I. N. ; PISERI, P. ; DUCATI, C. ; BOTTANI, C. E. ; MILANI, P.: Engineering the Nanocrystalline Structure of TiO_2 Films by Aerodynamically Filtered Cluster Deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 16, S. 3052–3054
- [29] YAKOVLEV, V. V. ; SCAREL, G. ; AITA, C. R. ; MOCHIZUKI, S.: Short-Range Order in Ultrathin Film Titanium Dioxide Studied by Raman Spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 9, S. 1107–1109
- [30] D'SOUZA, Lawrence ; SALEH-SUBAIE, Jaffar ; RICHARDS, Ryan: A Colloid "Digesting" Route to Novel, Thermally Stable High Surface Area ZrO_2 and Pd/ZrO_2 Catalytic Materials. In: *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005), S. 476–485
- [31] WANG, Shaoyan ; LI, Xiaolan ; ZHAI, Yuchun ; WANG, Kaiming: Preparation of Homodispersed Nano Zirconia. In: *Powder Technol.* 206 (2006), S. 53–58
- [32] ZHAO, Li ; YU, Jianguo: Controlled Synthesis of Highly Dispersed TiO_2 Nanoparticles using SBA-15 as Hard Template. In: *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006), S. 84–91
- [33] JOO, Jin ; YU, Taekyung ; KIM, Young W. ; PARK, Hyun M. ; WU, Fanxin ; ZHANG, Jin Z. ; HYEON, Taeghwan: Multigram Scale Synthesis and Characterization of Monodisperse Tetragonal Zirconia Nanocrystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 6553–6557
- [34] BLIN, J. L. ; FLAMANT, R. ; SU, B. L.: Synthesis of Nanostructured Mesoporous Zirconia using CTMABr- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Systems: A Kinetic Study of Synthesis Mechanism. In: *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001), S. 959–972
- [35] HU, Michael Z.-C. ; HARRIS, Michael T. ; BYERS, Charles H.: Nucleation and Growth for Synthesis of Nanometric Zirconia Particles by Forced Hydrolysis. In: *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998), S. 87–99
- [36] BAUTISTA, P. ; FARALDOS, M. ; YATES, M. ; BAHAMONDE, A.: Influence of Sulphate Doping on Pd/Zirconia Based Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane. In: *Appl. Catal. B* 71 (2007), S. 254–261
- [37] DESMARTIN-CHOMEL, A. ; FLORES, J.L. ; BOURANE, A. ; CLACENS, J.M. ; FIGUERAS, F. ; DELAHAY, G. ; FENDLER, A.G. ; LEHAUT-BURNOUF, C.: Calorimetric and FTIR Study of the Acid Properties of Sulfated Titanias. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 2, S. 858–863
- [38] FINNIE, Kim S. ; CASSIDY, David J. ; BARTLETT, John R. ; WOOLFREY, James L.: IR Spectroscopy of Surface Water and Hydroxyl Species on Nanocrystalline TiO_2 Films. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 3, S. 816–820
- [39] SUDA, Yasuharu ; MORIMOTO, Tetsuo: Molecularly Adsorbed H_2O on the Bare Surface of TiO_2 . In: *Langmuir* 3 (1987), Nr. 5, S. 786–788
- [40] TANAKA, Katsumi ; WHITE, J. M.: Characterization of Species Adsorbed on Oxidized and Reduced Anatase. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), Nr. 24, S. 4708–4714

- [41] NEUMAYER, D. A. ; CARTIER, E.: Materials Characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ Binary Oxides Deposited by Chemical Solution Deposition. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 1801–1808
- [42] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, 1969
- [43] BRUS, Louis: Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 2555–2560
- [44] KORMANN, Claudius ; BAHNEMANN, Detlef W. ; HOFFMANN, Michael R.: Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide. In: *J. Phys. Chem.* 92 (1988), S. 5196–5201
- [45] WANG, Y. ; SUNA, A. ; MAHLER, W. ; KASOWSKI, R.: PbS in Polymers. From Molecules to Bulk Solids. In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), Nr. 12, S. 7315–7322
- [46] KUBELKA, Paul: New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. In: *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948), Nr. 5, S. 448–457
- [47] YANG, Li ; KRUSE, Björn: Revised Kubelka-Munk Theory. I. Theory and Application. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 21 (2004), Nr. 10, S. 1933–1941
- [48] BRUNAUER, Stephen ; EMMETT, P. H. ; TELLER, Edward: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), Nr. 60, S. 309–319
- [49] BARRETT, Elliott P. ; JOYNER, Leslie G. ; HALENDA, Paul P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951), S. 373–380
- [50] *Manual Autosorb-1, Quantachrome Corporation*
- [51] BRUNAUER, Stephen ; DEMING, Lola S. ; DEMING, W. E. ; TELLER, Edward: On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. In: *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940), S. 1723–1732
- [52] BARRINGER, Eric A. ; BOWEN, H. K.: High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 2. Aqueous Interfacial Electrochemistry and Dispersion Stability. In: *Langmuir* 1 (1985), Nr. 4, S. 420–428
- [53] GUSTAFSSON, Jan: *The Effect of pH and Electrolyte Concentration on the Dispersion Properties of Titanium Dioxide*. Abo Akademi University Press, 2003
- [54] EREMENKO, B. V. ; BEZUGLAYA, T. N. ; SAVITSKAYA, A. N. ; MALYSHEVA, M. L. ; KOZLOV, I. S. ; BOGODIST, L. G.: Stability of Aqueous Dispersions of the Hydrated Titanium Dioxide Prepared by Titanium Tetrachloride Hydrolysis. In: *Colloid J.* 63 (2001), Nr. 2, S. 173–178
- [55] LÖBBUS, Mario ; VOGELSBERGER, Wolfram ; SONNEFELD, Jürgen ; SEIDEL, Andreas: Current Considerations for the Dissolution Kinetics of Solid Oxides with Silica. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 16, S. 4386–4396
- [56] VOGELSBERGER, Wolfram ; LÖBBUS, Mario ; SONNEFELD, Jürgen ; SEIDEL, Andreas: The Influence of Ionic Strength on the Dissolution Process of Silica. In: *Colloids Surf., A* 159 (1999), S. 311–319

- [57] PARKS, George A.: The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. In: *Chem. Rev.* 2 (1965), S. 177–198
- [58] KOSMULSKI, Marek: The Significance of the Difference in the Point of Zero Charge Between Rutile and Anatase. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 99 (2002), S. 255–264
- [59] KOSMULSKI, Marek: pH-dependent Surface Charging and Points of Zero Charge II. Update. In: *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004), S. 214–224
- [60] *ALV-NIBS/HPPS Benutzerhandbuch, ALV GmbH, 2000*
- [61] KELSALL, G. H. ; ROBBINS, D. J.: Thermodynamics of Ti-H₂O-F(-Fe) Systems at 298 K. In: *J. Electroanal. Chem.* 283 (1990), S. 135–157
- [62] ZHANG, Hengzhong ; BANFIELD, Jillian F.: Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. In: *J. Mater. Chem.* 8 (1998), S. 2073–2076
- [63] ZHANG, Hengzhong ; BANFIELD, Jillian F.: Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), Nr. 15, S. 3481–3487
- [64] RANADE, M. R. ; NAVROTSKY, A. ; ZHANG, H. Z. ; BANFIELD, J. F. ; ELDER, S. H. ; ZABAN, A. ; BORSE, P. H. ; KULKARNI, S. K. ; DORAN, G. S. ; WHITFIELD, H. J.: Energetics of nanocrystalline TiO₂. In: *PNAS* 99 (2002), Nr. suppl. 2, S. 6476–6481
- [65] HENZE, Günther: *Polarographie und Voltammetrie – Grundlagen und analytische Praxis*. Springer, 2001
- [66] TOWNSHEND, Alan (Hrsg.): *Encyclopedia of Analytical Science*. Academic Press, 1995
- [67] GEISSLER, Manfred: *Polarographische Analyse*. Akad. Verl.-Ges. Geest und Portig, 1980
- [68] *Software-/Hardware-Betriebsanleitung VA Computrace 757, Metrohm AG, 1998*
- [69] YOKOI, Kunihiro ; VAN DEN BERG, Constant M. G.: Determination of Titanium in Sea Water using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. In: *Anal. Chim. Acta* 245 (1991), S. 167–176
- [70] LI, Hong ; VAN DEN BERG, Constant M. G.: Determination of Titanium in Sea Water using Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. In: *Anal. Chim. Acta* 221 (1989), S. 269–277
- [71] GAWRYS, M. ; GOLIMOWSKI, J.: Analytical Control of Silica Glass Production. Voltammetric Determination of Titanium and Iron in Raw Materials and Silica Glass Samples. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000), S. 763–765
- [72] *Voltammetrische Bestimmung von Titan und Uran Metrohm Application Bulletin Nr. 266/1d, 2003*
- [73] ZHOU, Jinkui ; NEEB, Rolf: Determination of Titanium by Adsorption-Voltammetry with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol (5-BrPADAP). In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 338 (1990), S. 905–907

- [74] SCHMIDT, Jochen ; VOGELSBERGER, Wolfram: Dissolution Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles: The Observation of an Unusual Kinetic Size Effect. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 9, S. 3955–3963
- [75] BULDINI, Pier L. ; FERRI, Donatella ; ZIGNANI, Flavio: Differential-Pulse Polarographic Determination of Traces of Titanium in Solar Grade Silicon. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 314 (1983), S. 660–664
- [76] *Polarographische Metallanalysen – Halbstufen- resp. Peakpotentiale in Oxalatpuffern als Grundelektrolyt Metrohm Application Bulletin Nr.124/1 d,f e*
- [77] CHEN, Hong-Yuan ; NEEB, Rolf: Zur Temperaturabhängigkeit polarographischer Ströme. In: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319 (1984), S. 240–247
- [78] TSCHÖPEL, P. ; KOTZ, L. ; SCHULZ, W. ; VEBER, M. ; G.TÖLG: Zur Ursache und Vermeidung systematischer Fehler bei Elementsbestimmungen in wässrigen Lösungen im ng/ml- und pg/ml-Bereich. In: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980), S. 1–14
- [79] HEYROVSKÝ, Michael ; JIRKOVSKÝ, Jaroslav: Polarography and Voltammetry of Ultrasmall Colloids: Introduction to a New Field. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 11, S. 4288–4292
- [80] HEYROVSKÝ, Michael ; JIRKOVSKÝ, Jaroslav: Polarography and Voltammetry of Aqueous Colloidal TiO₂ Solutions. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 11, S. 4300–4308
- [81] FISCHER, Stefan ; SCHÖBITZ, Michael. *persönliche Mitteilungen/Versuchsprotokoll Forschungspraktikum Physikalische Chemie V im WS 2005/06*
- [82] DOERFFEL, Klaus: *Statistik in der Analytischen Chemie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- [83] YUCHI, Akio ; HOKARI, Norihisa ; WADA, Hiroko ; NAKAGAWA, Genkichi: Semi-Xylenol Orange Complex of Zirconium(IV) as a Photometric Reagent System for Fluoride Based on Mixed Ligand Complex Formation. In: *Analyst* 118 (1993), S. 219–222
- [84] ZITTEL, H. E. ; FLORENCE, T. M.: Voltammetric and Spectrophotometric Study of the Zirconium-Alizarin Red S Complex. In: *Anal. Chem.* 39 (1967), S. 320–326
- [85] WANG, Joseph ; TUZHI, Peng ; VARUGHESE, Kurian: Adsorptive Preconcentration for Voltammetric Measurements of Trace Levels of Zirconium. In: *Talanta* 34 (1987), Nr. 6, S. 561–566
- [86] OTTO, Matthias: *Analytische Chemie*. VCH Weinheim, 2000
- [87] MOTOMIZU, Shoji ; OSHIMA, Mitsuko ; OJIMA, Yuka: Spectrophotometric Determination of Silicate in Water with Molybdate and Malachite Green. In: *Anal. Sci.* 5 (1989), S. 85–88
- [88] ROELOFS, Frank ; VOGELSBERGER, Wolfram: Dissolution Kinetics of Synthetic Amorphous Silica in Biological-Like Media and Its Theoretical Description. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 31, S. 11308–11316

- [89] BEUKENKAMP, John ; HERRINGTON, Kermit D.: Ion-Exchange Investigation of the Nature of Titanium(IV) in Sulfuric Acid and Perchloric Acid. In: *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), S. 3025–3031
- [90] GRÄTZEL, Michael ; ROTZINGER, François P.: Raman Spectroscopic Evidence for the Existence of TiO^{2+} in Acidic Aqueous Solutions. In: *Inorg. Chem.* 24 (1985), S. 2320–2321
- [91] ELLIS, J. D. ; THOMPSON, Geoffrey A. K. ; SYKES, A. G.: The Cr^{2+} Reduction of Titanium(IV). Comparisons with the Cr^{2+} Reduction of VO^{2+} and Evidence for a TiO^{2+} Structure in Aqueous Solutions, $\text{pH} < 1$. In: *Inorg. Chem.* 15 (1976), Nr. 12, S. 3172–3174
- [92] COMBA, Peter ; MERBACH, Andre: The Titanyl Question Revisited. In: *Inorg. Chem.* 26 (1987), S. 1315–1323
- [93] CIAVATTA, Liberato ; FERRI, Diego ; RICCIO, Giuseppe: On the Hydrolysis of the Titanium(IV) Ion in Chloride Media. In: *Polyhedron* 4 (1985), Nr. 1, S. 15–22
- [94] CSERVENYÁK, I. ; KELSALL, G. ; WANG, W.: Reduction of Ti(IV) Species in Aqueous Sulfuric and Hydrochloric Acids – I. Titanium Speciation. In: *Electrochim. Acta* 41 (1996), S. 563–572
- [95] TRIBALAT, S. ; DELAFOSSE, D.: Influence de la Cinétique des Réactions Chimiques sur les Courbes de Polarisation – Application à l'Étude des Complexes Thiocyanés du Titane(IV) et du Titane(III). In: *Anal. Chim. Acta* 19 (1958), S. 74–89
- [96] ZIEMNIAK, S. E. ; OPALKA, E. P.: Titanium(IV) Oxide Phase Stability in Alkaline Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures. In: *Chem. Mater.* 5 (1993), Nr. 5, S. 690–694
- [97] ZIEMNIAK, S. E. ; JONES, M. E. ; COMBS, K. E. S.: Solubility Behavior of Titanium(IV) Oxide in Alkaline Media at Elevated Temperatures. In: *J. Solution Chem.* 22 (1993), Nr. 7, S. 601–623
- [98] EINAGA, Hisahiko ; KOMATSU, Yu: Complex Formation and Precipitation Reaction of Titanium(IV) from (Na, H)Cl Aqueous Solution Containing Phosphate. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981), Nr. 10, S. 2449–2454
- [99] KNAUSS, Kevin G. ; DIBLEY, Michael J. ; BOURCIER, William L. ; SHAW, Henry F.: Ti(IV) Hydrolysis Constants derived from Rutile Solubility Measurements made from 100 to 300 °C. In: *Appl. Geochem.* 16 (2001), S. 1115–1128
- [100] PCHEL'NIKOVA, R. ; RYAGUZOV, A.: Kinetics and Thermodynamics of TiO_2 Dissolution in Acid Media. In: *Prot. Met.* 24 (1988), S. 329–333
- [101] CSERVENYÁK, I. ; KELSALL, G. ; WANG, W.: Reduction of Ti(IV) Species in Aqueous Sulfuric and Hydrochloric Acids – II. ECE Model of the Behaviour in Sulfate Media. In: *Electrochim. Acta* 41 (1996), S. 573–582
- [102] Kap. 7 In: BARKSDALE, Jelks: *Titanium. It's Occurrence, Chemistry, and Technology*. 2. The Ronald Press Company, 1966, S. 67–86
- [103] BABKO, A. K. ; GRIDCHINA, G. I. ; NABIVANETS, B. I.: Study of Titanium(IV) in Hydrochloric Acid by Dialysis and Ion-Exchange Chromatography. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 7 (1962), Nr. 1, S. 66–70

- [104] NABIVANETS, B. I. ; LUKACHINA, V. V.: Hydroxy Complexes of Titanium(IV). In: *Ukr. Khim. Zh.* 30 (1964), S. 1123–1128
- [105] SUGIMOTO, Tadao ; ZHOU, Xingping ; MURAMATSU, Atsushi: Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel-Sol Method 1. Solution Chemistry of Ti(OH)_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ Complexes. In: *J. Colloid Interface Sci.* 252 (2002), S. 339–346
- [106] SUGIMOTO, Tadao ; ZHOU, Xingping: Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel-Sol Method 2. Adsorption of OH⁻ Ions to Ti(OH)₄ Gel and TiO₂ Particles. In: *J. Colloid Interface Sci.* 252 (2002), S. 347–353
- [107] SUGIMOTO, Tadao ; ZHOU, Xingping ; MURAMATSU, Atsushi: Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel-Sol Method 3. Formation Process and Size Control. In: *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003), S. 43–52
- [108] SUGIMOTO, Tadao ; ZHOU, Xingping ; MURAMATSU, Atsushi: Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles by Gel-Sol Method 4. Shape Control. In: *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003), S. 53–61
- [109] LIBERTI, A. ; CHIANTELLA, V. ; CORIGLIANO, F.: Mononuclear Hydrolysis of Titanium(IV) from Partition Equilibria. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963), S. 415–427
- [110] THOMAS, Arthur W. ; STEWART, Walter G.: Über die Natur von Titanoxid-Hydrosolen. In: *Kolloid-Zeitschrift* 86 (1939), S. 279–288
- [111] EINAGA, Hisahiko: Hydrolysis of Titanium(IV) in Aqueous (Na,H)Cl Solution. In: *Dalton Trans.* 12 (1979), S. 1917–1919
- [112] EINAGA, Hisahiko ; KOMATSU, Yu: Hydrolytic Precipitation Reaction of Titanium(IV) from (Na, H)Cl Aqueous Solution. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981), Nr. 10, S. 2443–2448
- [113] SHEYTANOV, Christo ; RIZOV, Nicolai: On the Behaviour of Titanium(IV) in Aqueous Medium – I. The Polymerization Processes in the System Ti(IV) - HClO₄ - H₂O. In: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970), S. 785–789
- [114] DETUSHEVA, L.G. ; FEDOTOV, M.A. ; KUZNETSOVA, L.I. ; VLASOV, A.A. ; LIKHOLOBOV, V.A.: Titanium(IV) Polynuclear Hydroxo Complexes Stabilized in Solution by [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ Heteropolyanion. In: *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (1996), Nr. 2, S. 367–374
- [115] LETURCQ, Gilles ; ADVOCAT, Thierry ; HART, Kaye ; BERGER, Gilles ; LACOMBE, Jacques ; BONNETIER, Armand: Solubility Study of Ti,Zr-Based Ceramics Designed to Immobilize Long-Lived Radionuclides. In: *Am. Mineral.* 86 (2001), S. 871–880
- [116] LENCKA, Malgorzata M. ; RIMAN, Richard E.: Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. In: *Chem. Mater.* 5 (1993), S. 61–70
- [117] HADJIIVANOV, Konstantin I. ; KLISSURSKI, Dimitar G.: Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts. In: *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996), S. 61–69
- [118] VASIL'EV, V. P. ; VOROB'EV, P. N. ; KHODAKOVSKII, L. I.: Standard Free Energies of Formation of Titanium Hydroxo-Complexes and of the Ti⁴⁺ Ion in Aqueous Solution. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 19 (1974), S. 1481–1983

- [119] WOLFRAM, Stephen: *Das Mathematica-Buch*. Addison Wesley Longman, 1997
- [120] GRENTHE, Ingmar ; WANNER, Hans ; ÖSTHOLS, Erik: TDB-2, Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength / OECD Nuclear Energy Agency. 2000. – Forschungsbericht
- [121] ZIELEN, A. J. ; CONNICK, Robert E. : The Hydrolytic Polymerization of Zirconium in Perchloric Acid Solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956), S. 5785–5792
- [122] POUCHON, M. A. ; CURTI, E. ; DEGUELDRE, C. ; TOBLER, L.: The Influence of Carbonate Complexes on the Solubility of Zirconia: New Experimental Data. In: *Progress in Nuclear Energy* 38 (2001), Nr. 3-4, S. 443–446
- [123] CURTI, E. ; DEGUELDRE, C.: Solubility and Hydrolysis of Zr Oxides: a Review and Supplemental Data. In: *Radiochim. Acta* 90 (2002), S. 801–804
- [124] EKBERG, Christian ; KÄLLVENIUS, Göran ; ALBINSSON, Yngve ; BROWN, Paul L.: Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV). In: *J. Solution Chem.* 33 (2004), S. 47–79
- [125] KOBAYASHI, Taishi ; SASAKI, Takayuki ; TAKAGI, Ikuji ; MORIYAMA, Hirotake: Solubility of Zirconium(IV) Hydrous Oxides. In: *J. Nucl. Sci. Technol.* 44 (2007), S. 90–94
- [126] SINGHAL, A. ; TOTH, L. M. ; LIN, J. S. ; AFFHOLTER, K.: Zirconium(IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 11529–11534
- [127] HAGFELDT, Camelia ; KESSLER, Vadim ; PERSSON, Ingmar: Structure of the Hydrated, Hydrolysed and Solvated Zirconium(IV) and Hafnium(IV) Ions in Water and Aprotic Oxygen Donor Solvents. A Crystallographic, EXAFS spectroscopic and Large Angle X-Rayscattering Study. In: *Dalton Trans.* (2004), S. 2142–2151
- [128] VEYLAND, Anne ; DUPONT, Laurent ; PIERRARD, Jean-Claude ; RIMBAULT, Jean ; APLINCOURT, Michel: Thermodynamic Stability of Zirconium(IV) Complexes with Hydroxy Ions. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998), S. 1765–1770
- [129] *Thermodynamic Database Project (NEA-TDB) der Nuclear Energy Agency.* www.nea.fr
- [130] CHO, Hye-Ryun ; WALTHER, Clemens ; ROTHE, Jörg ; NECK, Volker ; DENECKE, Melissa A. ; DARDENNE, Kathy ; FANGHÄNEL, Thomas: Combined LIBD and XAFS Investigation of the Formation and Structure of Zr(IV) Colloids. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 383 (2005), S. 28–40
- [131] CURTI, E. ; HUMMEL, W.: Modeling the Solubility of Zirconia in a Repository for High-Level Radioactive Waste. In: *J. Nucl. Mater.* 274 (1999), S. 189–196
- [132] ROELOFS, Frank ; VOGELSBERGER, Wolfram: Dissolution Kinetics of Nanodispersed γ -Alumina in Aqueous Solution at Different pH: Unusual Kinetic Size Effect and Formation of a New Phase. In: *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006), Nr. 2, S. 450–459

- [133] PITCHER, Michael W. ; USHAKOV, Sergey V. ; NAVROTSKY, Alexandra ; WOODFIELD, Brian F. ; LI, Guangshe ; BOERIO-GOATES, Juliana ; TISSUE, Brian M.: Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005), Nr. 1, S. 160–167
- [134] PENN, R. L. ; BANFIELD, Jillian F.: Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999), S. 1549–1557
- [135] CHEN, Qing ; ZHOU, Wuzong ; DU, Gaohui ; PENG, Lian-Mao: Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), Nr. 17, S. 1208–1211
- [136] VOGELSBERGER, Wolfram ; SCHMIDT, Jochen ; ROELOFS, Frank: Dissolution Kinetics of Oxidic Nanoparticles: The Observation of an Unusual Behaviour. In: *eingereicht* (2008)
- [137] MOORE, Walter J.: *Physical Chemistry*. Longman, 1972
- [138] VOGELSBERGER, Wolfram. *persönliche Mitteilungen, Vorlesungsskripte, Mathematica-Files*
- [139] VOGELSBERGER, Wolfram: Considerations of the Isothermal-Isobaric Homogeneous Nucleation of a Vapor in the Presence of an Inert Carrier Gas. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), Nr. 47, S. 11559–11565
- [140] VOGELSBERGER, Wolfram: Thermodynamics of Homogeneous Nucleation under Different Constraints. In: *Z. Phys. Chem.* 215 (2001), Nr. 9, S. 1099–1120
- [141] SÖHNEL, Otakar: Electrolyte Crystal - Aqueous Solution Interfacial Tensions from Crystallisation Data. In: *J. Cryst. Growth* 57 (1982), S. 101–108
- [142] OLIVER, Peter M. ; WATSON, Graeme W. ; KELSEY, E. T. ; PARKER, Stephen C.: Atomistic Simulation of the Surface Structure of the TiO₂ Polymorphs Rutile and Anatase. In: *J. Mater. Chem.* 7 (1997), Nr. 3, S. 563–568
- [143] ROELOFS, Frank: *Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten oxidischer Festkörper unter Berücksichtigung von Komplexbildung*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diss., 2006

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 7.03.2008

Jochen Schmidt

Lebenslauf

Name	Jochen Schmidt
Geburtstag	22.10.1979
Geburtsort	Naila
Familienstand	ledig
September 1986 – August 1990	Besuch der Volksschule Schwarzenbach a Wald
September 1990 – Juni 1999	Besuch des math.-nat. Gymnasiums Naila
Juni 1999	Abitur
Juli 1999 – April 2000	Wehrdienst
April 2000 – Juli 2004	Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Juli 2004	Chemie-Diplom
seit August 2004	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Veröffentlichungen/Tagungsbeiträge:

- J. Schmidt, W. Vogelsberger; Untersuchungen zur Löslichkeit von Titandioxid-Nanopartikeln in wässrigem Medium
(Poster, 104. Bunsentagung, Frankfurt a Main, 5.–7. Mai 2005)
- J. Schmidt, W. Vogelsberger; Investigation of the Solubility of Titanium Dioxide Nanoparticles in Aqueous Medium
(Vortrag, XIV. Krakow-Jena Symposium on Physical Chemistry, Dornburg, 4.–8. Oktober 2005)
- J. Schmidt, W. Vogelsberger; Dissolution Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles: The Observation of an Unusual Kinetic Size Effect, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 3955–3963
- J. Schmidt, W. Vogelsberger; Untersuchungen zur Lösekinetik von Titandioxid-Nanopartikeln: das Auftreten eines neuen kinetischen Size-Effekts
(Poster, 105. Bunsentagung, Erlangen, 25.–27. Mai 2006)
- J. Schmidt, W. Vogelsberger; Dissolution Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles Studied by Adsorptive Stripping Voltammetry (AdSV) in the Potassium Chlorate–Mandelic Acid System
(Vortrag, International Bunsen Discussion Meeting, Rathen, 2.–4. November 2006)
- W. Vogelsberger, J. Schmidt, F. Roelofs; Dissolution Kinetics of Oxidic Nanoparticles: The Observation of an Unusual Behaviour (2008), eingereicht

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena seit August 2004 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Vogelsberger danke ich ganz besonders für die Anregungen zu dieser Arbeit, seine vielfältige Unterstützung, die bereitwillige Förderung und seinen Rat.

Herrn Dr. B. Müller und Frau A. Schmidt danke ich für die Aufnahme und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen, Herrn Dr. D. Merten für die Durchführung der ICP-MS- und ICP-OES-Analysen, Frau M. Ludwig für die Aufnahme der IR-Spektren, Frau Dipl.-Chem. U. Uhlemann für die Unterstützung bei der Aufnahme der Raman-Spektren, meinen früheren Kollegen Dr. H. Knoll und Dr. F. Roelofs für ihre Anregungen.

Frau M. Preuße gebührt Dank für die weitgehende praktische Durchführung der photometrischen Si-Analysen.

Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit.