

# **TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen zur Herstellung von photokatalytisch modifizierten SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositmaterialien**

vorgelegt von  
Dipl.-NanoSc.  
Sameena Kamaruddin  
geb. in Kassel

von der Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften  
-Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Frank U. Vogdt

Gutachter: Prof. Dr. Dietmar Stephan

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Faust

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14. Juli 2015

Berlin 2015



# DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie der Universität Kassel sowie dem Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Die Arbeit wurde während dieses gesamten Zeitraums durch Herrn Prof. Dr. Dietmar Stephan betreut. Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei Ihm für die Vergabe und Möglichkeit der Bearbeitung dieses interessanten Themas bedanken. Besonderer Dank gilt seiner wissenschaftlichen Betreuung, die stets gute Zusammenarbeit und das entgegengebrachte Vertrauen.

Weiterhin möchte ich mich bei dem ehemaligen Leiter Prof. Michael Schmidt und dem derzeitigen Leiter Prof. Bernd Middendorf des Fachgebietes Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie bedanken, die mir die technische Ausstattung des Fachgebietes Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie auch während meiner wissenschaftlichen Mitarbeit an der TU Berlin stets zur Verfügung überließen.

Besonders großen Dank für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die große Unterstützung im Labor möchte ich an dieser Stelle Kai Amrhein, Ulrike Dumat, Clemens Ehm, Matthias Gerke, Christoph Glotzbach, Sylvia Heinemann, Veronika Märkl, Kasra Shafie, Tobias Schäfer, Alexander Wetzler und Andreas Winzenburg aussprechen.

Ich bedanke mich außerdem bei allen anderen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Fachgebietes Baustoffe und Bauchemie der TU Berlin, des Fachgebietes Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie der Universität Kassel sowie allen Partnern des HelioClean Projektes für die vielseitige Unterstützung, die Kollegialität und die Freundschaft.

Herrn Dr. Stephan Blöß, Shireen Kamaruddin sowie Gerrit Land gilt besondere Anerkennung, da sie viel Zeit und Mühe für das Korrekturlesen dieser Arbeit investiert haben. Ich bedanke mich sehr bei Ihnen für Ihre Anregungen und Hinweise die für die Vollendung dieser Arbeit von großer Bedeutung waren.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Leon und Roswitha Barfoot, die stets großes Interesse an meiner Arbeit zeigten und mir immer hilfreich zur Seite standen.

Schließlich gilt mein größter Dank meiner Familie. Meinem Mann Atel, meinen Geschwistern Shireen und Fameeda und ganz besonders meinen Eltern Suraya und Ismail Kamaruddin sowie meinem Onkel A.R. Kamaruddin danke ich vor allem für all ihre Bemühungen und ihr Verständnis. Sie waren und sind in vieler Hinsicht immer eine große Inspiration für mich und haben mich zu jeder Zeit liebevoll unterstützt, meine Freude an der Wissenschaft geteilt und mich stets motiviert. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.



# KURZZUSAMMENFASSUNG

Photokatalytisch modifizierte Materialien, insbesondere aus dem Baubereich rücken stärker in den Fokus wissenschaftlicher Betrachtungen. Diverse Studien haben die Wirksamkeit der  $\text{TiO}_2$ -Photokatalyse in Bezug auf den Abbau verschiedener Schadstoffe belegt. Baustoffe wie Dachziegel, Pflastersteine oder Fassadenfarben, die Gebrauch von den luft- und selbstreinigenden Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  machen, sind bereits auf dem Markt erhältlich.  $\text{TiO}_2$  modifizierte Materialien sind jedoch relativ kostenintensiv. Ein weiteres Problem bezieht sich auf die Partikelgröße des verwendeten  $\text{TiO}_2$ , welche für gewöhnlich im nanoskaligen Maßstab liegt. Nanopartikel tendieren zu Agglomeration, was zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche führen kann und dadurch auch zu einer Verringerung der photokatalytisch wirkenden Oberfläche im Fall von  $\text{TiO}_2$ . Aus diesem Grund ist das Interesse an einer wirtschaftlichen Lösung durch effizienteren Materialeinsatz groß. Ein potentieller Lösungsansatz ist die Anwendung von photokatalytischen Kompositmaterialien mit einstellbarer Partikelgröße die auf dem Core-Shell Prinzip beruhen. Sie bestehen in diesem Fall lediglich aus einer dünnen Beschichtung des Photokatalysators auf der Oberfläche eines günstigeren Substrates.

Diese Arbeit zielt daher auf die Herstellung und Charakterisierung derartiger photokatalytisch modifizierter Komposite ab. Auf Basis kostengünstiger Ausgangsstoffe wurden  $\text{SiO}_2$ -Substrate mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet. Eine systematische Studie wurde durchgeführt, welche zunächst mit einer relativ teuren organischen  $\text{TiO}_2$ -Vorläuferverbindung und monodispersen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln begann und dann zu den kostengünstigen großtechnisch verfügbaren Materialien überging. Tetrapropylorthotitanat und Titanylsulfat aus dem industriellen Sulfatprozess wurden als  $\text{TiO}_2$ -Vorstufen verwendet. Häufig im Beton und Mörtel eingesetzte Bauzusatzstoffe (Silikastaub, Quarzmehl und Sand) dienten als Substrate.

Faktoren wie z.B. die Hydrolysezeit, die Säurekonzentration und die Kalzinationstemperatur wurden variiert, um die Einflüsse auf die Materialeigenschaften zu analysieren.

Die Komposite wurden u.a. mittels REM, RFA, XRD und BET charakterisiert. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine erfolgreiche Synthese der Kompositmaterialien möglich ist. Weiterhin konnte in den meisten Fällen eine gezielte Zusammensetzung des  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Verhältnisses eingestellt werden. Alle Materialien zeigten eine photokatalytische Aktivität auf, die anhand des Abbaus von  $\text{NO}$ -Gas oder Methylenblau bei UV-Strahlung nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich zum industriellen Referenzmaterial P25, konnten teilweise sogar höhere Photoneneffizienzen erreicht werden. Dies bekräftigt die Verwendung von derartigen Kompositmaterialien als alternativen Photokatalysator.

**Stichworte:**  $\text{TiO}_2$ , Photokatalyse, Kompositmaterialien,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , Beschichtung



## ABSTRACT

Photocatalytically modified materials especially in the construction engineering field turn more and more to scientist's attention. Diverse studies have approved TiO<sub>2</sub> photocatalysis to be very effective in the degradation of various kinds of pollutants. Constructional applications (like roof tiles, paving stones, cement etc.) are already available on the market which are making use of the air-purifying and self-cleaning characteristics of TiO<sub>2</sub>. However TiO<sub>2</sub> modified materials are comparatively high in price. Another problem relates to the size of the TiO<sub>2</sub> particles used in such materials, which is commonly in the nanoscale.

Nanoparticles tend to agglomeration which can reduce the specific surface and hence the photocatalytic active surface in the case of TiO<sub>2</sub>. Therefore it is of keen interest to find an economical solution by efficient material usage.

One way is the implementation of photocatalytically modified composite materials with tuneable particle sizes based on the core-shell principle. They only consist of a thin coating of the photocatalyst on a cheaper substrate.

This work reports about the preparation of such photocatalytically modified composites. Based on low-priced raw materials SiO<sub>2</sub>-substrates were coated with TiO<sub>2</sub>. A systematic study starting with a relatively expensive organic TiO<sub>2</sub>-precursor and monodisperse SiO<sub>2</sub>-particles and switching over to the low cost industrial materials was performed.

Tetrapropylorthotitanate and Titanylsulfate of industrial purity grade were used as the titania-precursors and common construction aggregates (silica fume, ground quartz and sand) for mortar and concrete were used as substrates. The hydrolysis time, acidity and calcination temperature for instance were varied to study the influence on the characteristics of the coated particles. The composites were characterized via SEM, XRF, XRD and BET amongst others. The results showed that a successful synthesis of TiO<sub>2</sub>-modified composites was possible. Moreover a specific composition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> was adjustable in most cases. All samples showed photocatalytic activity verified via the degradation of NO-gas or methyleneblue under UV-A light. In comparison with the reference material P25, some of the composites showed higher photonic efficiencies. This confirms the potential of such composite materials as an alternative photocatalyst.

**Keywords: TiO<sub>2</sub>, Photocatalysis, Composite materials, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Coating**



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>4</b>
2.1.	Photokatalyse und Titandioxid.....	4
2.1.1	Einleitung Photokatalyse und Titandioxid .....	4
2.1.2	Allgemeine Eigenschaften von Titandioxid.....	6
2.1.3	Mechanismus TiO <sub>2</sub> Photokatalyse .....	13
2.1.4	Photokatalytischer Abbau von Stickoxiden .....	15
2.1.5	Photokatalytischer Abbau von Methylenblau .....	17
2.1.6	Titandioxid in Bauprodukten .....	19
2.2	Photokatalytische Kompositmaterialien .....	21
2.2.1	Einleitung Kompositmaterialien .....	21
2.2.2	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite .....	23
2.2.3	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite im Bauwesen .....	27
2.3	Herstellung von TiO <sub>2</sub> und SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> - Kompositmaterialien .....	29
2.3.1	Synthese von TiO <sub>2</sub> .....	29
2.3.2	Synthese von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Kompositen .....	38
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES UND METHODEN .....</b>	<b>46</b>
3.1	Konzept.....	46
3.2	Synthese von Kompositmaterialien mit TPOT als organische TiO <sub>2</sub> -Vorstufe.....	47
3.2.1	Synthese von TiO <sub>2</sub> aus TPOT .....	48
3.2.2	Synthese von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Kompositen mit Stöber-Silika-Kernen .....	49
3.2.3	Synthese von Kompositmaterialien mit Silikastaub- und Quarzmehlkernen.....	49
3.2.4	Synthese von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Kompositen mit Quarzsand-Kernen .....	50
3.3	Synthese von Kompositmaterialien mit Titansulfat als anorganische TiO <sub>2</sub> -Vorstufe .....	51
3.3.1	Synthese von TiO <sub>2</sub> aus Titansulfat.....	51
3.3.2	Synthese von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Kompositen mit Quarzmehlkernen.....	51
3.3.3	Synthese von SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Kompositen mit Silikastaub-Kernen und Quarzsand-Kernen.....	53
3.4	Charakterisierungsmethoden.....	53
3.4.1	Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	53
3.4.2	Partikelgrößenbestimmung mittels Lasergranulometrie .....	53
3.4.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET .....	53
3.4.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	54

## INHALTSVERZEICHNIS

3.4.5	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) .....	54
3.4.6	Rasterlektronenmikroskopie (REM) .....	54
3.4.7	Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	55
3.4.8	Transmissionselektronenmikroskopie .....	55
3.4.9	Infrarot-Spektroskopie.....	55
3.4.10	Elektroakustische Zeta-Potential-Messungen .....	55
3.4.11	UV-VIS-Spektroskopie .....	56
3.4.12	Photokatalytische Charakterisierung NO-Abbau.....	57
3.4.13	Nachweis der photokatalytischen Aktivität durch Abbau einer Methylenblaulösung .....	61
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>63</b>
4.1	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite hergestellt mittels organischer TiO <sub>2</sub> -Vorstufe (TPOT) .....	63
4.1.1	Synthese und Charakterisierung von TiO <sub>2</sub> aus TPOT .....	63
4.1.2	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Stöber-Silika-Kernen.....	67
4.1.3	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Silikastaub-Kernen.....	77
4.1.4	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Quarzmehl-Kernen .....	83
4.1.5	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Quarzsand-Kernen.....	91
4.1.6	Vergleich der SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite .....	97
4.1.7	Zusammenfassung .....	100
4.2	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite hergestellt mittels anorganischer TiO <sub>2</sub> -Vorstufe (TiOSO <sub>4</sub> ) .....	102
4.2.1	TiO <sub>2</sub> aus TiOSO <sub>4</sub> .....	102
4.2.2	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Quarzmehlkernen .....	106
4.2.3	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Silikastaub-Kernen .....	131
4.2.4	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite mit Quarzsand-Kernen .....	138
4.2.5	Vergleich der SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite .....	149
4.2.6	Zusammenfassung .....	150
4.3	Vergleich der SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Komposite hergestellt mittels organischer und anorganischer TiO <sub>2</sub> -Vorstufe .....	152
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>156</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>161</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>176</b>
<b>8</b>	<b>PUBLIKATIONSLISTE.....</b>	<b>180</b>
<b>9</b>	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>181</b>

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

DLS	<b>D</b> ynamische <b>L</b> icht <b>s</b> treuung
eV	<b>E</b> lektronen <b>v</b> olt
g	<b>g</b> aseous, gasförmig
h	<b>h</b> our, Stunde
HOMO	<b>H</b> ighest <b>O</b> ccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital, höchstes besetztes Molekülorbital
IEP	<b>I</b> soelektrischer <b>P</b> unkt
IUPAC	<b>I</b> nternational <b>U</b> nion of <b>P</b> ure and <b>A</b> ppplied <b>C</b> hemistry Internationale Union für reine und angewandte Chemie"
LB	<b>L</b> eitungs <b>b</b> and
LUMO	<b>L</b> owest <b>U</b> noccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M.-%	<b>M</b> asseprozent
MB	<b>M</b> ethylen <b>b</b> lau
Nm	<b>N</b> anometer
NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Stickoxide
ppm	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion
REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskopie
RFA	<b>R</b> öntgen <b>f</b> luoreszenz <b>a</b> nalyse
s	<b>s</b> olid, fest
SCR	<b>S</b> elective <b>c</b> atalytic <b>r</b> eduction, selektive katalytische Reduktion
SiO <sub>2</sub> ; Silika	Siliziumdioxid
TEM	<b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskop
TEOS	<b>T</b> etraethyl <b>o</b> rthosilikat
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TPOT	<b>T</b> etra <b>p</b> ropyl <b>o</b> rthotitanat
Upm	<b>U</b> mdrehung <b>p</b> ro <b>M</b> inute
UV	<b>U</b> ltraviolett
VB	<b>V</b> alenz <b>b</b> and
XRD	<b>X</b> - <b>R</b> ay <b>D</b> iffraction, Röntgendiffraktometrie
Vol.-%	<b>V</b> olumenprozent



# 1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die zunehmende Luftverschmutzung wird aktuell als eines der wichtigsten Umweltprobleme Deutschlands beurteilt. Insbesondere Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) gehören zu den Komponenten, die bedrohlich für unsere Luftqualität sind. Im Jahr 2013 wurden nach Ermittlung des Umweltbundesamtes bei ca. 56 % der städtisch verkehrsnahen Messstationen für Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) Jahresmittelwerte oberhalb des aktuellen Grenzwertes von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft verzeichnet. Die Daten aus Passivsammlermessungen wurden hierbei noch nicht berücksichtigt und werden aus den Erfahrungen der vergangenen Jahre den genannten Wert voraussichtlich noch auf ca. 70% erhöhen [1].

Zum Schutze der Umwelt sind daher immer mehr Maßnahmen gefragt. Neben präventiven Schritten wie z.B. der Verminderung bzw. Einschränkung des Schadgasausstoßes durch die primären Emmissionsquellen, wie dem Straßenverkehr, industriellen Verbrennungsprozessen und der Landwirtschaft sind zusätzliche innovative Lösungen gefragt. Unter anderem wird nach Möglichkeiten gesucht, die Konzentration an bereits in der Luft oder im Wasser vorhandenen Schadstoffen zu verringern.

Hierdurch gelangte die Verbindung Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) immer näher in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen.  $\text{TiO}_2$  und modifizierte Spezies davon sind in der Lage unter Ausnutzung von elektromagnetischer Strahlung, organische und anorganische Verbindungen abzubauen. Bei der Strahlungsanregung werden Elektronen-Lochpaare generiert, die zur Oberfläche diffundieren können. Dort sind sie in der Lage verschiedenste Verbindungen direkt zu mineralisieren oder indirekt durch die Bildung von hochreaktiven Radikalen [2,3].

Dieses Prinzip der Photokatalyse findet daher bereits vielfach Anwendung in der Wasserreinigung, der Luftreinigung oder der Selbstreinigung von Oberflächen. Bei allen Anwendungen hat sich bislang  $\text{TiO}_2$  als effektivster Photokatalysator herausgestellt. Zudem verfügt  $\text{TiO}_2$  neben seinen photokatalytischen Eigenschaften zusätzlich über superhydrophile Eigenschaften. Hierdurch wird der selbstreinigende Effekt begünstigt, da photokatalytisch abgebauter Schmutz auf einer superhydrophilen Oberfläche bei Regen bspw. einfach weggespült wird [3–5].

Aus diesem Grund wurden gerade im Bauwesen diverse photokatalytische Materialien entwickelt, wie z.B. Dachziegel, Gläser, Fassadenfarben und zementbasierte Baustoffe [6–10].

Für gewöhnlich wird  $\text{TiO}_2$  für die meisten Anwendungen in Form von Nanopartikeln eingesetzt. Nanopartikel verfügen über spezielle Eigenschaften wie einer hohen spezifischen Oberfläche, neigen jedoch auch verstärkt zu Agglomeration [11,12]. Hierdurch ist eine homogene Verteilung nicht immer möglich [8]. Zudem können große

Mengen an Nanopartikeln, die besonders bei einer Herstellung im industriellen Maßstab vorkommen, eine gesundheitsschädliche Wirkung haben [13].

Aus diesem Grund existieren bereits Forschungen zur Analyse von mikroskaligem  $\text{TiO}_2$  [14]. Auch für andere Anwendungsbereiche wie z.B. der photokatalytischen Abwasserreinigung wären Photokatalysatoren mit größeren Partikeldurchmesser vorteilhaft, da sie so einfach wieder aus dem Wasser entfernt und für eine erneute Anwendung regeneriert werden könnten [15].

Unabhängig von den Anwendungsmöglichkeiten ist die Steuerung der Partikeleigenschaften nach wie vor in vielen Bereichen eine Herausforderung. Es bestehen noch viele nicht ausreichend untersuchte Ansätze und ungeklärte Aspekte, um den wachsenden Anspruch an maßgeschneiderten Materialien nachkommen zu können.

Eine Möglichkeit zur gezielten Kombination mehrerer Eigenschaften in einem System sind Kompositmaterialien. Diese bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Stoffen und können je nach Verbundsystem für verschiedene Zwecke interessant sein [16–18].

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Dissertation mit der Herstellung von Kompositmaterialien, die in verschiedenen Größen vom Mikrometer bis zum Millimeterbereich hergestellt werden können. Die Arbeit konzentriert sich auf Oberflächenkompositmaterialien nach dem Core-Shell Prinzip, die für den Hintergrund dieser Arbeit besonders geeignet sind. Für die photokatalytische Modifizierung wird nur eine dünne Schicht aus  $\text{TiO}_2$  auf die Oberfläche aufgebracht. Auf diese Weise können Kosten gespart und gleichzeitig die Eigenschaften der Nanopartikel im resultierenden Komposit vereinigt werden. Die Synthese erfolgt auf nasschemischen Weg basierend auf dem Sol-Gel-Prozess. Diese Methode ermöglicht sogar die Aufbringung von nanoskaliger Beschichtung unter milden Prozess-Temperaturen [18].

Im Hinblick auf eine kostengünstige Herstellungsmethode für derartige photokatalytische Materialien war das Ziel dieser Arbeit die Modifizierung verschiedener Bauzusatzstoffe auf Basis von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{TiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$  ist nicht nur ein gut verfügbares und günstiges, sondern auch inertes Material, dessen Einsatz in Baustoffen gut bekannt ist. Um den wirtschaftlichen Fokus zu verstärken, wurde neben einer organischen  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe zur Synthese der Modifizierung auch eine anorganische Alternative eingesetzt. Diese stammte direkt aus dem industriellen Sulfatprozess für die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Pigmenten. Der experimentelle Teil dieser Arbeit gliedert sich dementsprechend in zwei große Bereiche:

Zur systematischen Untersuchung wurde im ersten Teil Tetrapropylorthotitanat (TPOT) als organisch aufgebaute Vorläuferverbindung für die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen eingesetzt. Als Kernmaterial wurden zunächst  $\text{SiO}_2$ -Partikel nach dem Stöber Prozess [19] synthetisiert. Der Vorteil dieses Prozesses ist die Generierung von nahezu monodispersen  $\text{SiO}_2$ -Kugeln im Submikrometerbereich. Anschließend wurde das Kernmaterial schrittweise durch ausgewählte, industriell verfügbare  $\text{SiO}_2$ -Materialien aus dem Bauwesen mit ansteigender

Größenverteilung (Silikastaub, Quarzmehl und Sand) ausgetauscht und der Beschichtungsprozess gezielt angepasst.

Im zweiten experimentellen Teil wurden in einer intensiven Studie verschiedene Parameter der hydrothermalen Hydrolyse von Titanylsulfat, als anorganische  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe, variiert und die sich daraus ergebenden Einflüsse in Betracht gezogen. Auch dieser Teil der Studie untergliedert sich in die Beschichtung der ausgewählten  $\text{SiO}_2$ -Bauzusatzstoffe in verschiedenen Größen.

Der Erfolg der Beschichtungen wurde morphologisch, chemisch und mineralogisch nachgewiesen. Hierzu dienten diverse Methoden wie u.a. die Rasterelektronenmikroskopie, die Röntgendiffraktometrie und die Röntgenfluoreszenzanalyse. Dies sollte auch eine nähere Charakterisierung der Kompositmaterialeigenschaften ermöglichen.

Zudem erfolgte der Nachweis der photokatalytischen Aktivität der Materialien im Hinblick auf den Abbau von Stickstoffmonoxid als Modellschadstoff. Für einen besseren Vergleich mit anderen Studien wurde eine Methode in Anlehnung an die ISO 22197:2007 verwendet. Zudem wurde ein häufig verwendetes Referenzmaterial bei der Analyse der photokatalytischen Aktivität einbezogen. Gerade hinsichtlich der photokatalytischen Effizienz derartiger Kompositmaterialien in Bezug auf den Abbau von gasförmigen NO gibt es kaum vergleichbare wissenschaftliche Studien.

Teilweise wurde eine zweite standardisierte Methode, die den Abbau einer wässrigen Methylenblau-Farbstofflösung vorsah, hinzugezogen, um die Verwendung einzelner Materialien im wässrigen Medium sowie Selbstreinigungseigenschaften besser beurteilen zu können.

Ziel dieser Arbeit war es, zu prüfen, ob solche Kompositmaterialien mittels der angewendeten Methoden herstellbar sind und folglich photokatalytisch aktiv sind. Zudem sollte festgestellt werden, ob eine gezielte Zusammensetzung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  möglich ist und welchen Einfluss die Ausgangsstoffe dabei hatten. Weitere Erkenntnisse die aus den Einflüssen durch Variation verschiedener Parameter bei der Synthese erlangt wurden, sollen zudem dabei helfen einige Aspekte dieser komplexen Thematik besser aufzuklären. Hierdurch sollen die Grundlagen erweitert werden, um in Zukunft noch effizientere Photokatalysatoren für verschiedene Bereiche individuell und zielgerichtet herstellen zu können.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dargelegt, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Thema dieser Arbeit sind Kompositmaterialien, die mit Titandioxid photokatalytisch modifiziert wurden. Daher wird zunächst eine kurze Einführung in die Photokatalyse gegeben. In diesem Zusammenhang werden grundlegende Eigenschaften von Titandioxid sowie der aktuelle Forschungsstand in Bezug auf den Einsatz von Titandioxid im Bauwesen vorgestellt. Anschließend folgt eine kurzgefasste Literaturübersicht über photokatalytische Kompositmaterialien. Im letzten Teil wird explizit auf die Herstellungsmethoden von Titandioxid und speziell der Kompositmaterialien aus Siliziumdioxid und Titandioxid eingegangen.

### 2.1. PHOTOKATALYSE UND TITANDIOXID

#### 2.1.1 Einleitung Photokatalyse und Titandioxid

Der Begriff „Photokatalyse“ ist aktuell nach IUPAC<sup>1</sup> definiert als die Änderung der Rate einer chemischen Reaktion oder deren Initiierung mittels ultravioletter, sichtbarer oder infraroter Strahlung in der Anwesenheit eines Photokatalysators. Der Photokatalysator ist hierbei ein Katalysator, der nach Absorption der Lichtstrahlung zur chemischen Transformation der Reaktionspartner fähig ist. Im angeregten Zustand ist der Photokatalysator außerdem in der Lage wiederholt mit den Reaktionspartnern zu interagieren, Zwischenprodukte zu bilden und sich nach einem Zyklus einer derartigen Interaktion selbst zu regenerieren [20].

Die Forschung im Bereich der Photokatalyse gewann in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Dies lag nicht zuletzt daran, dass die Auswirkungen von stetig ansteigenden Industrie- und Verkehrsaufkommen zu wachsenden Problemen der Umwelt führten. Mit Hilfe des photokatalytischen Effektes ist es möglich, unter Ausnutzung von z.B. Sonnenlicht, organische und anorganische Verbindungen abzubauen. Aus diesem Grund wird es auch als eine vielversprechende Methode angesehen, um Schadstoffe in der Luft und im Wasser zu entfernen. Die meisten Studien fokussieren dabei insbesondere darauf die Effektivität des photokatalytischen Schadstoffabbaus weiter zu erhöhen und auch mögliche negative Auswirkungen zu ermitteln. Einige der Bereiche die dazu intensiv erforscht werden, sind z.B. die Synthese und die Eigenschaften von Photokatalysatoren. Hierbei wird unter anderem versucht durch Dotierungen, Modifizierungen und Änderung

---

<sup>1</sup> IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry - zu Deutsch "Internationale Union für reine und angewandte Chemie"

der Größe und Form der Photokatalysatoren die photokatalytischen Eigenschaften zu verbessern. Weiterhin werden die Mechanismen von photokatalytischen Abbaureaktionen in Bezug auf verschiedene organische und anorganische Verbindungen, die Charakterisierung der entstehenden Abbauprodukte, sowie der Einfluss der Umgebungsbedingungen untersucht. Die Anwendungsmöglichkeiten für Photokatalysatoren sind durch die Erkenntnisse der zahlreichen Untersuchungen bereits weit gefächert. Sie erstrecken sich vom Energie- und Umweltsektor bis hin zur Medizin oder Oberflächentechnik [21,22]. Beispiele sind die photokatalytische Abwasserreinigung in Kläranlagen oder die Wasserstofferzeugung durch photokatalytisch induzierte Wasserspaltung [2,23,24]. Die photokatalytische Behandlung von Krebszellen oder die Desinfizierung im Labor- und Krankenhausbereich sind nur einige Exempel für die vielfältigen Anwendungen im medizinischen Bereich [25,26].

Für die meisten Anwendungen wird der Photokatalysator Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) verwendet. Bei Anregung mit ausreichend hoher Energie verfügt es über eine hohe photokatalytische Aktivität und Superhydrophilität (Kap.2.1.2). Zudem ist  $\text{TiO}_2$  ungiftig, inert und resistent gegen Photokorrosion.  $\text{TiO}_2$  war bereits seit der Antike als Pigment bekannt. Anfang des 20. Jahrhunderts gewann die industrielle Pigmentherstellung aufgrund des ausgesprochen hohen Weißheitsgrades von  $\text{TiO}_2$  zunehmend an Bedeutung. Da  $\text{TiO}_2$  ungiftig ist, kommt es als Pigment nicht nur in Farben und Textilien zum Einsatz, sondern auch in Zahnpasta, Kosmetika, Lebensmitteln und Arzneistoffen.

In den 70er Jahren des 20. Jh. berichteten erstmals Fujishima et al. über die photokatalytische Spaltung von Wasser zur Wasserstofferzeugung durch  $\text{TiO}_2$  [27,28]. Aufgrund der Ölkrise, die zu dieser Zeit herrschte, stieg die Anzahl der Veröffentlichungen immer mehr an, da  $\text{TiO}_2$  als vielversprechendes Mittel zur Energieerzeugung angesehen wurde. Der Stellenwert der photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid für ökologische Zwecke wuchs zunehmend, nachdem kurze Zeit später Studien über die Fähigkeit von  $\text{TiO}_2$  zum Abbau von Cyanid in Wasser durch  $\text{TiO}_2$  veröffentlicht wurden [29,30].

Die Anzahl der Publikationen und Patente erfuhr vor allem in den Jahren 1995 bis 2000 einen regelrechten Boom [3,31]. Derzeit steht insbesondere der photokatalytische Abbau von Schadstoffen in Luft und Wasser im Fokus der  $\text{TiO}_2$ -Forschung.

Die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid sind für diese Arbeit von besonderer Bedeutung. In den Kap. 2.1.3 wird daher nochmal speziell darauf sowie auf aktuelle Anwendungen photokatalytischer Produkte im Bauwesen Bezug genommen. Im Kapitel 2.1.2 sollen jedoch zunächst die wichtigsten Eigenschaften von Titandioxid kurz vorgestellt werden.

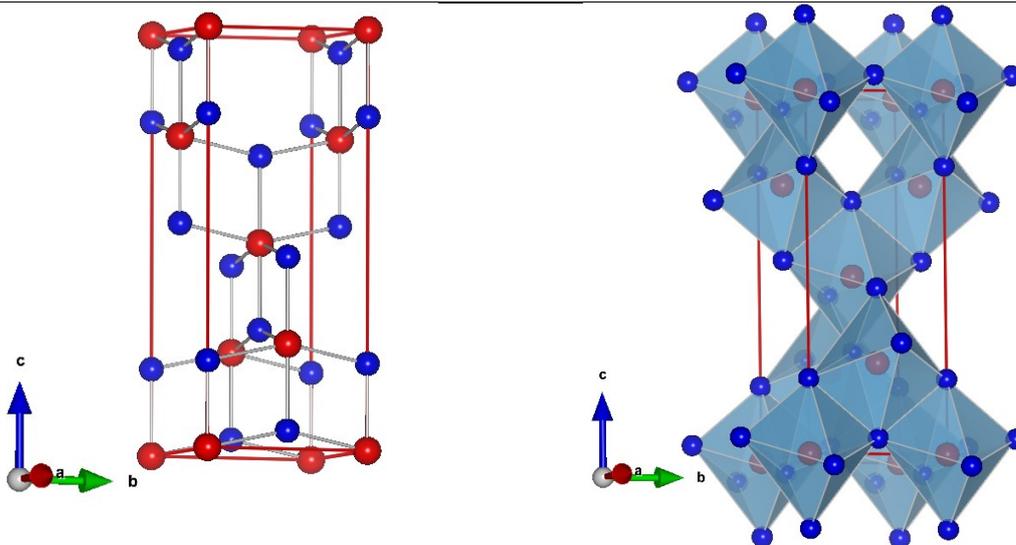
## 2.1.2 Allgemeine Eigenschaften von Titandioxid

Titandioxid ist polymorph und existiert in der Natur in den Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit. Rutil und Anatas können beide tetraedrischen Kristallsystemen zugeordnet werden, Brookit hingegen dem orthorhombischen. Die Sauerstoffatome sind in allen drei Modifikationen verzerrt oktaedrisch um die Titanatome angeordnet. Dabei bilden die Sauerstoffatome im Rutil eine hexagonal dichteste Packung. Im Anatas und Brookit dagegen bilden die Sauerstoffatome eine kubisch dichteste Packung. Die Hälfte der Oktaederlücken im Rutil bzw. der Tetraederlücken im Anatas sind durch Titankationen besetzt [32–34]. Tabelle 1 gibt die Kristallparameter wieder und Abb. 1 - Abb. 3 stellen schematisch die danach aufgestellten Elementarzellen sowie Ausschnitte der Kristallstrukturen der drei Modifikationen dar [34].

**Tabelle 1: Kristallparameter für Anatas, Rutil und Brookit [34]**

	Kristallsystem	Raumgruppen-Nr.	Raumgruppe	Gitterparameter [Å]		
				a	b	c
Anatas	Tetragonal	141	$I4_1/amd$	3,785	3,785	9,514
Rutil	Tetragonal	136	$P4_2/mnm$	4,594	4,594	2,959
Brookit	Orthorhombisch	61	Pbca	9,174	5,449	5,138

### Anatas



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der Elementarzelle (links) und Ausschnitt der Kristallstruktur (rechts) von Anatas. Blaue Kugeln: Sauerstoffatome; Größere rote Kugeln: Titanatome [Eigene Abbildung]

Rutil

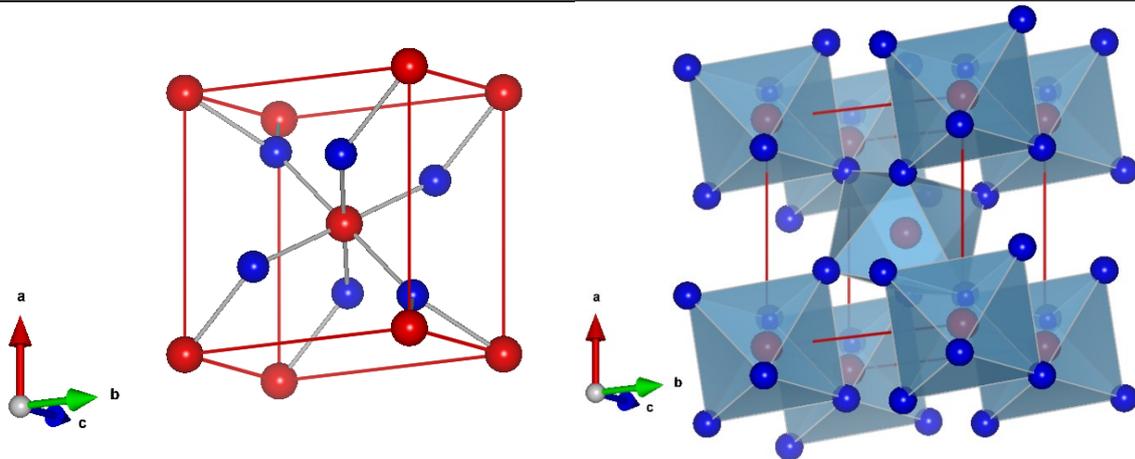


Abb. 2: Schematische Darstellung der Elementarzellen(links) und Ausschnitt der Kristallstruktur (rechts) von Rutil. Blaue Kugeln: Sauerstoffatome; Größere rote Kugeln: Titanatome [Eigene Abbildung]

Brookit

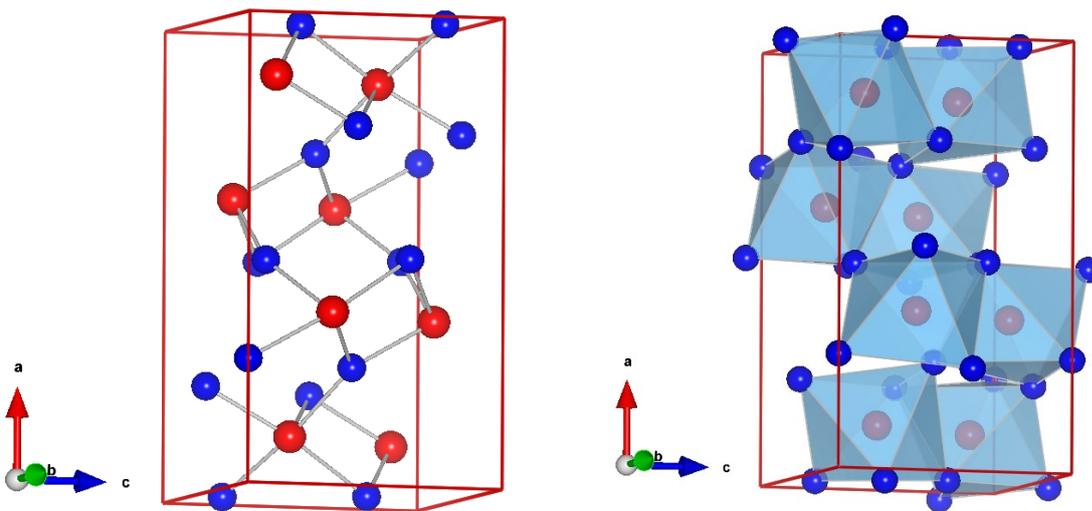
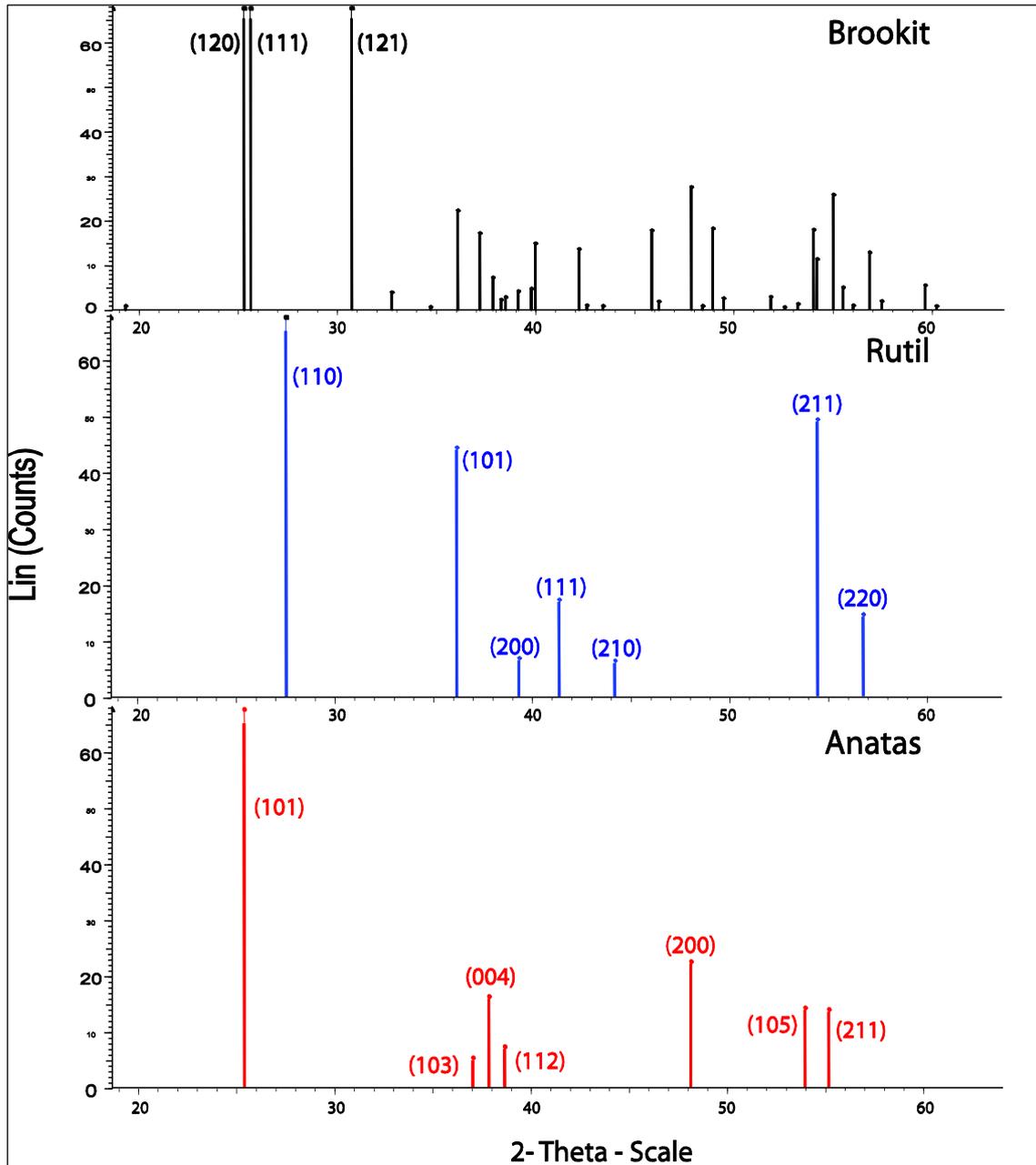


Abb. 3: Schematische Darstellung der Elementarzellen(links) und Ausschnitt der Kristallstruktur (rechts) von Brookit. Blaue Kugeln: Sauerstoffatome; Größere rote Kugeln: Titanatome [Eigene Abbildung]

Die Unterschiede in den Kristallstrukturen spiegeln sich in einer unterschiedlichen Peaklage in den Röntgendiffraktogrammen von Anatas, Rutil und Brookit wieder. Die jeweiligen Kristallflächen erzeugen charakteristische Reflexe bei der röntgendiffraktometrischen Analyse und sind in Abb. 4 gekennzeichnet.



**Abb. 4:** Charakteristische Peaks von Anatas, Rutil und Brookit in den jeweiligen Röntgendiffraktogrammen. Bei Brookit wurden für eine bessere Übersicht nur die intensivsten Peaks in der Abbildung den Kristallflächen zugeordnet [Eigene Abbildung basierend auf Daten der Datenbank JCDPS2 der ICDD3].

Ein weitere Eigenschaft in der sich die drei Modifikationen unterscheiden sind ihre Dichten. So hat Anatas eine Dichte von  $3,88 \text{ g/cm}^3$ , Brookit von ca.  $4,1 \text{ g/cm}^3$  und Rutil von  $4,26 \text{ g/cm}^3$ . Weiterhin ist Rutil die einzige thermodynamisch stabile Form. Brookit und Anatas wandeln sich ab ca.  $750^\circ\text{C}$  zu Rutil um. Die Mohshärten der drei Modifikationen liegen zwischen 5,5 (Anatas und Brookit) und 7 (Rutil). Bisher sind nur Anatas und Rutil

<sup>2</sup> JCDPS- Abkürzung für Joint Committee on Powder Diffraction Standards

<sup>3</sup> ICDD- Abkürzung für International Centre for Diffraction Data. Siehe [www.icdd.com](http://www.icdd.com)

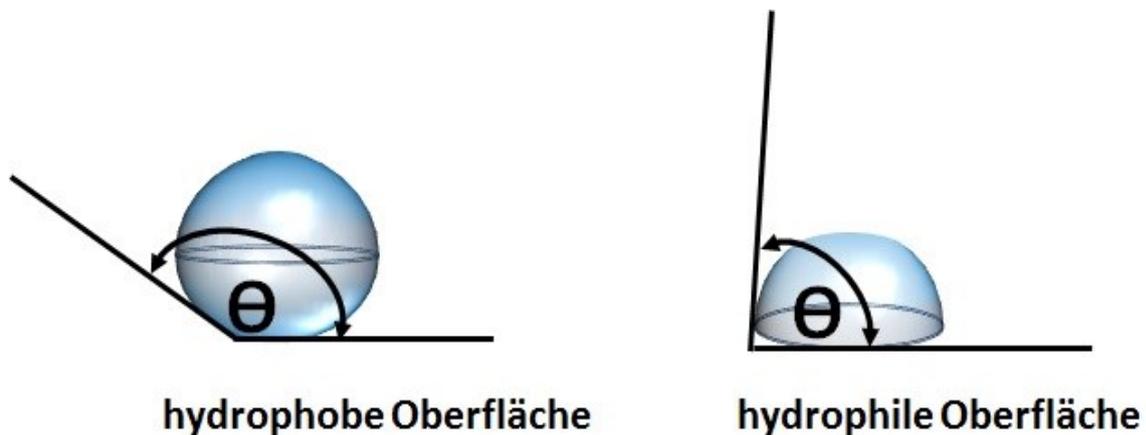
von technischer Bedeutung. Wegen ihrer hohen Brechzahl ( $n_{\text{Rutil}}=2,7$ ;  $n_{\text{Anatas}}=2,55$ ) werden beide als Weißpigmente eingesetzt. Wegen der niedrigeren Mohshärte kommt das weichere Anatas jedoch bevorzugt dort zum Einsatz wo Verschleißerscheinungen verringert werden sollen [32].

Für photokatalytische Zwecke wird überwiegend die Anatasmodifikation eingesetzt. Rutil und insbesondere Brookit haben bislang noch keine so große Bedeutung für die Photokatalyse erlangt wie Anatas. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass sowohl Rutil als auch Brookit durchaus hocheffiziente Photokatalysatoren sein können [35–37]. Eine weitere Möglichkeit stellt das Produkt „Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25“ von Evonik, welches nachfolgend nur als P25 bezeichnet wird. Es besteht aus einem Gemisch von Anatas und Rutil und wird durch Flammenpyrolyse aus Titan-tetrachlorid (TiCl<sub>4</sub>) hergestellt. Oftmals wird von einer Zusammensetzung von 70 - 80% Anatas und 20-30% Rutil gesprochen. Da es sich um ein industrielles Produkt handelt variiert die genaue Zusammensetzung von Charge zu Charge. Neuere Untersuchungen einer Charge des Materials ergaben eine Zusammensetzung von 76,3 M.-% Anatas, 10,6 M.-% Rutil sowie 13,0 M.-% amorpher Phase [38]. In einer anderen Studie von Othani et al. wurde ebenfalls neben einem Anteil von >70% Anatas und einem kleinen Anteil an Rutil eine geringe Menge an amorpher Phase ermittelt [39]. Wegen seiner hohen photokatalytischen Effizienz wird es oftmals in Studien als Vergleichsstandard verwendet [40,41].

Die photokatalytische Aktivität ist von mehreren Faktoren abhängig. Zum einen spielt die Bandlücke eine besondere Rolle. Titandioxid ist ein Halbleiter und besitzt somit eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Die Bandlücke von Anatas liegt bei ca. 3,2 eV, die von Rutil bei ca. 3,0 eV [34,42]. Jedoch wurden auch bereits abweichende Werte festgestellt. Besonders für die Bandlücke von Brookit wurden bislang Energien gefunden die sowohl kleiner als auch größer sind als die von Anatas. Da die genaue Bandlücke der Titandioxidmodifikationen nicht exakt bekannt ist, kann auch nicht die genaue energetische Lage von Valenz- und Leitungsband lokalisiert werden [43]. Die oberste Valenzbandkante bestimmt das Oxidationspotential und die unterste Leitungsbandkante das Reduktionspotential. Bei Anatas wird vermutet, dass die Energielevels dem Redoxpotential von adsorbierten Molekülen entsprechen. Dadurch können Elektronen leichter vom TiO<sub>2</sub> auf das adsorbierte Molekül übertragen werden. Jedoch spielen auch noch weitere Effekte wie z.B. Oberflächen- und Kristalleigenschaften eine Rolle. Die Versuche von Kominami et al. haben gezeigt, dass die Verringerung der Rekombinationsrate durch eine hohe Kristallinität und die Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit durch die Oberflächeneigenschaften dazu führen können, dass auch Brookit ein vielversprechender Photokatalysator sein kann [35].

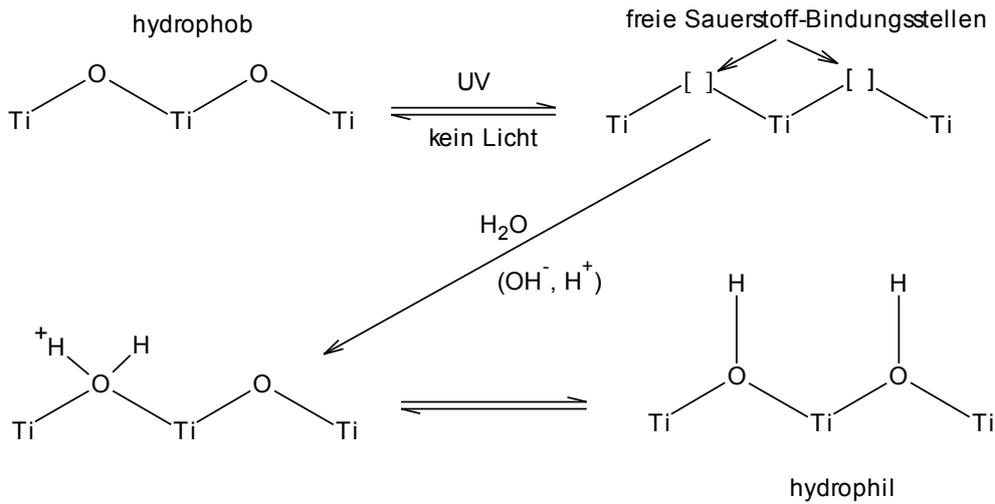
Eine andere besondere Eigenschaft, die neben der photokatalytischen, bei TiO<sub>2</sub>-Oberflächen beobachtet werden kann, ist die Superhydrophilie. Wie beim

photokatalytischen Effekt wird UV-Strahlung benötigt, um eine superhydrophile  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zu erhalten. Nach der UV-Bestrahlung sinkt der Wasserkontaktwinkel auf nahezu  $0^\circ$  [44–46]. Als Kontaktwinkel wird allgemein der eingeschlossene Winkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und der Festkörperoberfläche, auf der sich der Tropfen befindet, bezeichnet. Abb. 5 verdeutlicht dies am Beispiel eines Wassertropfens auf hydrophober und hydrophiler Oberflächen grafisch.



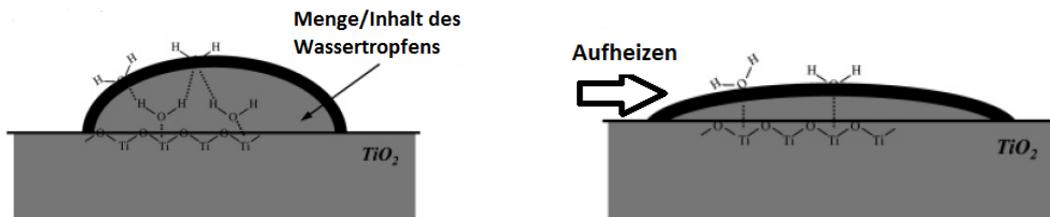
**Abb. 5:** Schematische Darstellung des Kontaktwinkels  $\theta$  eines Wassertropfens auf hydrophober (links) und hydrophiler Oberfläche (rechts) [Eigene Abbildung]

Der Kontaktwinkel ist abhängig von der Polarität der Flüssigkeit und der Oberfläche, sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Rauigkeit der Oberfläche. Bei gewöhnlichen hydrophilen Materialien ist der Kontaktwinkel kaum kleiner als  $10^\circ$ . Daher werden  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen mit Kontaktwinkel nahe  $0^\circ$  als „*superhydrophil*“ bezeichnet. Eine Erklärung für dieses Phänomen wurde erstmals 1997 von Wang et al. aufgestellt [45]. Sie gingen davon aus, dass durch Bestrahlung mit UV-Licht Sauerstofffehlstellen entstehen. Die  $\text{Ti}^{4+}$  Stellen wandeln sich dann in  $\text{Ti}^{3+}$  Stellen um, welche die Adsorption von Wassermolekülen begünstigen. Auf diese Weise entstehen an der Oberfläche OH-Gruppen mit teilweise zusätzlichen Ladungen, welche der Oberfläche superhydrophilen Charakter verleihen (siehe Abb. 6). [44–46]. Takeuchi et al. nahmen die Oberflächenspannung des Wassers als entscheidenden Faktor für den Ursprung dieses Effekts an [47]. Durch UV-Bestrahlung desorbiert an der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  adsorbiertes Wasser wieder, da die Strahlung aufheizend wirkt. Die Verringerung der Wassermenge durch Desorption verringert gleichzeitig die Anzahl an Wasserstoffbindungen im Wassertropfen. Dies wiederum resultiert in einer Verringerung der Oberflächenspannung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Clusters (siehe Abb. 7).

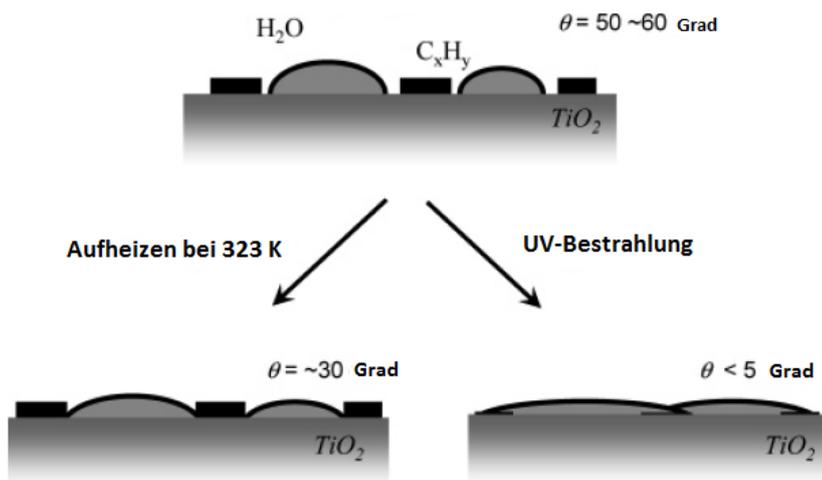


**Abb. 6:** Schematische Illustration des Mechanismus der photoinduzierten Superhydrophilie durch Entstehung von Sauerstofffehlstellen (nach [44])

Zusätzlich steht durch photokatalytisch abgebaute Kohlenwasserstoffe an der Oberfläche mehr Platz für die Ausbreitung des Wassers zur Verfügung (siehe Abb. 8).



**Abb. 7:** Schematische Illustration des Mechanismus der Superhydrophilie durch Desorption von Wasser (nach [47])

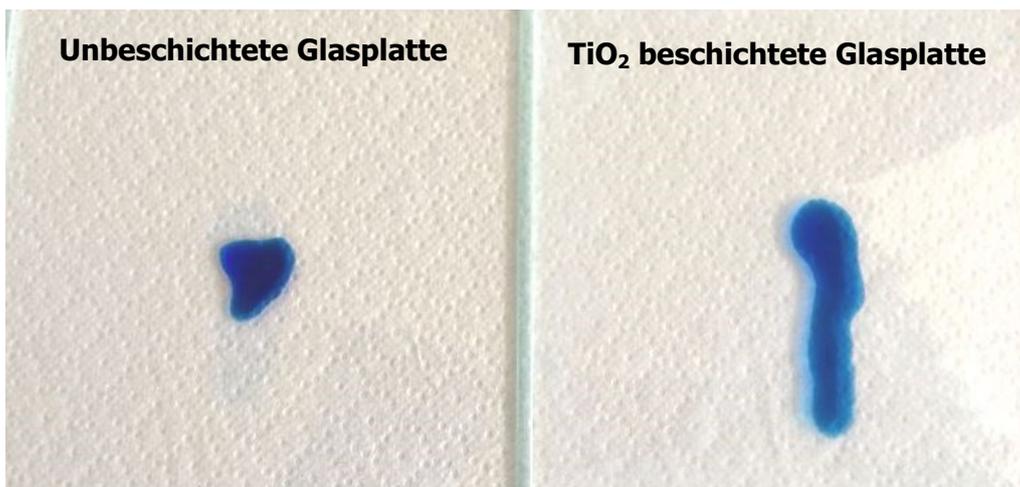


**Abb. 8:** Schematische Illustration des Mechanismus der Superhydrophilie durch photokatalytisch abgebaute Kohlenwasserstoffe (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) (nach [47])

In der Studie von Zorba et al. wurden sogar superhydrophile  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen durch dynamische Kontaktwinkelmessung nachgewiesen, ohne dass eine Vorbehandlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht stattgefunden hatte [48]. Eine mit porösem  $\text{TiO}_2$  beschichtete Glasoberfläche im Vergleich zu einer unbeschichteten Glasoberfläche zeigte eine nahezu vollständige Spreitung eines Wassertropfens innerhalb weniger hundert Millisekunden. Das  $\text{TiO}_2$  verfügte in diesem Fall über eine hierarchische Morphologie in drei Größendimensionen, wobei die makroskopische bei einigen hundert Nanometern, die zweite bei einigen Dekaden Nanometern und die kleinste bei nur einigen Nanometern lag. Zorba et al. gingen von einer intrinsischen Superhydrophilie des untersuchten  $\text{TiO}_2$  aus, die keiner Vorbehandlung mit Licht oder einer photokatalytischen Reaktion im Vorfeld bedarf [48].

Auch wenn die Hintergründe noch nicht vollständig und eindeutig aufgeklärt sind, so ist das Phänomen der Superhydrophilie ein wesentlicher Faktor für die Anwendung von  $\text{TiO}_2$  für selbstreinigende Materialien sowie zur Verhinderung des Beschlagens von Scheiben und Spiegeln. Die Selbstreinigung durch die superhydrophilen Eigenschaften des  $\text{TiO}_2$ , ist jedoch nur für glatte Oberflächen wie etwa die von Gläsern (z.B. Spiegel, Fenster) oder Keramiken (Fliesen, Dachziegel) geeignet.

Abb. 9 zeigt eine mit  $\text{TiO}_2$  beschichtete Glasplatte sowie eine unbeschichtete Glasplatte. Die Spreitung und die Filmbildung des gefärbten Wassertropfens auf der beschichteten Seite sind nach der UV-Bestrahlung deutlich zu erkennen. Durch das Spreiten des Wassertropfens wird die Lichtstreuung an den Tropfen vermindert. Hierauf basiert der „Anti-Fogging“<sup>4</sup>-Effekt.



**Abb. 9:** Beispiel für superhydrophile Oberflächen. Verhalten von gefärbtem Wasser auf  $\text{TiO}_2$  beschichteter und unbeschichteter Glasplatte nach UV-Bestrahlung [Eigene Abb.]

---

<sup>4</sup> Zu Deutsch: Anti-Beschlag-Effekt

### 2.1.3 Mechanismus TiO<sub>2</sub> Photokatalyse

Die Titandioxid - Photokatalyse beruht auf den Halbleitereigenschaften der Verbindung. Der erste Schritt der Halbleiter-Photokatalyse ist die Absorption von Photonen und die damit verbundene Anregung von Elektronen vom obersten besetzten Valenzband (VB<sup>5</sup>) in das niedrigste unbesetzte Leitungsband (LB<sup>6</sup>) mit höherem Energiezustand. Voraussetzung für diesen Prozess ist die Absorption von Strahlungsenergie die größer oder gleich der Bandlückenenergie ( $E_g$ ) ist. Bei Titandioxid in der Anatasmodifikation entspricht diese der UV-A-Strahlung (<380 nm). Die Absorption der UV-A-Strahlung führt zur Anhebung eines Elektrons in das Leitungsband ( $e_{LB}$ ). Gleichzeitig entsteht eine Fehlstelle im Valenzband mit positiver Ladung ( $h^+_{VB}$ ). Die negativen und positiven Ladungen liegen aufgrund der Coulomb'schen Anziehungskräfte als Elektronen-Lochpaare (Exzitonen) vor. Falls es nicht bereits im Inneren oder auf der Oberfläche des Halbleiters zu Rekombination der entgegengesetzten Ladungen gekommen ist, stehen sie an der Oberfläche für die Reaktion mit adsorbierten organischen und anorganischen Verbindungen zur Verfügung [29,32,44]. Abb. 10 stellt das vereinfachte Bändermodell sowie den Ablauf der Photokatalyse schematisch am Beispiel von TiO<sub>2</sub> dar.

Der Grund für die ausgezeichneten photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid ist vor allem die hohe oxidative Aktivität der photogenerierten  $h^+$ -Ladungen im Halbleiter, deren Redoxpotential bei pH 7 bei etwa +2,53 V vs. SHE<sup>7</sup> liegt [29]. Das Redoxpotential der korrespondierenden Elektronen liegt nur bei -0,52 V vs. SHE, ist jedoch ausreichend für die Entstehung von Superoxidradikalen ( $O_2^{\bullet-}$ ) und Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ). Die positiven  $h^+$ -Ladungen reagieren entweder direkt mit adsorbierten organischen Verbindungen oder zunächst mit Wasser wobei Hydroxyl-Ionen zu Hydroxylradikalen ( $OH^{\bullet}$ ) oxidiert werden. Diese können ihrerseits wieder zu reaktivem Wasserstoffperoxid kombinieren. Auch ist die Bildung von Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ) möglich. All diese reaktiven Spezies sind ihrerseits in der Lage z.B. beim Abbau von Schadstoffen mitzuwirken [44]. Die Radikale reagieren entweder direkt an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit adsorbierten Verbindungen (heterogene Photokatalyse) oder treten in die Gasphase über und initiieren dort den Abbau von gasförmigen Reaktionspartnern (homogene Katalyse). Abb. 11 und Abb. 12 zeigen schematisch die Entstehung von verschiedenen Radikalen. Die Bildung der genannten Radikale ist nur möglich, da deren Redoxpotentiale innerhalb der Bandlücke von TiO<sub>2</sub> liegen. Abb. 12 illustriert dies indem die energetischen Lagen des VB und des LB

<sup>5</sup> Entspricht dem höchst besetzten Molekülorbital in der Molekülchemie – In Englisch: Highest occupied molecular orbital (HOMO)

<sup>6</sup> Entspricht dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital in der Molekülchemie – In Englisch: Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

<sup>7</sup> Standardwasserstoffelektrode (engl. *Standard Hydrogen Electrode*, kurz SHE)

von  $\text{TiO}_2$  und die Potentiale für verschiedene Redoxprozesse schematisch dargestellt werden.

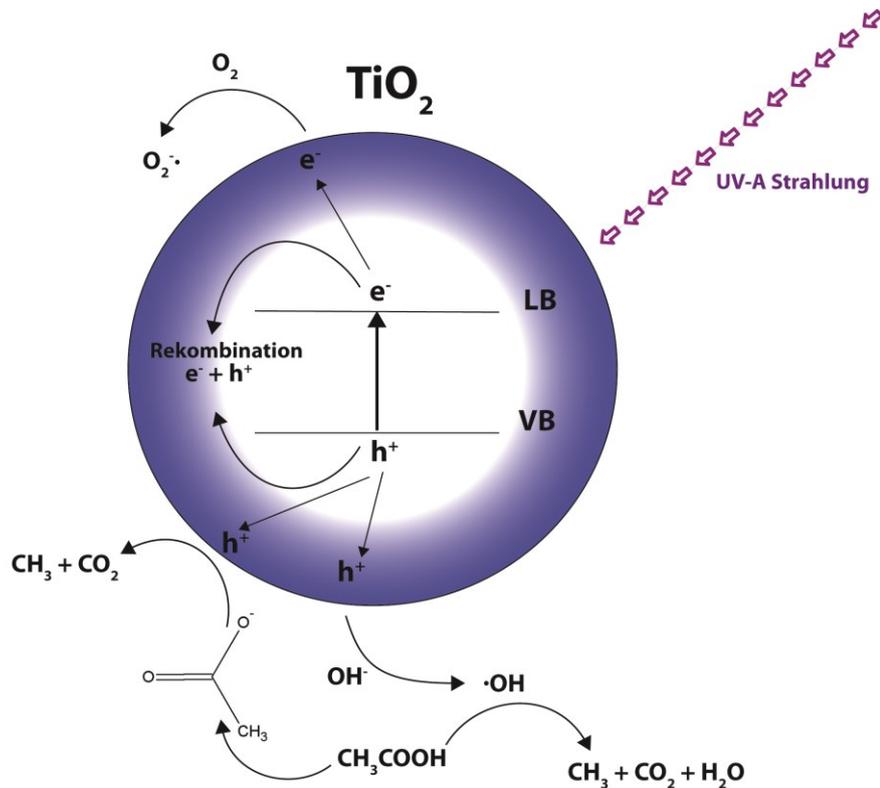


Abb. 10: Schematische Darstellung der Photokatalyse am Beispiel des Bändermodells von  $\text{TiO}_2$  in Anwesenheit von Wasser, Sauerstoff bzw. Essigsäure (nach [44,49])

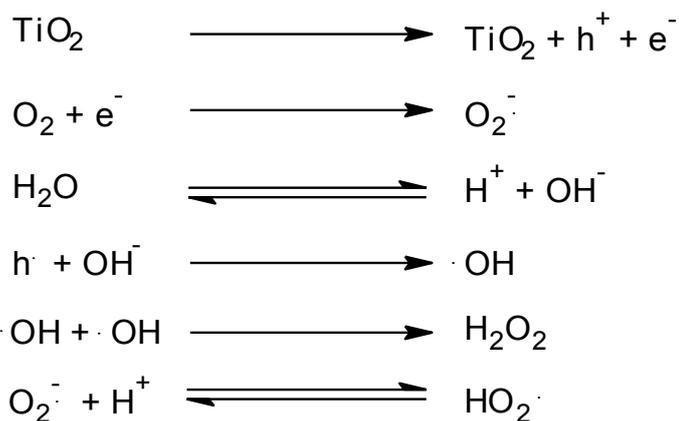
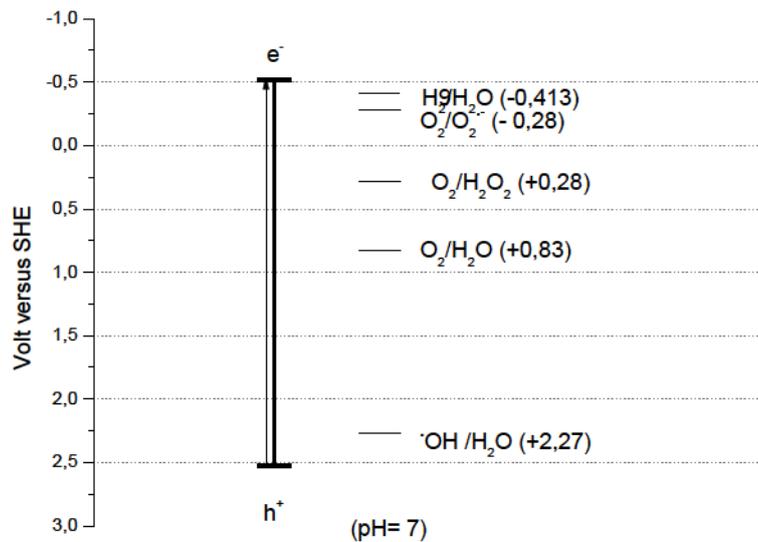


Abb. 11: Wichtige Reaktionen bei der Photokatalyse mit  $\text{TiO}_2$  in der Übersicht (nach [44,50])



**Abb. 12:** Redoxpotentiale verschiedener Prozess auf einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche mit  $\text{pH}=7$  (nach [29])

### 2.1.4 Photokatalytischer Abbau von Stickoxiden

Derzeit steht vor allem der photokatalytische Abbau von Stickoxiden im Vordergrund aktueller Forschungen im Bereich der Photokatalyse. Stickoxide sind wesentlich für die Verschmutzung der Luft durch Industrie und Autoabgase verantwortlich. Sowohl N(II)-oxid (NO) als auch N(IV)-oxid ( $\text{NO}_2$ ) sind giftige Gase, die umweltschädigend sowie gesundheitsgefährdend sein können [51–53]. Auf unterschiedlichste Weise wird versucht, den schädlichen Einfluss einzudämmen. Neben den primären Methoden die darauf abzielen die Emission der Stickoxide zu begrenzen, existieren sekundäre Methoden wie bspw. die selektive katalytische (SCR<sup>8</sup>) und nichtkatalytische Reduktion (SCNR<sup>9</sup>). Auch die photokatalytische Oxidation zählt zu den sekundären Methoden und wird als vielversprechende und innovative Möglichkeit gesehen, da neben Stickoxiden auch organische Schadstoffe abgebaut werden können [54].

Es existieren verschiedene nationale und internationale Normen, um die Ermittlung der Effizienz der photokatalytischen Oxidation zu regeln [55]. In der italienischen Norm UNI 11247 [56] oder der französischen Norm XP B44-011 [57] wird bspw. ein Gemisch aus NO und  $\text{NO}_2$  verwendet. In der ISO 22197-1 [58] wird Stickstoffmonoxid (NO) als Modellsubstanz herangezogen, um die Effizienz des photokatalytischen Abbaus zu überprüfen. Die ISO-Norm dient auch als Grundlage der photokatalytischen Messungen dieser Arbeit. Daher wird nachfolgend der aktuelle Stand der Forschung bezüglich des NO-Abbaus wiedergegeben.

<sup>8</sup> SCR- Abkürzung für "selective catalytic reduction"

<sup>9</sup> SCNR – Abkürzung für "selective non-catalytic reduction"

Die photokatalytische Entfernung von Stickoxiden gliedert sich in drei Arten: die Photokatalytische Oxidation, die Photokatalytische Zersetzung und die Photosensitive katalytische Reduktion (photo-SCR). Die Photokatalytische Oxidation führt in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser zu einer Umwandlung des Schadstoffs in Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), welche wieder von der Oberfläche entfernt werden muss, damit diese weiterhin aktiv bleibt. Die beiden zuletzt genannten Arten verlaufen beide reduktiv und führen letztendlich zu einer Umwandlung des Schadgases in z.B. Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O) [54]. Die Bildung von NO<sub>2</sub> ist bei allen Prozessen möglich. Dieses sollte wiederum in Nitrate umgesetzt werden. Hierzu muss es sich jedoch auf der photokatalytischen Oberfläche befinden und darf nicht entweichen.

Bei der photokatalytischen Oxidation führen die bei der Photokatalyse typischerweise erzeugten Radikale wie Hydroxylradikale (OH<sup>•</sup>) und Superoxidradikale (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (siehe Gleichung 2.1-2.8 und vgl. Kap. 2.1.3) dazu, dass NO über Zwischenstufen zu HNO<sub>3</sub> reagiert [54,59–61]:



Für die photokatalytische Zersetzung von NO wurde von Bowering et al. angenommen, dass NO durch ein Elektron zu einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom zersetzt wird (s. Gleichung 2.9) [62]. Das Elektron stammt aus dem in Formel 2.1 dargestellten typischen Prozess der Photokatalyse. Als Photokatalysator wurde in der Studie eine Charge des P25 Materials von Evonik verwendet.

Das Stickstoffatom kann anschließend mit einem weiteren NO-Molekül zu N<sub>2</sub>O reagieren bzw. kann ein NO-Molekül mit einem Sauerstoffatom zu NO<sub>2</sub> reagieren (Gleichung 2.10-2.11). Folgereaktionen des N<sub>2</sub>O zu molekularem Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) sind ebenfalls möglich (Gleichung 2.12) [54,62].



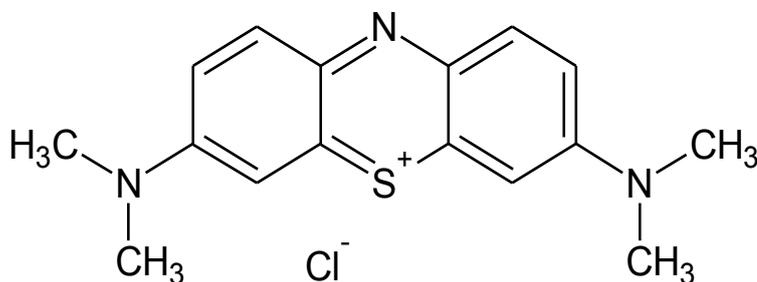
Die photoselektive katalytische Reduktion führt ebenfalls zur Umwandlung von Stickoxiden zu bspw. molekularem Stickstoff. Der Prozess findet bei Lichteinwirkung auf der Oberfläche des Photokatalysators statt. Der Unterschied hierbei liegt jedoch darin, dass ein Reduktionsmittel, häufig Kohlenmonoxid (CO), zum Einsatz kommt. Die Gleichungen 2.13-2.14 verdeutlichen den Prozess noch einmal [54,62,63]:



### 2.1.5 Photokatalytischer Abbau von Methylenblau

Neben dem photokatalytischen Abbau von NO wurden in dieser Arbeit in einigen Fällen auch Untersuchungen zum Abbau von Methylenblau (MB) durchgeführt. Diese Methode wird sehr häufig in der Wissenschaft als Nachweismethode für die Aktivität von Photokatalysatoren verwendet, da die Abnahme der blauen Farbe sehr einfach photometrisch verfolgt werden kann [64–67]. In Deutschland existiert die DIN 52980 [68] welche die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von Oberflächen durch den Abbau von MB beschreibt.

MB hat die Summenformel  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$  und eine molare Masse von 319,86 g/mol. Die Strukturformel der Verbindung ist in Abb. 13 zu sehen.



**Abb. 13: Strukturformel von Methylenblau**

Der Farbstoff kommt in Form von verschiedenen Hydraten vor und enthält dabei bis zu 22% Wasser. Die Einwirkung von UV-Strahlung bei Anwesenheit von Titandioxid führt zur photokatalytischen Oxidation und vollständigen Zersetzung von Methylenblau. Üblicherweise werden wässrige Lösungen des Farbstoffs verwendet. Dadurch stehen als

Oxidationsmittel neben den photogenerierten Löchern auch OH-Radikale ( $\text{OH}^\bullet$ ) zur Verfügung [69]. Die Entstehung von  $\text{OH}^\bullet$  und anderen reaktiven Verbindungen durch photokatalytisch aktiviertes  $\text{TiO}_2$  wurde bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben.

Houas et al. stellten einen möglichen Weg für die Zersetzung von Methyleneblau dar, nachdem sie verschiedene Intermediate mittels GC/MS und LC/MS detektieren konnten [69].

Der erste Schritt der Degradation eines MB-Moleküls ist nach ihren Erkenntnissen die Spaltung der funktionellen Gruppe  $\text{R-S}^+=\text{R}'$  durch ein OH-Radikal (2.15).



Abb. 14 zeigt den von Hous et al. vorgeschlagenen Weg sowie weitere Zwischenprodukte der Degradation von MB. Als Endprodukte entstehen aus den intermediären Kohlenstoffverbindungen gasförmige Kohlendioxidmoleküle ( $\text{CO}_2$ ) und aus den Schwefel- und Stickstoffresten Sulfat-Ionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Ammonium-Ionen ( $\text{NH}_4^+$ ) und Nitrat-Ionen ( $\text{NO}_3^-$ ) [69].

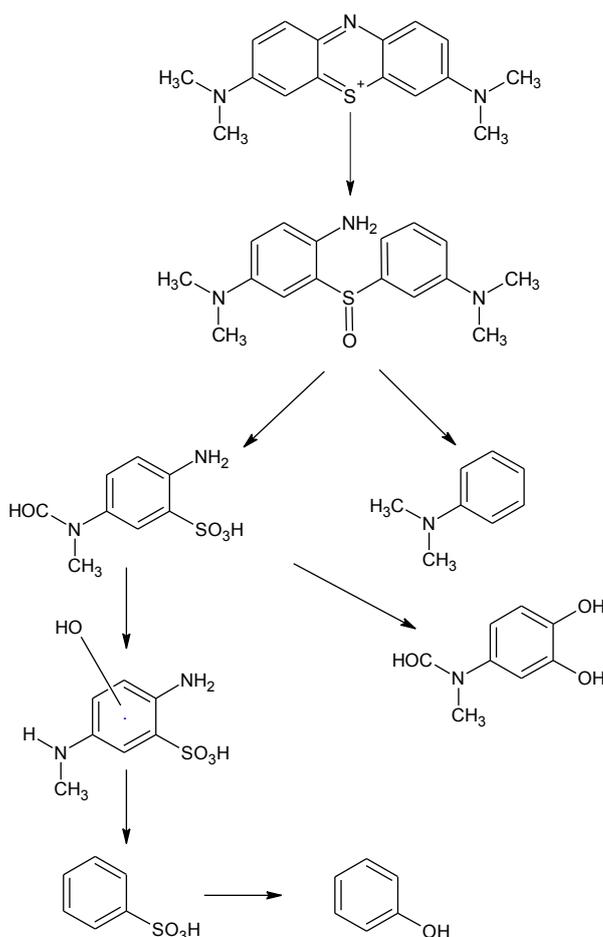


Abb. 14: Möglicher Weg der Zersetzung von Methyleneblau nach Houas et. al. [69]

### 2.1.6 Titandioxid in Bauprodukten

Die Anwendung von photokatalytisch aktivem  $\text{TiO}_2$  ist ein aktuelles Thema. Ihren Ursprung fanden die Photokatalyse sowie deren ersten Anwendungen in Japan. Mittlerweile ist die Bandbreite an  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Produkten groß und sie werden weltweit vertrieben. Insbesondere Häuserfassaden, Dächer und Straßen stellen große Flächen zur Verfügung die sich für photokatalytische Anwendungen anbieten. Daher sind besonders  $\text{TiO}_2$ -modifizierte Baustoffe attraktiv. Neben der Schadstoffminderung kommt die selbstreinigende Wirkung der Flächen durch den superhydrophilen Charakter von  $\text{TiO}_2$  hinzu. Zudem konnte eine antifungale und antibakterielle Wirkung nachgewiesen werden [70]. Auch im Innenraumbereich ist die Anwendung von  $\text{TiO}_2$  attraktiv. Durch zusätzliche Modifizierungen mit Übergangselementen oder mit Phtalocyaninderivaten z.B. kann der Absorptionsbereich von  $\text{TiO}_2$  in das sichtbare Spektrum hinein erweitert werden [71–73]. Auf diese Weise kann  $\text{TiO}_2$  auch im Innenraum Schadstoffe abbauen. Diese stammen beispielsweise von Ausdünstungen gesundheitsschädlicher Verbindungen aus Möbeln, Putzmitteln oder Wandfarben und sind vermutlich Auslöser für Krankheiten wie das Sick-Building-Syndrom [74,75]. Es existieren auch in Deutschland bereits zahlreiche Baustoffe wie z.B. Zemente, Dachziegel, Fliesen, Gläser und Pflastersteine mit photokatalytischen Eigenschaften [76–78]. Einige Beispiele werden in Abb. 15 gezeigt. Ganze Gebäude wurden ebenfalls bereits mit  $\text{TiO}_2$  modifizierten Baustoffen errichtet wie bspw. die Kirche „Dives in Misericordia“ in Rom/ Italien oder eine Kunsthalle in Chambéry/ Frankreich [78].



**Abb. 15:** Beispiele für photoaktive Baustoffe [79]

In Europa steht vor allem die Luftverbesserung in den innerstädtischen Bereichen durch solche Produkte im Vordergrund, da Grenzwerte bereits vielerorts überschritten werden. Nach wie vor findet diesbezüglich Forschung statt und es wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Pilotprojekte gestartet, um die modifizierten Baustoffe in der Praxis zu testen. Im Fokus der Anwendungen stehen neben dem Abbau von organischen Verbindungen und  $\text{SO}_2$  der Abbau von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  [7,80–83]. Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben wurde, entsteht bei der photokatalytischen Oxidation auch  $\text{NO}_2$ . Die Entfernung von  $\text{NO}_2$  durch Umwandlung in Nitrat ist nur möglich, wenn das Gas nicht von der photokatalytischen Oberfläche entweicht. Auch hier bietet der Baustoff als Substrat einen Vorteil. Das in einer zementären Oberfläche eingebundene  $\text{TiO}_2$  könnte das  $\text{NO}_2$ -Gas umwandeln, während die Zementmatrix dafür sorgt, dass das Gas während dieser Zeit adsorbiert bleibt und nicht entweicht [55].

Das photokatalytisch aktive  $\text{TiO}_2$  wird für gewöhnlich in Form von Nanopartikeln angewendet, da diese über eine hohe spezifische Oberfläche verfügen. Für die Anwendung von  $\text{TiO}_2$  in Baustoffen gibt es prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten. In der ersten Methode wird das  $\text{TiO}_2$  in den Baustoff eingemischt. Dies kommt z.B. für Pflastersteine oder andere Betonelemente in Frage. Der  $\text{TiO}_2$  modifizierte Baustoff wird dann für etwa Pflastersteine als ca. 3 cm dicke Vorsatzschicht aufgebracht. Hierdurch ist selbst bei Abrasion der Oberfläche noch  $\text{TiO}_2$  vorhanden. Die Abrasion sorgt auch dafür, dass Schmutz von der Oberfläche entfernt werden, welche die photokatalytische Aktivität des darunter liegenden  $\text{TiO}_2$  beeinträchtigen würden. In der zweiten Methode wird das  $\text{TiO}_2$  als oberflächliche, dünne Beschichtung auf den Baustoffuntergrund aufgetragen. Diese Variante hat den Vorteil, dass auch eine nachträgliche Behandlung von bereits vorhandenen Oberflächen möglich ist. Sie eignet sich daher gut für Fassaden und Wände. Hassan et al. untersuchten die Abrasion und den photokatalytischen Abbau von  $\text{NO}$  nachdem Betonproben mittels der beiden genannten Varianten mit  $\text{TiO}_2$  behandelt wurden [84]. Für die erste Variante wurden 3 und 5 M.-%  $\text{TiO}_2$  bezogen auf den Zement verwendet. Für die zweite Variante wurde ein wässriges  $\text{TiO}_2$ -Sol (2 M.-%) verwendet, welches auf den erhärteten Beton aufgesprüht wurde. Eine weitere Methode sah vor das  $\text{TiO}_2$  (3 und 5 M.-%) auf den noch nicht ganz erhärteten Beton aufzustreuen. Dies erwies sich jedoch als nicht effizient genug. In den beiden anderen Fällen konnte jedoch eine ausreichende Beständigkeit und photokatalytische Effizienz erreicht werden [84].

Einige Beispiele für die großflächige Anwendung von photokatalytischen Pflastersteinen zur Luftreinigung zeigen Projekte in den Niederlanden und Deutschland. In den Niederlanden (Hengelo) und in Deutschland (Kassel) wurden 2010/2011 photokatalytisch aktive Pflastersteine auf Teststraßen verlegt, welche  $\text{TiO}_2$  in der obersten Schicht beinhalteten [8,76]. Jedoch konnten in beiden Fällen keine signifikanten Reduktionen der

NO<sub>x</sub>-Konzentrationen festgestellt werden. Das Wetter spielte dabei eine wesentliche Rolle. Regen und Morgentau sorgten dafür, dass die photokatalytische Oberfläche nicht wirken konnte. Grund hierfür ist die Benetzung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche durch Wasser wodurch die Schadstoffe nicht mehr so gut adsorbieren konnten. Eine zu hohe Luftfeuchtigkeit wirkt sich somit negativ auf den photokatalytischen Abbau aus [85]. In Hengelo wurden die Steine zusätzlich zweimal in einem Abstand von etwa drei Monaten mit einer photokatalytischen Suspension eingesprüht. An diesen beiden Tagen war es besonders sonnig und die Messungen zeigten einen NO<sub>x</sub>-Abbau von 45 bzw. 55% [76]. Auch in anderen Ländern wie Italien, Belgien oder Österreich existieren mittlerweile verschiedene TiO<sub>2</sub>-modifizierte Bauwerke. Neben Straßen und Gebäuden werden auch Tunnel mit TiO<sub>2</sub> ausgestattet. Hierbei kommen auch modifizierte Farben zum Einsatz. Ein Beispiel für die Anwendung von TiO<sub>2</sub> in Tunneln ist der Tunnel „Umberto I“ im Zentrum Roms. Dieser wurde mit 9000 m<sup>2</sup> photokatalytisch modifizierter Farbe auf Zementbasis ausgestattet. In der dazugehörigen Studie wurde festgestellt, dass der NO<sub>x</sub>-Wert um mehr als 20% sank [86]. Weitere photokatalytisch modifizierte Tunnel befinden sich z.B. in den Niederlanden und Belgien [87]. In Deutschland wird derzeit erstmals ein Tunnel in Berlin mit TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren ausgestattet. Hierzu werden aktuell spezielle Rektoren gebaut, welche den Photokatalysator sowie die UV-Lampen beinhalten und die belastete Tunnelluft ansaugen können. Da das Projekt (FK 09.184) der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) erst kürzlich begonnen hat (2014), existieren hierzu noch keine Ergebnisse. Weitere Beispiele für großflächige Anwendungen von TiO<sub>2</sub> in Deutschland sind eine photokatalytisch modifizierte Lärmschutzwand an der A1 bei Osnabrück (BASt FK 6311000) , der Krohnstiegtunnel an der B433 am Flughafen Hamburg (BASt FK 6311005) oder die Petersbergerstraße in Fulda (DBU AZ 25306-31) [88–92].

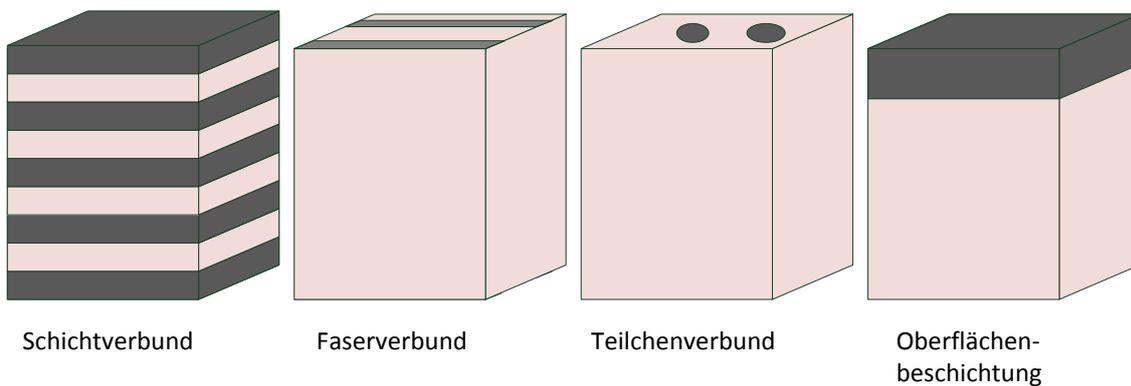
## 2.2 PHOTOKATALYTISCHE KOMPOSITMATERIALIEN

### 2.2.1 Einleitung Kompositmaterialien

Komposite sind Verbundwerkstoffe aus zwei oder mehreren Materialien. Ihre Herstellung verfolgt meist die Absicht die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Werkstoffe miteinander zu vereinigen. Das Produkt zeigt dabei Eigenschaften, über die die einzelnen Komponenten allein nicht verfügen. Durch die Möglichkeit der unabhängigen Auswahl der Art und Konzentration der Materialien und der Herstellungsmethode können die Zusammensetzung und die Eigenschaften gezielt eingestellt und angepasst werden. Dadurch ist es möglich maßgeschneiderte Materialien für verschiedenste Anwendungen zu erhalten. Zudem können durch diese Methode auch kosteneffizientere Materialien gewonnen werden [16,18]. Komposite in makroskaligen Dimensionen wie z.B. Beton,

Zahnfüllungen oder Laminat sind bereits aus dem Alltag bekannt. Beispiele für natürliche Komposite sind Holz oder Knochen. Mittlerweile existiert jedoch auch eine große Bandbreite an „Nanokompositen“. Die Struktureinheiten einer oder mehrerer Komponenten darin befinden sich im nanoskaligen Bereich (1 – 100 nm nach IUPAC<sup>10</sup>) [17].

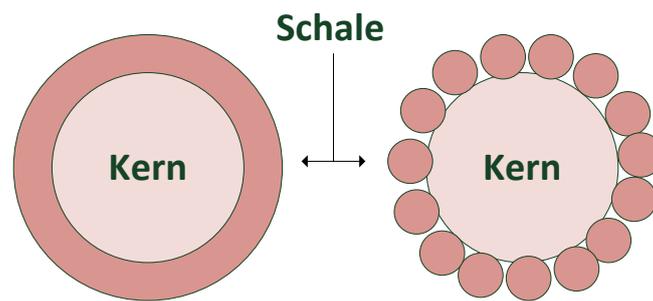
Allgemein kann unterschieden werden zwischen Schichtverbund, Faserverbund, Teilchenverbund und Oberflächenbeschichtung. Abb. 16 illustriert die verschiedenen Gruppen schematisch [93].



**Abb. 16: Schematische Darstellung von verschiedenen Verbundarten bei Kompositen [Eigene Abbildung]**

Diese Studie beschränkt sich auf die Untergruppierung der Oberflächenbeschichtung. Im Speziellen konzentriert sich die Arbeit dabei auf Komposite die nach dem Kern-Schale-Modell aufgebaut sind. Abb. 17 veranschaulicht schematisch zwei Formen des Kern-Schale-Aufbaus. Die Größenskala in der sich die Komposite bewegen, erstreckt sich von mehreren hundert Nanometern bis zu einigen wenigen Millimetern. Die Größe des Kernmaterials bestimmt hierbei im Wesentlichen die Größe des Kompositsystems. Die Schale kann entweder durchgängig sein und den Kern vollständig einschließen oder ist aus einer Vielzahl von Partikeln zusammengesetzt, wie in Abb. 17 dargestellt.

<sup>10</sup> Nach IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry, zu Deutsch: Internationale Union für reine und angewandte Chemie



**Abb. 17: Komposite aus zwei Komponenten nach dem Kern-Schale-Modell [Eigene Abbildung]**

Kern-Schale-Partikel verschiedenster Zusammensetzung werden bereits in diversen Bereichen eingesetzt. In der Medizin dienen Wirkstoffe, die mit einer Schutzschicht aus Polymeren ummantelt wurden, als biokompatible Materialien. Eine zusätzliche Modifizierung mit Eisenoxid, kann beispielsweise zur Lokalisierung und Zerstörung von Krebszellen dienen. Durch die Wahl von Kernen im Nanomaßstab ist ein einfaches Diffundieren ins Gewebe möglich [94]. In der Halbleiterindustrie hingegen werden beispielsweise lumineszierenden Materialien in Kern-Schale-Kompositen kombiniert, um eine verstärkte Lumineszenzausbeute zu erhalten [95]. Diese Arbeit beschränkt sich auf die photokatalytische Modifizierung von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit  $\text{TiO}_2$  nach dem vorgestellten Modell. Daher konzentriert sich auch der nachfolgende aktuelle Stand der Forschung auf derartige  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite.

### 2.2.2 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite

$\text{TiO}_2$ -beschichtetes  $\text{SiO}_2$  wurde schon in verschiedenster Form hergestellt. Die häufigsten Darstellungsformen sind die als dünne Schichten oder mit einem faserartigen oder sphärischen  $\text{SiO}_2$ -Körper (siehe Abb. 18) [65,96–99]. Reines  $\text{TiO}_2$  wurde bereits in einer noch größeren morphologischen Vielfalt hergestellt wie in Abb. 19 zu sehen ist. Das  $\text{TiO}_2$  kann dabei eine glatte, poröse oder nadelförmige Ausprägung annehmen. Derartige Strukturen könnten demnach auch als  $\text{TiO}_2$  Beschichtung fungieren.

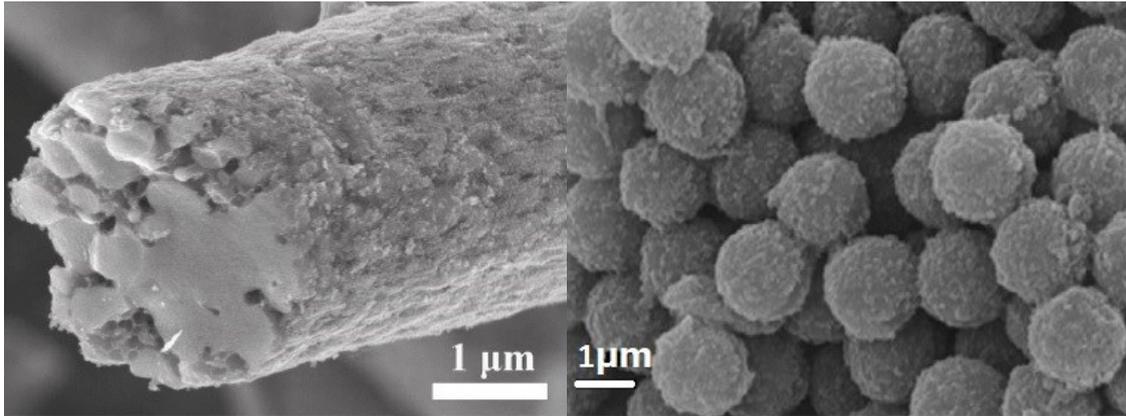


Abb. 18: Beispiele für TiO<sub>2</sub>-beschichtete SiO<sub>2</sub>-Materialien [97,98]

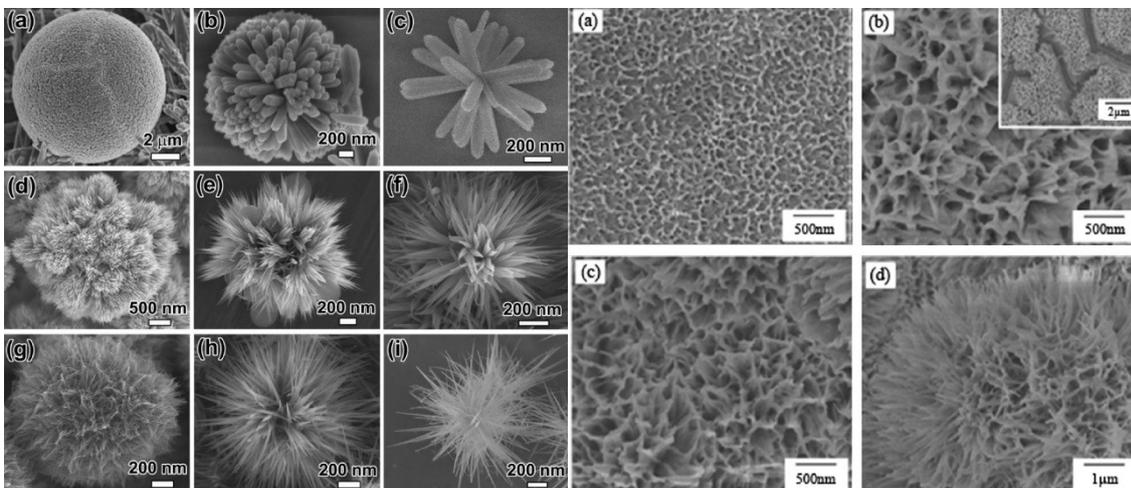


Abb. 19: REM- Aufnahmen von dendritischen TiO<sub>2</sub>- Strukturen [100–102]

SiO<sub>2</sub> wird deswegen bevorzugt als Substrat für solche Komposite verwendet, da es chemisch inert ist und Redox-Reaktionen an dessen Oberfläche nicht beeinflusst [103]. SiO<sub>2</sub>-Partikel sind aufgrund der äußerst schwachen Van-der-Waals-Anziehungskräfte zwischen ihnen und dem Medium zudem stabil gegenüber Koagulation. Weiterhin ist SiO<sub>2</sub> das am häufigsten vorkommende Mineral in der Erdkruste. Es ist somit gut verfügbar und kostengünstig [16,103]. Zudem ist gerade im Bauwesen der Einsatz von SiO<sub>2</sub> geläufig und somit auch dessen Verhalten in Baustoffen. Neuere Forschungen befassen sich sogar mit dem Einsatz von nanoskaligen Silika in Beton, welches zum einen die Hydratation des Zementes positiv beeinflusst und zum anderen die Festigkeit erhöht [104]. Silika in verschiedensten Größen ab wenigen 100 nm wird weiterhin in „ultrahochfester Beton“ eingesetzt, um die Packungsdichte und damit die spätere Festigkeit zu erhöhen [105]. Für die Herstellung von amorphem, kolloidalem SiO<sub>2</sub> hat sich in der Laborpraxis der Stöber-Prozess bewährt [19]. Hierdurch können hoch monodisperse SiO<sub>2</sub>-Kugeln mit einstellbarer Größe im Submikrometerbereich (50 -1000 nm) hergestellt werden. Der Prozess wird in Kap. 2.3.2 nochmals näher erläutert.

Die Anwendung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen ist aufgrund des hohen Brechungsindex von TiO<sub>2</sub> z.B. als Weißpigmente oder als Spezialglas für optische Anwendungen geeignet [106,107]. Wegen ihrer optischen Eigenschaften finden sie auch Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen [41]. Eine Großzahl der Anwendungen von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Systemen erfolgt jedoch im photokatalytischen Bereich. Einige wenige Beispiele sind der Einsatz als photokatalytische Desinfizierung, als photokatalytisches Papier, als photokatalytische Selbstreinigung oder zum photokatalytischen Schadstoffabbau [99,108–110]. Diese Arbeit konzentriert sich auf zuletzt genanntes Beispiel des photokatalytischen Schadstoffabbaus.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten für die Interaktion von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>. Die erste wäre eine rein physikalische Verknüpfung (durch Van-der-Waals-Kräfte), die zweite wäre die Ausbildung von chemischen Si-O-Ti-Bindungen. Verantwortlich dafür, welche Art der Interaktion auftritt, sind im Wesentlichen die verwendeten Ausgangsstoffe für die Herstellung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen. Wie erwähnt ist SiO<sub>2</sub> relativ inert. Aus diesem Grund ist die Synthese von Metalloxiden auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche schwierig. Als reaktive Anknüpfstellen auf der Oberfläche dienen OH-Gruppen. Um mit diesen reagieren zu können, sind hochreaktive Ti-Vorläuferverbindungen wie Ti-Alkoxide oder TiCl<sub>4</sub> erforderlich. Sauerstoff fungiert dabei als Brücke und verbindet das Ti-Atom mit der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>. Die Ausbildung von Si-O-Ti-Bindungen kann einen großen Einfluss auf die elektronischen und photokatalytischen Eigenschaften des Kompositmaterials haben. Es ist möglich, dass es zu einer Vergrößerung der Bandlücke kommt. Lassaletta et al. fanden für Anatas eine Bandlücke von ca. 3,2 eV, für eine TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Verbindung hingegen eine vergrößerte Bandlücke von ca. 4,1 eV [111,112]. Eine größere Bandlücke führt zu einem größeren Oxidationspotential für photogenerierte Löcher (h<sup>+</sup>) und einem höheren Reduktionspotential der korrespondierenden Elektronen (e<sup>-</sup>) bei photokatalytischen Prozessen [112]. In der Studie von Machidda et al. wurde weiterhin berichtet, dass bei Anwesenheit einer bestimmten Menge SiO<sub>2</sub> die Transformation von Anatas zu Rutil unterdrückt werde und auf diese Weise die photokatalytische Aktivität verbessert wurde [113]. In einer Studie von Tong et al. wurde ebenfalls festgestellt, dass die Anatasphase mit zunehmenden Anteil von SiO<sub>2</sub> im Kompositsystem stabilisiert wurde [41]. Anatas gilt verbreitet als photokatalytisch aktivere TiO<sub>2</sub>-Phase [42,49,55]. In der Studie von Tong et al. dienten die TiO<sub>2</sub>-Partikel die mit SiO<sub>2</sub> beschichtet wurden zur Verwendung in Farbstoffsensibilisierten Solarzellen [41].

SiO<sub>2</sub> kann außerdem die Adsorption bestimmter Verbindungen begünstigen, wenn diese eine höhere Affinität zu SiO<sub>2</sub> zeigen als zu TiO<sub>2</sub>. Ein Beispiel ist Rhodamin-6G, welches auf SiO<sub>2</sub> adsorbiert jedoch nicht auf TiO<sub>2</sub> [112,114,115]. Auch dies kann die photokatalytische Aktivität verbessern.

Eine weitere Möglichkeit ist  $\text{SiO}_2$  als inerte Zwischenschicht zu verwenden, wie in der Arbeit von Lee [116] oder Wilhelm et al. [117] die einen Bariumferrit- bzw. einen Eisenoxidkern verwendeten, um den Kompositen neben photokatalytischen zusätzlich magnetische Eigenschaften zu verleihen.

Hauptsächlich, wie auch in dieser Studie, wird das  $\text{SiO}_2$  jedoch als kostengünstigeres Füllmaterial verwendet. Dies erlaubt es photokatalytische Partikel kostengünstig in verschiedenen Größen herzustellen.

### 2.2.3 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite im Bauwesen

Im Gegensatz zu reinem Titandioxid, existieren nur wenige Studien über die Anwendung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Systemen in Baustoffen. Dabei können SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Partikel einige Vorteile gegenüber reinem TiO<sub>2</sub> bieten. Gerade für Bauprojekte bei denen der Einsatz von TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren geplant ist und große Mengen an TiO<sub>2</sub> erforderlich sind, wären Kompositmaterialien eine kostengünstigere Alternative. Die Anwendung von reinem Titandioxid geschieht üblicherweise in Form von Nanopartikeln, aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche. Nanopartikel können jedoch zyto- und genotoxisch wirken und besonders bei hohen Konzentrationen kann das gesundheitliche Risiko groß sein. Je größer die Partikel jedoch sind, umso geringer wird jedoch dieses Risiko [13,118–120]. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite in Form von Kern-Schale-Partikeln bspw. können in verschiedenen Größen hergestellt werden unter Beibehaltung einer hohen spezifischen Oberfläche. Di Virgilio et al. wiesen dies speziell am Beispiel von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Partikeln in einer ihrer Studien nach [118]. Sie verglichen die toxischen Eigenschaften von nano-TiO<sub>2</sub>-Partikeln von etwa 20 nm und SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Partikeln von etwa 500-600 nm auf *in-vitro* Rattenzellen. Dabei stellten sie fest, dass die Kern-Schale-Partikel weniger toxisch wirkten, als die reinen Nanopartikel. Eine höhere Konzentration an Kompositmaterial im Vergleich zu nano-TiO<sub>2</sub> war erforderlich, um eine Reduktion der Zellaktivität zu beobachten [118]. Ein weiterer Vorteil der Anwendung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen ist deren geringere Neigung zur Agglomeration im Vergleich zu reinem nano-TiO<sub>2</sub>. Nanopartikel neigen allgemein stark zur Agglomeration [11,12]. Durch die geringe Größe kommen zwischenmolekulare Wechselwirkungen wie die Van-der-Waals-Anziehungskräfte zum Tragen. Ein höherer Energieaufwand ist nötig, um eine Reagglomeration zu bewirken. In Baustoffen kann dieser Effekt eine inhomogene Verteilung des Photokatalysators zur Folge haben, wie in Abb. 20 zu sehen ist [8].



**Abb. 20:** TiO<sub>2</sub> modifizierter Pflasterstein [8]

Trotz der hier und in Abschnitt 2.2.2 erwähnten Vorteile ist die Herstellung und Anwendung von photokatalytischen SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Systemen für Baustoffe bisher nur wenig erforscht.

Kapridaki et al. stellten SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokomposite für die photokatalytische Beschichtung von Marmorstein her [121]. Die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel waren in einer Silikamatrix eingeschlossen. Bei der Herstellung über den Sol-Gel-Prozess wurde Polydimethylsiloxan (PDMS), ein organisches Silika-Oligomer, hinzugegeben, um dem Material hydrophobe Eigenschaften zu verleihen. Anschließend wurde das Sol auf Marmorstein aufgetragen. Ein Milliliter einer 1 mM Methylenblaulösung diente als Farbstoff, um den photokatalytischen Abbau durch UV-Strahlung nachzuverfolgen. Nach zweistündiger Bestrahlungszeit wurde für die Probe mit separaten TiO<sub>2</sub>-Domänen in der Silikamatrix, sowie den meisten und größeren Anataskristallen, die beste photokatalytische Aktivität festgestellt [121].

Die Studie zeigte außerdem, dass es möglich ist während des Herstellungsprozess durch Zusatz von weiteren Chemikalien, wie in diesem Fall PDMS, gewünschte Eigenschaften wie Hydrophobizität hinzuzufügen. Eine weitere Studie von Tokarsky et al. die parallel zur Bearbeitung dieser Studie [122] veröffentlicht wurde, behandelt ebenfalls die Beschichtung von Quarzpartikeln mit TiO<sub>2</sub> [123]. Während diese Arbeit auch andere Systeme wie amorphen Silikastaub (<1µm), Quarzmehl (<50 µm) und Sand (<1mm) betrachtet, wurden in der Studie von Tokarsky et al. nur Quarzsandpartikel verwendet. Der Größenbereich wurde nicht angegeben, jedoch konnte anhand der veröffentlichten REM-Aufnahme auf Partikel im Mikrometerbereich geschlossen werden. In der Studie von Tokarsky et al. wurde Titanylsulfat in Gegenwart des Quarzmaterials hydrolysiert. Hierdurch wurde TiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche der Quarzpartikel abgeschieden. Anders als in dieser Arbeit wurden keine weiteren Einflussfaktoren bei der Beschichtung untersucht. Die TEM-Aufnahmen in der Publikation von Tokarsky et al. zeigen deutlich, dass keine Ummantelung der Partikel stattgefunden hatte. Vielmehr hatte eine Adsorption von TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten bzw. -Aggregaten unterschiedlicher Größe auf der Quarzoberfläche stattgefunden. Die photokatalytische Aktivität wurde in wässrige Lösung anhand des Modellfarbstoffs „Acid Orange 7“<sup>11</sup> nachgewiesen. Komposite mit einer Beschichtung aus 28% Rutil und 72% Anatas zeigten die beste photokatalytische Aktivität. Im Kapitel 2.3.2 wird auf einige Herstellungsmöglichkeiten derartiger Kompositmaterialien eingegangen.

---

<sup>11</sup> Acid Orange 7- IUPAC Name: sodium 4-[(2E)-2-(2-oxonaphthalen-1-ylidene) hydrazinyl] benzenesulfonate; Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S

## 2.3 HERSTELLUNG VON $\text{TiO}_2$ UND $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -KOMPOSITMATERIALIEN

### 2.3.1 Synthese von $\text{TiO}_2$

Die industrielle Herstellung von Titandioxidpigmenten geschieht über zwei Methoden: den Sulfatprozess oder den Chloridprozess. Hierbei werden unterschiedliche Rohstoffe als Ausgangsmaterialien verwendet. Beim Sulfatprozess wird zumeist Ilmenit zu Titanylsulfat und beim Chloridprozess größtenteils natürlicher oder synthetischer Rutil zu Titan-tetrachlorid umgesetzt. Aus diesen anorganischen Vorstufen wird durch weitere Prozesse Titandioxid hergestellt. Die Produkte aus beiden Verfahren werden überwiegend als Weißpigmente verwendet. Das Rutil aus dem Chlorverfahren besitzt je nach Partikelgrößenverteilung ein etwas höheres Aufhellvermögen und ein stärkeres Streuvermögen.

Anatas aus dem Sulfatverfahren wird dagegen bevorzugt bei der Papierherstellung oder in der Textilindustrie als Pigment eingesetzt, da es weicher ist und den Verschleiß und die Abnutzung von Schneidewerkzeugen verringert [32,124].

Bei  $\text{TiO}_2$ -Synthesen im Labormaßstab werden neben den beiden zuvor erwähnten anorganischen  $\text{TiO}_2$ -Vorstufen organische Vorstufen verwendet, um nanoskaliges  $\text{TiO}_2$ -Pulver herzustellen. Für den industriellen Bedarf sind die organischen Materialien zu kostspielig. Für Forschungszwecke eignen sie sich jedoch hervorragend, um neben einfachen sphärischen Partikeln auch nadelförmige, filmartige oder sogar 3-Dimensionale Strukturen zu erhalten. Bei den organischen Vorstufen handelt es sich um Titan(IV)-Alkoxide welche im Vergleich zu den anorganischen Materialien langsamer zu  $\text{TiO}_2$  reagieren, wodurch die Synthese kontrollierter abläuft und die Morphologie gezielter von außen zu beeinflussen ist.

Nachfolgend werden die industriellen und laborüblichen Methoden kurz vorgestellt, die am häufigsten für die  $\text{TiO}_2$ -Herstellung verwendet werden. Detaillierter wird dabei auf die Hydrolyse von Titanylsulfat und Titan(IV)propoxid eingegangen, da die Synthesen dieser Arbeit auf diesen Ausgangsstoffen beruhen.

## Industrielle Verfahren

### Sulfatprozess:

Beim Sulfatprozess wird im ersten Schritt titanhaltiges Erz (Ilmenit) mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Aufschlusskuchen umgesetzt. Dieser Sulfatkuchen enthält neben den titanhaltigen Sulfaten auch Eisensulfate und Sulfate anderer Metalle, die im Erz vorhanden sind. Anschließend findet eine Auslaugung statt, um die Metallsalze aufzulösen. Dem Prozess wird zusätzlich Eisenschrott zugeführt, um vorhandene  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zu reduzieren, da diese einfacher wieder aus der Lösung als Grünsalz auszukristallisieren sind. Hierzu wird der Aufschlusskuchen abgekühlt. Dies ist bei der Weißpigmentherstellung erforderlich, da andernfalls durch die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, beim anschließenden Hydrolyseprozess auch rotes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entstehen würde. Weitere unlösliche Bestandteile werden ebenfalls abfiltriert und es verbleibt das Titanoxidsulfat (Titanylsulfat,  $\text{Ti}(\text{O})\text{SO}_4$ ) in der Lösung.

Anschließend folgt die Hydrolyse des Titanoxidsulfats und dessen Umsetzung zu Titandioxid. Sowohl großtechnisch als auch im Labor geschieht dies durch Zugabe von Wasser und Erhitzen, wobei Metatitansäure ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) ausfällt. Diese wird beim Kalzinieren zu Titandioxid umgesetzt.

Beim Sulfatprozess entsteht in erster Linie Anatas. Durch Zugabe von Rutilkeimen nach der Hydrolyse kann die spätere Modifikation des Titandioxides jedoch gezielt eingestellt werden.

Das so erhaltene  $\text{TiO}_2$  wird anschließend unter Zugabe von Alkali- oder Phosphatsalzen geglüht. Dabei kommt es zu einem Einbau dieser Fremdionen in das Kristallgitter von Titandioxid. Für die Anwendung als Weißpigment z.B. in Farben ist dies sehr nützlich, da hierdurch die Witterungsstabilität begünstigt wird. Die Fremdatome fungieren als Rekombinationszentren für Exzitonen die bei UV-Einstrahlung gebildet werden. Für den Einsatz als Photokatalysator sind Rekombinationszentren nicht gewünscht, um eine hohe Ausbeute an Elektronen-Loch Paaren zu generieren, die an der Oberfläche des Titandioxids für oxidative und reduktive Reaktionen bereitstehen (Vgl. Kap. 2.1.3) [32,124].

Kalzinert wird bei der Pigmentherstellung bei ca.  $1000^\circ\text{C}$ . Für die Synthese von Photokatalysatoren sind solch hohe Temperaturen ungeeignet, da sich dann die bevorzugte Anatas-Modifikation vollständig zu Rutil umwandelt.

Das Sulfatverfahren wurde 1915 von den norwegischen Wissenschaftlern Farup und Jebsen für die industrielle Titandioxidproduktion entwickelt und wird seit 1919 angewendet. Norwegen verfügt über ein großes Ilmenitvorkommen, welches bereits seit dem 18. Jahrhundert bergmännisch abgebaut wird [125].

Das Zeitalter der Industrialisierung und die daraus resultierende Entwicklung des Sulfatverfahrens trieb die Forschung im Bereich der Titandioxidsynthese weiter voran. Es wurde erkannt, welche Bedeutung die komplexen physikalisch chemischen Prozesse während der Hydrolyse des Titanylsulfats, der Alterung und der Kalzination auf die Eigenschaften des fertigen Titandioxides haben. Alterung und Kalzinationstemperatur z.B. entscheiden über einige wesentlichen Eigenschaften des späteren Titandioxids, wie die Partikelgröße und Kristallinität.

Insbesondere für den Verfahrensschritt der Hydrolyse des Titanylsulfats bestand ein großes industrielles Forschungsinteresse. Im Vordergrund der Pigmentindustrie standen vor allem eine hohe Ausbeute und ein hohes Aufhellvermögen.

Einer der ersten grundlegenden Forschungsarbeiten zur Hydrolyse von Titanylsulfat stammen von Hixson et al. [126,127] aus dem Jahr 1933. Sie stellten unter anderem den großen Einfluss der Titandioxidkonzentration und der Säurekonzentration zur Erreichung hoher Ausbeuten mit wirtschaftlicher Bedeutung fest.

### Chloridprozess:

Beim, gegenüber dem Sulfatprozess später entwickelten, Chloridprozess wird synthetischer Rutil, welcher hauptsächlich aus Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) (oder *Leucoxen*<sup>12</sup>) gewonnen wird, mit Chlorgas und Koks zu Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) umgesetzt.

Durch Destillation bzw. Sublimation, wird das  $\text{TiCl}_4$  von anderen vorhandenen Chloriden getrennt und anschließend bei einem Sauerstoffüberschuss zu  $\text{TiO}_2$  verbrannt. Für die Pigmentherstellung wird während dieses Vorgangs durch die Zugabe einer geringen Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form von  $\text{AlCl}_3$  (0,5 -1,5 M.-%) die Witterungsstabilität des sich bildenden Rutils verbessert und die Feinheit des Pigments gefördert. Zur Erzeugung von Anatas wird ausschließlich das zuvor beschriebene Sulfatverfahren verwendet [32,124].

### Laborübliche Verfahren

Im Labor werden hauptsächlich Titan-Alkoxide, Titan-tetrachlorid oder Titanylsulfat als Ausgangsstoffe für die Herstellung von  $\text{TiO}_2$  mittels verschiedener Methoden eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten Methoden werden nachfolgend kurz vorgestellt.

### Hydrothermale Methode:

Die hydrothermale Synthese bezeichnet eine Methode bei der die Reaktion in wässriger Lösung und bei definierten Temperatur- und Druckverhältnissen stattfindet. Dieses

---

<sup>12</sup> Gemenge aus eisen- und titanhaltigen Mineralen. Kommt eher selten vor.

Verfahren verwendet organische als auch anorganische Vorstufen zur Herstellung von  $\text{TiO}_2$ .

In der Studie von Sayilkan et al. wurde z. B. eine Titan-tetra-isopropoxid (TTIP)-Lösung in n-Propanol als organischer Ausgangsstoff verwendet. Eine Mischung aus Hydrogenchlorid-n-propanol wurde bei der Herstellung tropfenweise in die TTIP-Lösung gegeben und für 10 Minuten gerührt. Der Ansatz wurde anschließend in einen Teflonautoklaven überführt und bei  $200^\circ\text{C}$  für 2 h erhitzt. Durch diesen Prozess konnte  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmorphologie erhalten werden [128].

### Solvothermale Synthese:

Die solvothermale Methode unterscheidet sich von der hydrothermalen Methode darin, dass andere Lösungsmittel anstelle von Wasser verwendet werden. Durch den Einsatz von organischen Lösungsmitteln mit hohen Siedepunkten können somit Reaktionen auch bei höheren Temperaturen durchgeführt werden [101]. Beispielsweise stellten Kim et al. nanokristallines  $\text{TiO}_2$  in Toluol her [129]. Titanisopropoxid diente als Ausgangsstoff und wurde für die Synthesen in ein Gemisch aus Toluol als Lösungsmittel und Ölsäure als Tensid gelöst. Nach 24 h Rühren wurde der Ansatz für 20 h bei  $250^\circ\text{C}$  autoklaviert. Anschließend wurde Aceton bei Raumtemperatur hinzugegeben, um das Produkt auszufällen. Die nano- $\text{TiO}_2$ -Partikel zeigten je nach Verhältnis der Ausgangsstoffe polyedrische ( $\varnothing \approx 6$  nm) bis stäbchenförmige Gestalt ( $\varnothing \approx 3$  nm, Länge  $\approx 20$  nm) mit zunehmendem Anteil an Titanisopropoxid.

Liao et al. stellten zunächst eine wässrige Titan(IV)-sulfat-Lösung her [130]. Diese wurde unter ständigem Rühren mit Ammoniak versetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach 20 h Alterungszeit wurde das Präzipitat gewaschen und in Ethanol oder Gemischen aus  $\text{H}_2\text{O}$ /Ethanol (1:4; 1:1; 4:1) dispergiert. In einem Eisbad wurde anschließend tropfenweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugegeben. Der ganze Ansatz wurde danach zunächst bei  $78^\circ\text{C}$  für vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Schließlich wurde der so behandelte Ansatz bei  $120^\circ\text{C}$  für 15 h autoklaviert, um nanokristallines  $\text{TiO}_2$  zu erhalten.

Es ergab sich je nach Lösungsmittel und Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$  eine andere Morphologie. So änderte sich bspw. die Form der Partikel bei Herstellung in reinem Ethanol und zunehmendem Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$  von rechteckig zu stäbchenförmig. Beim photokatalytischen Abbau von Phenol zeigten die Partikel die in einem 1:4  $\text{H}_2\text{O}$ /Ethanol Gemisch hergestellt wurden die höchste Aktivität, die Partikel die in reinem Ethanol hergestellt wurden zeigten dagegen die geringste Aktivität [130].

Mikroemulsionsmethode:

Bei der Mikroemulsionsmethode existieren zwei nicht miteinander mischbare Phasen, für gewöhnlich eine Öl (O)- und eine Wasserphase (W). Kleine Tröpfchen von Wasser in Öl (W/O) oder Öl in Wasser (O/W) werden durch Tenside stabilisiert und sorgen für den thermodynamischen Erhalt der Mikroemulsion. Bei den Tensiden handelt es sich im Allgemeinen um langkettige Moleküle mit einem hydrophilen Ende und einem hydrophoben Kohlenwasserstoffende. Entsprechend ihrer Affinität orientieren sich die Enden in der Emulsion in Richtung Öl- oder Wasserphase und bilden dadurch Mizellen (O/W) bzw. reverse Mizellen (W/O). Die auf diese Weise entstandenen Bläschen können als Reaktionskammern für die Bildung von Nanopartikeln dienen. Durch Einstellen des Verhältnisses von Wasser bzw. Öl und Tensid wird die Größe der Bläschen im Nanometermaßstab eingestellt [101,131]. Für die Synthese von nano-TiO<sub>2</sub> wurden bspw. nach Li et al. zwei Mikroemulsionen (W/O) mit unterschiedlichen wässrigen Phasen hergestellt. Die Ölphase bestand aus Cyclohexan. Eine 1:1 Mischung aus Poly(oxyethylene)<sub>5</sub>nonyl-phenol-ether (NP5) und Poly(oxyethylene)<sub>9</sub>nonyl-phenol-ether (NP9) diente als Tensid. Die erste Mikroemulsion enthielt (0,5 mol/L) TiCl<sub>4</sub> in der wässrigen Phase und die zweite (2 mol/L) Ammoniak. Durch Mischen der beiden Mikroemulsionen mit den einzelnen Reaktionskomponenten in passenden Mengen bildete sich Titandioxid mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5 nm [132].

Lee et al. hydrolysierten Titanetraisisopropoxid (TTIP) in reversen Mizellen zur Herstellung von nano-TiO<sub>2</sub>. TTIP wurde hierfür zu einer Mikroemulsion (W/O) bestehend aus Cyclohexan, Wasser und Tensiden mit unterschiedlich langen hydrophilen Gruppen hinzugefügt. Es bildeten sich bei diesem Prozess Partikel mit Größen von etwa 10 bis 16 nm. Wobei die Partikelgröße mit zunehmender Kettenlänge der hydrophilen Gruppe des Tensids auf 16 nm anstieg [133].

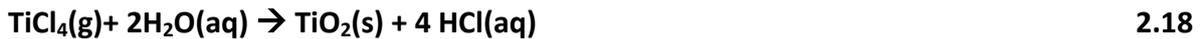
Hydrolyse/Alkoholyse:

Die Hydrolyse bzw. Alkoholyse ist der grundlegende Mechanismus auf der auch die Sol-Gel-Methode basiert. Als Rohstoffe kommen hierbei hauptsächlich organische Vorläufer in Form von Titan-Alkoxiden oder anorganische Vorläufer wie z.B. Titanylsulfat, Titanetrachlorid zum Einsatz.

Im Falle der Hydrolyse eines organischen Ti-Metallalkoxids ist die Reaktion in Formel 2.16 dargestellt. Die Reaktion verläuft zunächst unter Spaltung der Vorläuferverbindung und eines H<sub>2</sub>O Moleküls. Die Hydroxylgruppe bindet daraufhin an das Titanatom und das Wasserstoffatom an den organischen Rest der Verbindung. Im Fall von TTIP entsteht dabei neben dem Tetrahydroorthotitanat noch Isopropanol. Anschließend findet die Kondensation zu TiO<sub>2</sub> statt (Formel 2.17) [101,134].



Für  $\text{TiCl}_4$  als anorganische Vorstufe ist die Reaktion in den Formeln 2.18 und 2.19 dargestellt [101]. Die Reaktion kann entweder in wässriger Lösung bei Raumtemperatur oder in der Gasphase bei Temperaturen unter  $550^\circ\text{C}$  stattfinden [135,136].

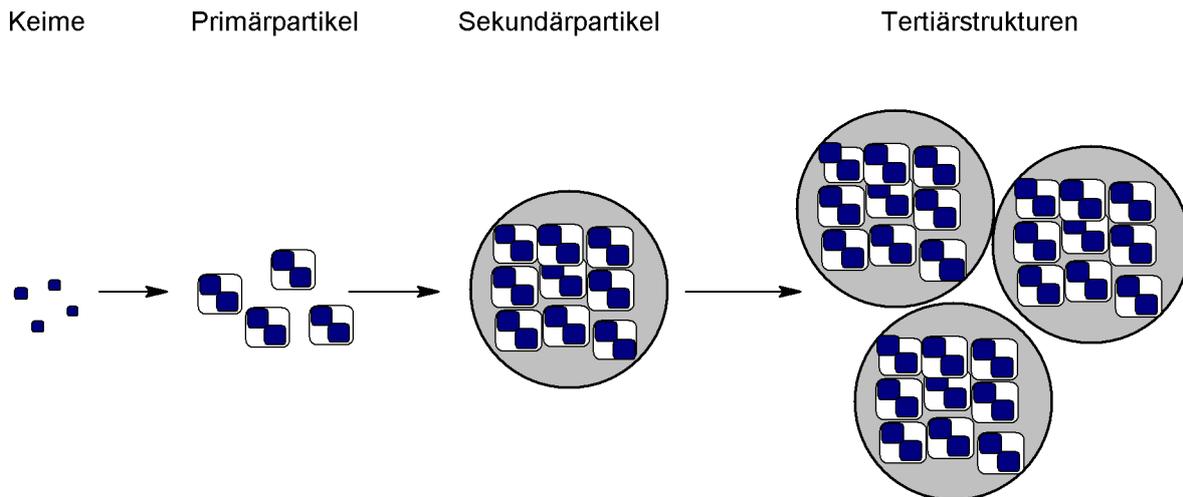


Hydrothermale Hydrolyse von  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Als anorganische  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe wurde in dieser Arbeit Titanylsulfat-Dihydrat gewählt. Neben guter Verfügbarkeit und geringer Kosten ist es außerdem gut handhabbar. Die wässrigen Lösungen sind bei Raumtemperatur zudem stabil und hydrolysieren erst bei Aufheizung.

Die Hydrolyse beginnt langsam ab ca.  $70^\circ\text{C}$ . Bei  $100^\circ\text{C}$  verläuft die Hydrolyse dann sehr schnell und das Material präzipitiert vollständig [137]. Eine höhere Temperatur begünstigt auch die Kristallinität des späteren  $\text{TiO}_2$ . Jedoch führte die Hydrolyse bei der Siedetemperatur von  $100^\circ\text{C}$  nach Versuchen von Hidalgo et al. und Karvinen et al. zu einer signifikanten Verringerung der Photoneneffizienzen beim photokatalytischen Abbau verschiedener Verbindungen. Die optimale Hydrolysetemperatur sollte daher oberhalb von  $85^\circ\text{C}$  und knapp unterhalb der Siedetemperatur von  $100^\circ\text{C}$  liegen. Bei Temperaturen zwischen  $85 - 97^\circ\text{C}$  stellten Hidalgo et al. keinen Einfluss der Temperatur auf die Photoaktivität fest [138,139].

Im Titanylsulfat liegen lange Ketten in der Form  $-\text{Ti}^{2+}-\text{O}-\text{Ti}^{2+}-\text{O}-$  vor. Im ersten Schritt der Hydrolyse kommt es zur Anbindung von OH-Gruppen:  $-\text{Ti}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{OH})_2-\text{O}-$ . Hierbei wird auch Schwefelsäure freigesetzt. Da die Löslichkeit dieser teilweise hydrolysierten Ketten geringer ist als die des Edukts, kommt es zu einer Übersättigung. Als Folge koaguliert die Spezies miteinander und es kommt zur Partikelbildung in Form von Metatitansäure ( $3\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Diese Partikel agglomerieren oder aggregieren wiederum und bilden größere Strukturen (siehe Abb. 21) [137].

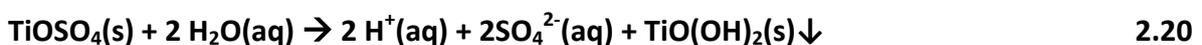


**Abb. 21: Schema der Partikelbildung bei der Hydrolyse von Titanylsulfat**

Durch Kalzinieren bei hohen Temperaturen wird das Wasser entfernt und es entsteht  $\text{TiO}_2$ . Jedoch hat die Kalzinierungstemperatur einen großen Einfluss auf die mineralogische Zusammensetzung, die Kristallitgröße und die photokatalytische Aktivität. Daneben haben auch bereits die Hydrolysedauer, die Konzentration des Titanylsulfats sowie der pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Titandioxides.

Nach Untersuchungen von Bavykin et al. konnten wesentliche Änderungen der Morphologie bei unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{TiOSO}_4$  beobachtet werden [137]. War die Konzentration  $\leq 0,1$  M.-% so bildeten sich Nadelstrukturen mit ausgeprägten Nadeln auf der Oberfläche. Im Gegensatz dazu entstanden bei höheren  $\text{TiOSO}_4$ - Konzentrationen sphärische Partikel. Folgende Erklärung wurde dafür gegeben: In verdünnter Lösung liegen neben Oligo- und Polymeren auch Mono-, Di- und Trimere vor. Der Anteil an monomeren Strukturen erhöht sich je geringer die Titanylsulfatkonzentration ist.

Bei der Hydrolyse führt die Anbindung von Hydroxylgruppen dazu, dass die Monomere in die Form  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  übergehen (siehe Formel 2.20).



Die Keim- und Partikelbildung geht in verdünnter Lösung ausgehend von der  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ -Struktur vonstatten.

Da dieser Prozess weitaus langsamer verläuft, kann es die Bildung kristalliner Nadelstrukturen begünstigen. Elektrostatische Stabilisierung verhindert zudem weiteres Partikelwachstum [137,140].

Die Art der Keime hat somit einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des  $\text{TiO}_2$ . Bereits in den 30iger Jahren des 20. Jh. wurden Patente zu zwei industriellen Verfahren erlassen, welche insbesondere auf der Keimbildung bei der Hydrolyse von Titanylsulfat basieren. Die Verfahren sind bekannt unter den Namen ihrer Erfinder, wonach das erste

Verfahren als Mecklenburg-Methode und das zweite Verfahren als Blumenfeld-Methode bezeichnet wird [141–143]. In der Mecklenburg-Methode werden die Keime zunächst separat hergestellt und anschließend hinzugegeben, um die Hydrolyse zu beschleunigen. In der Blumenfeldmethode werden Keime während der Hydrolyse im gesamten Volumen durch Erhitzen und Sieden gebildet.

Zur Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren hat die Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ebenfalls einen bedeutenden Einfluss. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration kann je nach Konzentration die photokatalytische Aktivität entweder verringern oder auch erhöhen. Ein zu großer Anteil an Sulfationen kann die photokatalytische Oxidation inhibieren, was zu einer Verringerung der Aktivität führen würde. Doch konnten Bavykin et al. auch eine Erhöhung der photokatalytischen Oxidation bis zu einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von 1 mol/L feststellen. Als Ursache hierfür wurde die Zunahme von „aziden Stellen“ (Lewis oder Brønsted Stellen) auf der Oberfläche angegeben, welche die photokatalytische Oxidation und die Desorption von Oxidationsprodukten begünstigen [137]. Die Studien von Kozlov et al. bestätigen ebenfalls, dass Schwefelsäure einen positiven Einfluss auf die photokatalytische Aktivität haben kann. In ihren Arbeiten wurde eine Charge des industriellen  $\text{TiO}_2$  Photokatalysator „Hombikat UV 100“ (Sachtleben) unter anderem mit Schwefelsäure behandelt und dessen Einfluss auf den photokatalytischen Abbau von Aceton untersucht. Mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration konnte ein Anstieg der photokatalytischen Aktivität beobachtet werden [144]. Kozlov et al. folgerten außerdem aus IR-Untersuchungen zum Abbau von Ethanol durch Titandioxid, dass die Interaktion von Carbonsäuren mit Titandioxid größer wird je geringer der saure Charakter der  $\text{TiO}_2$  Oberfläche ist. Dabei werden Carboxylate gebildet ( $\text{RCOO}^-$ ), welche die Oberfläche belegen können und somit die weitere Adsorption und Interaktion von gasförmigen Reaktanden (z.B. Ethanol, Wasser oder Sauerstoff) mit  $\text{TiO}_2$  verhindern [145]. Auch in diesen Fällen wurde als Ursache das Vorhandensein azidischer Oberflächenzentren beim Photokatalysator angenommen. Der azidische Oberflächencharakter entsteht durch koordinativ ungesättigte Kationen, welche als Lewis-saure Zentren fungieren (in diesem Fall Titan) [146,147].

Martra untersuchte den azidischen Charakter von P25 (Evonik Degussa Aeroxid, unbekannte Charge), welches ein Gemisch aus Anatas und Rutil war sowie von einem anderen industriellen  $\text{TiO}_2$  (Merck), welches reines Anatas war [148].

Es konnten unter Normalbedingungen (Druck= 1 bar, Temperatur= 300 K, Wasserdampf in Atmosphäre) unterschiedliche Netzebenen auf der Oberfläche der Titandioxide über HRTEM festgestellt werden. Das prismatische P25  $\text{TiO}_2$  verfügte demnach über (001)- und (010)- Ebenen an der Oberfläche, das Merck Produkt mit sphärischer Morphologie über (101)- Ebenen. Alle besaßen koordinativ einfach ungesättigte  $\text{Ti}^{4+}$ -Atome an der Oberfläche. Im Volumen waren die Titanatome sechsfach mit  $\text{O}^{2-}$  koordiniert, die an der Oberfläche nur fünffach. Hierdurch resultierte die Lewis-saure Eigenschaft an der

Oberfläche. Jedoch wurden unterschiedliche Aziditäten festgestellt. Martra führt dies auf den Einfluss der geometrischen Anordnung von  $O^{2-}$ -Liganden zurück. Hierdurch wurde beim Merck Produkt die positive Ladung besser abgeschirmt. Daraus erklärt Martra die Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Photokatalysatoren [148].

In der heterogenen Photokatalyse existieren für gewöhnlich keine  $Ti^{4+}$ - und  $O^{2-}$ -Ionen mehr, da die Oberfläche durch eine Monolage an Wassermolekülen und Hydroxidionen bedeckt ist. Nach Noma et al wurden jedoch für  $TiO_2$  im hydratisierten und unhydratisierten Zustand die gleichen Mengen an Lewis-sauren Zentren ermittelt [149]. Demnach beeinflusst Wasseradsorption die Lewis-sauren Zentren nicht.

Verantwortlich für die höhere photokatalytische Aktivität könnten auch die Annahmen von Gómez et al sein [150]. Gómez et al. sulfatisierten Titandioxid, welches durch Sol-Gel Synthese von Tetra-n-butoxid hergestellt wurde, nachträglich mit Ammoniumsulfat. Mittels FTIR wurden Banden nachgewiesen, welche mit den Bindungen  $(TiO)_3-S=O$  bzw.  $(TiO)_2-SO_2$  korrespondieren. S=O Bindungen wurden selbst bei Proben nachgewiesen, welche zuvor bei  $600^\circ C$  kalziniert wurden oder bei Proben nach der photokatalytischen Messung. Auch Gomez et al. konnten eine erhöhte photokatalytische Aktivität für die sulfatisierte  $TiO_2$ -Probe beim Abbau von 2,4-Dinitroanilin unter UV-Bestrahlung feststellen. Die BET-Oberflächen der Referenz ( $57\text{ m}^2/\text{g}$ ) und der sulfatisierten Proben ( $62\text{ m}^2/\text{g}$ ) waren ähnlich. Die Berechnung der Bandlücken der kalzinierten Proben ergab jedoch eine kleinere Bandlücke für das sulfatisierte  $TiO_2$  ( $3,03\text{ eV}$ ) gegenüber der  $TiO_2$ -Referenz ( $3,32\text{ eV}$ ). Es wurde folgendes Modell angenommen: Durch die Koordination des „S=O“ mit Wassermolekülen, wurde ein Elektronendefizit am Schwefelatom verursacht. Gomez et al. vermuteten, dass die O=S=O-Gruppen an der Oberfläche des  $TiO_2$  als eine Art Elektronenfänger fungierten, ähnlich wie bei Übergangsmetallen auf  $TiO_2$ . Hierdurch wird die Ladungstrennung begünstigt und die Rekombinationsrate gesenkt, wodurch mehr Elektronen und Löcher für photokatalytische Reaktionen zur Verfügung stehen. Ein grafisches Modell hierzu ist in Abb. 22 zu sehen.

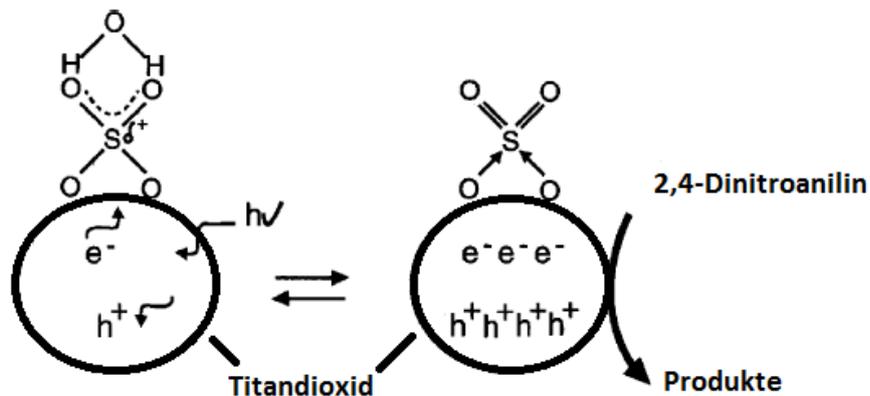


Abb. 22: Schema zum Einfluss von Sulfat auf der Oberfläche von  $TiO_2$  nach [150]

Weitere mögliche Einflussfaktoren sind bspw. die Rührgeschwindigkeit und die Aufheizrate. Nach Sathyamoorthy et al. hatte die Rührgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der Anatasbildung bei der Hydrolyse von Titanylsulfat [151]. Sowohl die Kristallitgröße als auch die Primärpartikelgröße blieben bei Variation der Rührgeschwindigkeit zwischen 200 Upm und 1200 Upm unveränderlich. Einen Einfluss gab es jedoch auf die Sekundärpartikelgröße durch Aggregation. Je höher die Rührgeschwindigkeit war, desto kleiner resultierten die Aggregate (0.7 µm – 1.6 µm) [151].

Die Aufheizrate hatte einen Einfluss auf die Nukleationsrate und das Kristallwachstum. Je langsamer die Aufheizrate ist, umso langsamer ist auch die Hydrolyserate, wodurch die Kristallisation sowie eine schmale Partikelgrößenverteilung begünstigt werden. Die Aufheizrate sollte nach Tian et al. zwischen 0,94 und 1,33°C/min liegen [152].

#### Alkoxidverfahren:

Gleichung 2.21 und 2.22 zeigen am Beispiel des Alkoxid Tetraisopropylorthotitanat (TPOT) die Herstellung von TiO<sub>2</sub> nach dem Alkoxid- oder Sol-Gel-Verfahren. Auch in dieser Studie kam TPOT ([Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]) als Titandioxid-Vorstufe zum Einsatz. In Ethanol gelöst hydrolysiert TPOT unter Zusatz von Wasser zunächst zu Tetrahydroxoorthotitanat und polykondensiert anschließend zu TiO<sub>2</sub>. Bei diesem Prozess entsteht Isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH). Hierbei kann bereits nach kurzer Zeit ein Gel entstehen. Verantwortlich hierfür ist das Verhältnis von Wasser zu Alkoxid. Daneben hat z.B. auch die Art der Alkylkette des Alkoxids einen Einfluss auf die Hydrolyse. Höhere Alkylgruppen hydrolysieren langsamer. Eine zu schnelle Hydrolyse würde zur unkontrollierten Präzipitation führen, wodurch keine diskreten Partikel erhalten werden könnten. Die Zugabe von bestimmten Säuren, wie Salzsäure zu dieser Reaktion sorgt weiterhin für eine Peptisierung des Gels unter der Bildung diskreter Partikel [153].



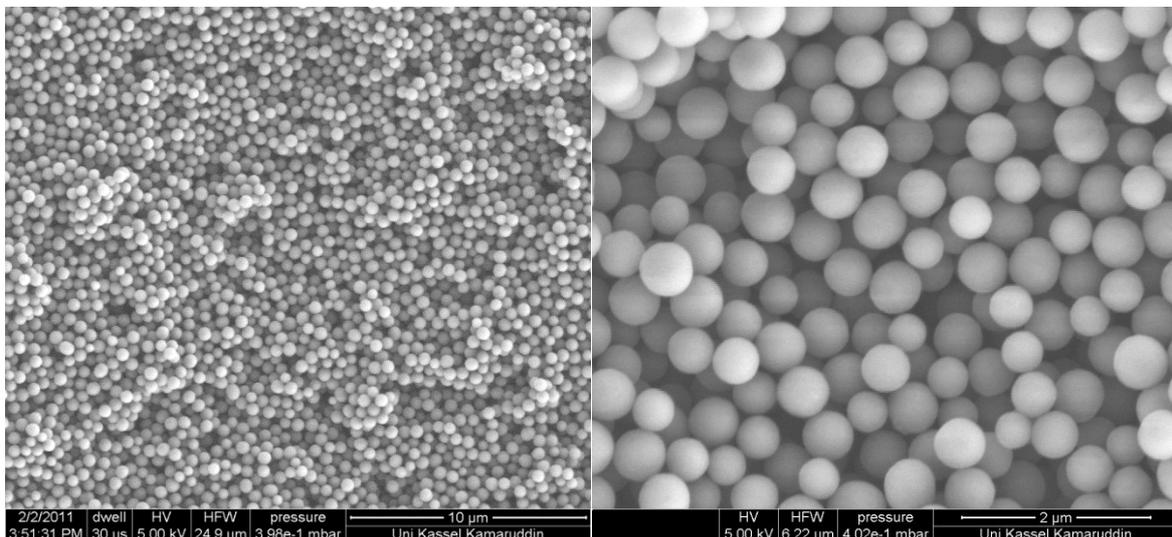
### 2.3.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen

Für die Herstellung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen gibt es zahlreiche Herangehensweisen. Einige der häufigsten Verfahren sind die Heterokoagulations-, die Layer-by-Layer-Methode oder die Gasphasenabscheidung. Für diese Studie sind vor allem die Sol-Gel-Methode mittels organischer Ti-Alkoxide sowie die hydrothermale Synthese mittels anorganischer Titanylsulfat-Vorstufe von Bedeutung. Nachfolgend werden die aufgeführten Beispiele

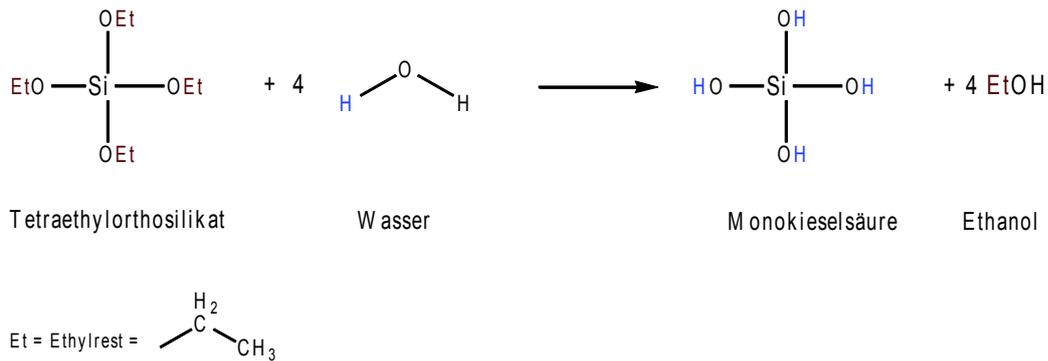
kurz vorgestellt. Zudem konzentriert sich diese Arbeit auf die Beschichtung von Partikel nach dem Kern-Schale-Modell, wobei das  $\text{SiO}_2$ -Material den Kern darstellt und mit einer Beschichtung aus  $\text{TiO}_2$ -Partikeln versehen wird. Auf die Herstellung einer anderen Morphologie soll hier daher nicht weiter eingegangen werden. Als  $\text{SiO}_2$ -Kern werden oftmals Partikel aus dem Stöber-Prozess verwendet, der aus diesem Grund vorweg erläutert werden soll.

Synthese monodisperser  $\text{SiO}_2$ -Partikel:

Stöberpartikel sind der Ausgangspunkt für auf unterschiedlichste Weise hergestellte Komposite. Sie sind amorph, monodispers und verfügen über eine relativ glatte Oberfläche. Da in amorphen Feststoffen keine Wachstumsrichtung bevorzugt wird, resultieren nahezu ideale kugelförmige Partikel (siehe Abb. 23). Durch Steuerung der Konzentration der Ausgangsstoffe kann die Partikelgröße in einem Bereich von ca. 50 - 1000 nm eingestellt werden. Tetraethylorthosilikat (TEOS) dient dabei als Ausgangskomponente. Durch Reaktion mit Wasser hydrolysiert es zu Monokieselsäure und Ethanol. Abb. 24 stellt den Stöber-Prozess schematisch dar. Durch Polykondensation und Abspaltung mehrerer Wassermoleküle entsteht schließlich das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk. Ammoniak sorgt während der Synthese für einen basischen pH-Wert und beschleunigt die Reaktion. Im sauren Milieu würde sich anstatt diskreter Partikel ein Gel ausbilden [19,154,155].



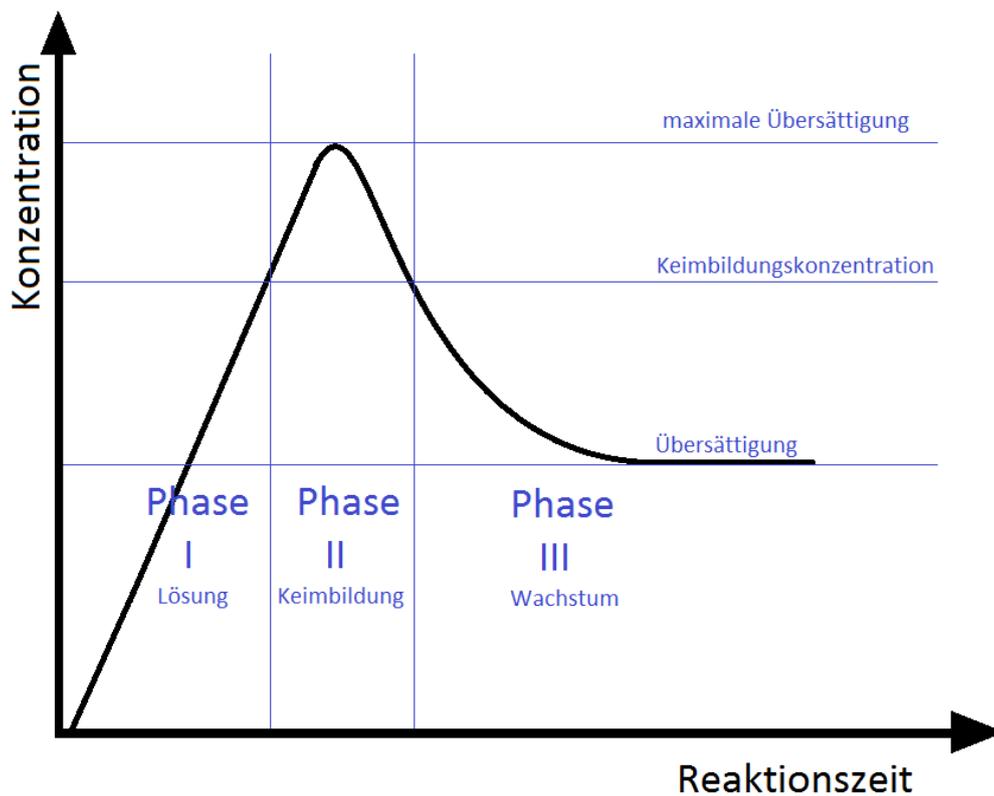
**Abb. 23: REM-Aufnahmen von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, hergestellt nach dem Stöber Prozess in unterschiedlicher Vergrößerung [Eigene Aufnahmen].**



**Abb. 24: Hydrolyse von TEOS als erster Schritt des Stöber-Prozesses**

Die Bedingungen für die Herstellung monodisperser Partikel im Allgemeinen können aus dem LaMer<sup>13</sup> Diagramm abgeleitet werden (siehe Abb. 25) [156]. Dieses beschreibt den Prozess der Partikelbildung und unterteilt diesen in drei Phasen. In der ersten Phase (I) steigt zunächst die Konzentration des Edukts stetig an. Mit Erreichen der kritischen Konzentration, ab der es zur homogenen Keimbildung kommt, wird Phase II eingeleitet. Es bilden sich immer weiter neue Keime, wodurch die Konzentration des Edukts nach Erreichen einer maximalen Übersättigung wieder sinkt und die Kurve abflacht. Fällt die Konzentration dabei unterhalb der kritischen Keimbildungskonzentration, so wachsen die vorhandenen Keime nur weiter. Es werden jedoch keine neuen Keime mehr gebildet. Dies ist die dritte Phase (III) die als Wachstumsphase bezeichnet wird. Wird die Übersättigung durch eine sehr hohe Anfangskonzentration zu schnell erreicht so bilden sich Keime in unterschiedlicher Größe und es kann zu einer polydispersen Verteilung kommen [156].

<sup>13</sup> Viktor LaMer (1895- 1966), amerikanischer Chemiker



**Abb. 25:** Schematische Darstellung des Modells zur Partikelbildung nach LaMer und Dinegar [156]

#### Heterokoagulationsmethode:

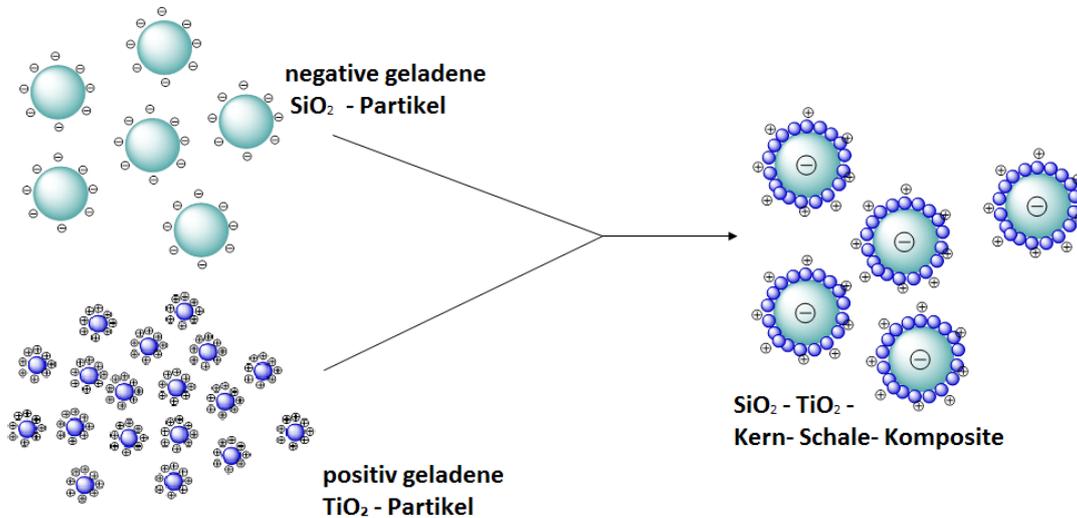
Welche Methode zur Herstellung der Oberflächenkomposite zum Einsatz kommt, ist zum Teil auch abhängig von der gewünschten Größe des  $\text{SiO}_2$ -Kerns und der  $\text{TiO}_2$ -Partikel der Beschichtung.

Befinden sich beide Komponenten im Submikrometer- bzw. Nanometerbereich so ist es möglich sie durch elektrostatische Koagulation miteinander zu verbinden. Die Partikel müssen so klein sein, das sie stabile wässrige Sole liefern. Für das Silikasol eignen sich dafür idealerweise Partikel aus dem Stöber-Prozess.

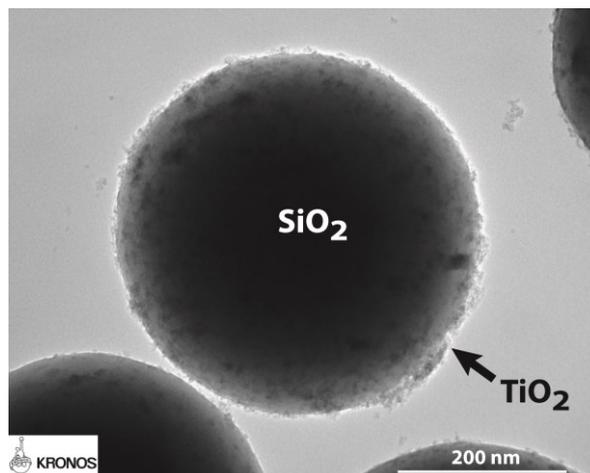
Das nano- $\text{TiO}_2$ -Sol kann aus  $\text{TiO}_2$ -Partikeln hergestellt werden, die durch Hydrolyse und Kondensation eines Ti-Alkoxides synthetisiert wurden (siehe Kap. 2.3.1).

Mittels des pH-Wertes werden gegensätzlich geladene Oberflächen der Partikel eingestellt (siehe Abb. 26). Anschließend folgt die tropfenweise Titration des  $\text{TiO}_2$ -Sols zum  $\text{SiO}_2$ -Sol. Der Beschichtungsvorgang kann mit Hilfe eines Zeta-Potential-Messgerätes mitverfolgt werden [157,158]. Das Zeta-Potential nimmt dabei mehr und mehr die Werte des  $\text{TiO}_2$  an. Auf diese Weise ist es möglich den Beschichtungsgrad nachzuverfolgen. Die Methode erlaubt es zudem Schichten im Nanometermaßstab aufzubringen. Abb. 27 zeigt eine TEM-Aufnahme eines auf diese Weise hergestellten Kern-Schale-Partikels aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ .

Der Nachteil ist, dass keine größeren Partikel oder Körner auf diese Weise beschichtet werden können, da sie sedimentieren und kein stabiles Sol erzeugen.



**Abb. 26:** Heterokoagulationsmethode basierend auf elektrostatischer Anziehungskräfte nach [158]

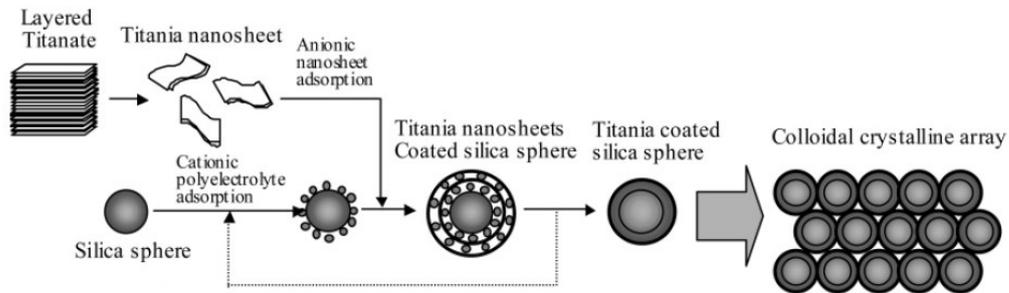


**Abb. 27:**  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite hergestellt über Heterokoagulation aus eigener Synthese [157]

Layer-by-Layer-Methode:

Die Layer-by-Layer Methode nutzt ebenfalls die elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Komponenten, um eine Beschichtung zu erreichen. Typischerweise kommen dabei kationische oder anionische Polyelektrolyte zum Einsatz. Ein Beispiel für die Herstellung von  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen mittels der Layer-by-Layer-Methode (LBL-Methode) zeigt die Arbeit von Nakamura et al. [159]. Sie beschichteten sphärische Silikapartikel mit Durchmessern von 280 nm mit  $\text{TiO}_2$ . Dazu wurden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel abwechselnd mit einem kationischen Polyelektrolyten und anionischen  $\text{TiO}_2$ -

Schichten behandelt (siehe Abb. 28). Zur Fixierung und Verbesserung der Kristallinität der TiO<sub>2</sub>-Schichten wurden die Komposite anschließend bei 450°C temperaturbehandelt [159]. Der Vorteil der Layer-by-Layer-Methode ist, dass mehrere sowie unterschiedliche Schichten aufgebracht werden können.



**Abb. 28: Schema der Herstellung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen nach der LBL-Methode durch Nakamura et al. [159]**

#### Chemische Gasphasenabscheidung:

Die Gasphasenabscheidung eignet sich prinzipiell gut zur Herstellung von nanoskaligen Kompositen. Auch hier werden üblicherweise organische Metallalkoxide als Vorstufen verwendet. Für die Herstellung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen sind dies oftmals TEOS und Titanetraisisopropoxid (TTIP). Diese werden hierzu einzeln erhitzt und die Gase in einen Reaktor überführt, wo die thermische Zersetzung zu TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> erfolgt. Dies verläuft jedoch relativ unkontrolliert, wodurch keine gezielte Ummantelung des Kernmaterials erfolgen kann. Ein Beispiel für die Herstellung von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nanokompositen ist die Arbeit von Kim et al. [160]. Die Gasphasenabscheidung eignet sich daher besser zur Herstellung von dünnen Filmen [161,162].

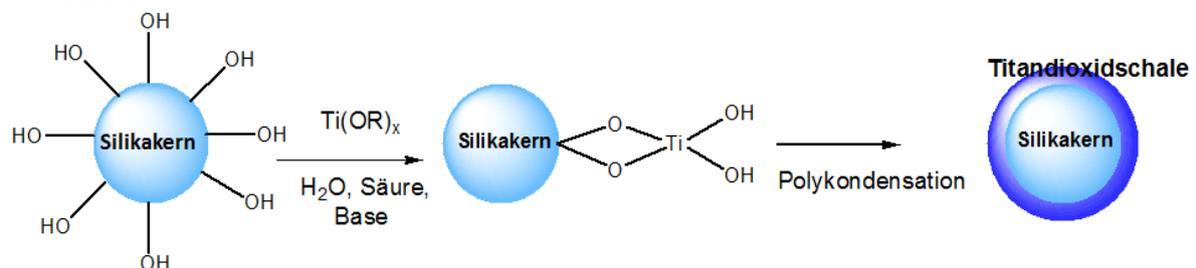
#### Imprägnierung:

TiO<sub>2</sub>-beschichtete Glasperlen wurden von Daneshvar [163] und Folli [164] hergestellt. Daneshvar et al. untersuchten den Abbau eines Modellfarbstoffs in wässriger Lösung, um das Potential solcher Systeme zur Abwasserreinigung zu analysieren. Folli et al. untersuchen den Einfluss der TiO<sub>2</sub>-Hydratation bei der photokatalytischen NO-Oxidation mittels der beschichteten Glasperlen. Hergestellt wurden die photokatalytisch modifizierten Glasperlen durch einfaches imprägnieren. Im Fall von Daneshvar hatten die Glasperlen einen Durchmesser von 0,5 cm, P25 wurde als TiO<sub>2</sub> verwendet. Folli et al. verwendeten Glasperlen zwischen 450 – 600 µm und ein kommerzielles TiO<sub>2</sub> in reiner Anatas Modifikation. Das TiO<sub>2</sub> wurde in Wasser dispergiert und anschließend mit den Glasperlen vermischt. Durch anschließendes Trocknen zwischen 106 – 150°C und Kalzinieren bei 500°C wurde das TiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche fixiert. Aufgrund der Größe der

Glasperlen in der Studie von Daneshvar, wurde die Oberfläche der Glasperlen zuvor mit Flusssäure angeraut, um den Kontakt des  $\text{TiO}_2$  zu verbessern [163–165].

### Sol-Gel-Methode:

Die Sol-Gel-Methode ist eines der am häufigsten verwendeten Verfahren zur Herstellung von  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen [8–11]. Dazu können  $\text{SiO}_2$ -Kerne unterschiedlichster Art verwendet werden (z.B. Stöber-Partikel, Sand, Glasfasern usw.). Als  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe kommt ein Ti-Alkoxid zum Einsatz. Die Hydrolyse und Kondensation von Ti-Alkoxiden wurde bereits in Kap. 2.3.1 beschrieben. Besitzt die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche funktionelle OH-Gruppen können diese als Nukleationsstellen für  $\text{TiO}_2$ -Partikel dienen und eine homogene Beschichtung der Oberfläche ermöglichen [8]. In diesem Fall ist auch eine Ausbildung von Si-O-Ti-Bindungen möglich. Andernfalls adsorbieren die  $\text{TiO}_2$ -Partikel rein physikalisch an der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  und umhüllen das Partikel nach und nach mit einer dichten Schicht. Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel können dabei je nach Reaktionsbedingungen aggregieren und agglomerieren und auf diese Weise die Morphologie der Beschichtung beeinflussen. Abb. 29 zeigt das Verfahren schematisch. Des Weiteren hat die Zugabeweise der  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe Einfluss auf die Beschichtung. Diese kann tropfenweise und dadurch kontrollierter ablaufen, es ist jedoch auch möglich alles auf einmal hinzugeben [166]. Die Schichtdicke kann zudem durch Änderung der zugegebenen Menge an Ti-Alkoxid-Lösung variiert werden.



**Abb. 29: Schema der Herstellung von  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen durch Hydrolyse und Kondensation von Ti-Alkoxiden, nach [117]**

### Hydrothermale Hydrolyse von Titanylsulfat zur Herstellung von $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen:

Einen großen Nachteil der zuletzt beschriebenen Methode stellen die teuren Ti-Alkoxide dar die zur Herstellung von  $\text{TiO}_2$  verwendet werden. Eine andere Möglichkeit wäre die hydrothermale Hydrolyse von Titanylsulfat ( $\text{TiOSO}_4$ ).  $\text{TiOSO}_4$  ist eine deutlich kostengünstigere Alternative. Die Synthese zu  $\text{TiO}_2$  wurde bereits in Kap. 2.3.1 ausführlich dargestellt.

Die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Materialien geschieht durch Zugabe des  $\text{SiO}_2$ -Materials direkt zur Hydrolyse-Reaktion. Der Vorteil dieser Methoden ist der einstufige Verlauf.  $\text{TiO}_2$  wird nicht zunächst separat hergestellt, wie bei den elektrostatischen Verfahren, sondern wird direkt auf das  $\text{SiO}_2$ -Substrat aufkondensiert. Für die Herstellung

in größeren Maßstäben kann so zusätzlich an Kosten und Energie gespart werden. Diese Möglichkeit erlaubt zudem eine vollständige Ummantelung wie im Sol-Gel-Verfahren sowie eine Steuerung der Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung durch Steuerung der  $\text{TiOSO}_4$ -Konzentration.

### 3 EXPERIMENTELLES UND METHODEN

Dieses Kapitel gibt in den ersten beiden Abschnitten die Synthesewege wieder nach denen die verschiedenen photokatalytischen Kompositmaterialien hergestellt wurden. Im dritten und letzten Abschnitt werden schließlich die wichtigsten Parameter aller Methoden genannt, die zur Charakterisierung der Kompositmaterialien dienen. Da es sich bei den Verfahren zum Nachweis der photokatalytischen Aktivität nicht um Standardmethoden handelt, wird auf diese etwas näher eingegangen.

#### 3.1 KONZEPT

Die Skizze in Abb. 30 verdeutlicht den Aufbau der experimentellen Arbeiten, der neben dem Theorieteil (Kap. 2) zum aktuellen Stand der Forschung den Kern dieser Arbeit bildet.

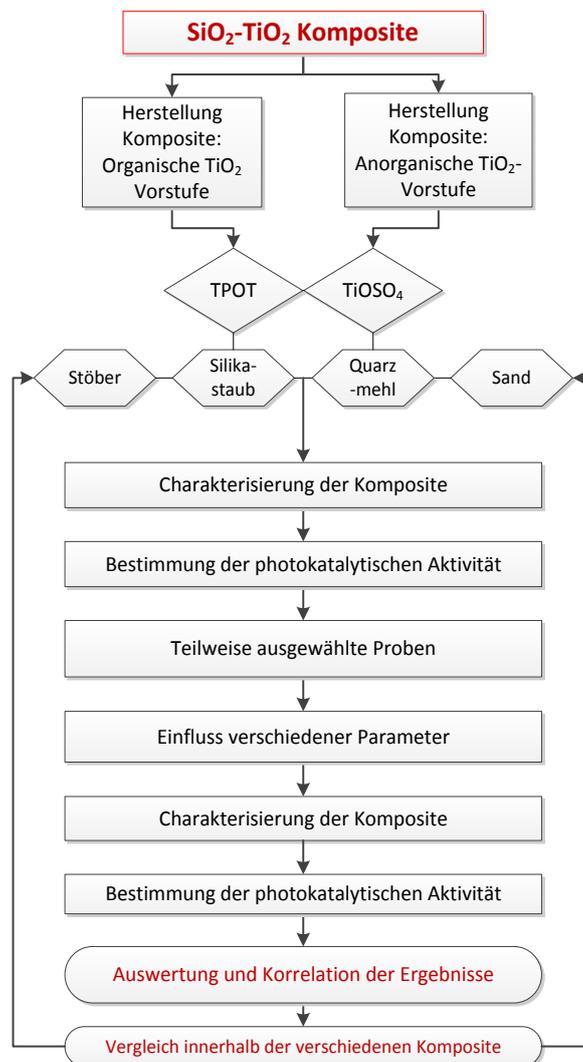


Abb. 30: Skizze zum Aufbau des experimentellen Teils

Die experimentellen Arbeiten konzentrieren sich, wie bereits erwähnt, auf die Synthese von Oberflächenkompositen aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  nach dem Kern-Schale-Prinzip.  $\text{SiO}_2$  dient als Substrat, auf welches das  $\text{TiO}_2$  aufgebracht wird. Zwei unterschiedliche Ausgangsstoffe für die Aufbringung einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht werden herangezogen. Bei der ersten handelt es sich um Tetrapropylorthotitanat (TPOT), eine organische Metallalkoxidverbindung. Bei der zweiten handelt es sich um Titanylsulfat-Dihydrat, einem Zwischenprodukt der industriellen  $\text{TiO}_2$ -Herstellung nach dem Sulfatverfahren.

Der organische  $\text{TiO}_2$ -Vorläufer bietet ideale Ausgangsbedingungen, da er rein ist und die Hydrolyse gut kontrollierbar. Die ersten Untersuchungen wurden daher mit diesem Material durchgeführt. Um auch beim Kern möglichst ideale Bedingungen zu erhalten, wurden zunächst Stöber-Partikel synthetisiert. Diese sind monodispers herstellbar und haben eine ideale Kugelform. Basierend auf diesen Untersuchungen wurden die Stöberkerne durch andere in Baustoffen häufig eingesetzte  $\text{SiO}_2$ -Systeme substituiert. Dazu zählten, Silikastaub, Quarzmehl und Sand. Hierbei wurde auch versucht die  $\text{TiO}_2$ -Schicht in kontrollierter Konzentration auf den Kernen abzuscheiden.

Da es sich bei TPOT, um eine relativ teure  $\text{TiO}_2$ -Vorläuferverbindung handelte, wurde an die Arbeiten angeschlossen und in einem zweiten Teil stattdessen Titanylsulfat verwendet. Für Titanylsulfat galten komplett andere Hydrolysebedingungen. Aus diesem Grund wurden zunächst verschiedene Herstellungsparameter, kontrolliert am Beispiel von Quarzmehl als Kernmaterial, getestet. Zu diesen gehörten der Einfluss der Hydrolysedauer, der Kalzinationstemperatur, der Schwefelsäurekonzentration, sowie der Titanylsulfat-konzentration. Anhand ausgewählter Charakterisierungsmethoden wurden die optimalen Herstellungsbedingungen ermittelt. Diese dienten anschließend der Herstellung weiterer  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite mit Silikastaub und Sand als Kernmaterial. Bei allen Kompositen wurde versucht das Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  gezielt anhand der Titanylsulfatkonzentration einzustellen.

### **3.2 SYNTHESE VON KOMPOSITMATERIALIEN MIT TPOT ALS ORGANISCHE $\text{TiO}_2$ -VORSTUFE**

Alle verwendeten Edukte wurden, wenn nichts weiter angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Eine Übersicht ist in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Konzentration [%]	Hersteller	Angaben zur Körnung laut Hersteller [ $\mu\text{m}$ ]
<b>Tetraethylorthosilikat (TEOS)</b>	$\geq 99$	Wacker Chemie AG	-
<b>Ammoniak [aq.]</b>	29	Merck KG	-
<b>Ethanol</b>	99,5	Merck KG	-
<b>Tetrapropylorthotitanat (TPOT)</b>	$>98$	Merck KG	-
<b>Salzsäure</b>	32	Merck KG	-
<b>Quarzmehl W12</b>	99	Quarzwerte GmbH Frechen	$d_{50}=16$
<b>Silikastaub: Sillicol unkompaktiert</b>	<b>p</b> 96 +/- 1,5	Sika	Primärkörnung: 0,1 bis 0,3
<b>Seesand</b>	-	Merck KG	100 bis 315
<b>Titanylsulfat-dihydrat</b>	20%	Kronos Int., Inc.	-
<b>Schwefelsäure</b>	2 und 4 mol/L	Bernd Kraft	-

### 3.2.1 Synthese von $\text{TiO}_2$ aus TPOT

Reines  $\text{TiO}_2$  wurde in zwei Varianten hergestellt, weil auch die Beschichtung auf den Kompositen entsprechend durchgeführt wurde. Die beiden Varianten werden als  $\text{TiO}_2$ -A und  $\text{TiO}_2$ -B und bezeichnet.

Für die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -A wurden 30 g TPOT in einen Rundkolben gefüllt und mit 270 g Ethanol versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur einige Minuten gerührt bis sie homogen war. Unter stetigem Rühren wurden 3 mL einer 32%igen Salzsäure hinzugegeben. Nach ca. fünf Minuten wurde die Lösung mit 300 mL entionisiertem Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit war zunächst eine Trübung zu beobachten und nach ca. 1,5 h. Reaktionszeit war ein Gel entstanden. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit das Gel durch die zugegebene Säure peptisiert wurde. Nach 20 h. wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck vollständig entfernt, wobei das leicht gelblich  $\text{TiO}_2$ -Pulver zurück blieb. Das Material war bereits kristallin und wurde daher nicht weiter kalziniert.

Für die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -B wurden 500 ml einer Ethanol/Wasser-Mischung mit 1 mol/L Wasser hergestellt. Anschließend wurden 30 g TPOT auf 108 g mit Ethanol versetzt. Die Mischung wurde tropfenweise dem Ethanol/Wasser-Gemisch mit einer Dosierate von

0,5 mL/min zugeführt. Nach 24 h wurde das Präzipitat abzentrifugiert, mehrfach mit Ethanol gewaschen und nach dem Trocknen bei 40°C für eine Stunde bei 650°C kalziniert.

### 3.2.2 Synthese von SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Kompositen mit Stöber-Silika-Kernen

Für die Herstellung der Stöber-SiO<sub>2</sub>-Partikel wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet. Bei Raumtemperatur wurde der Ansatz in einer Mischung aus Ethanol, Ammoniak und destilliertem Wasser (siehe Tabelle 3) kontinuierlich für 24 h. gerührt.

**Tabelle 3: Verwendeten Mengen für die Synthese von Stöber-Partikeln**

TEOS [ml]	Ethanol (99,9 Vol.-%) [mL]	Ammoniak (29 M.-%) [mL]	Wasser [mL]
44	1000	93	15

Der SiO<sub>2</sub>-Ansatz wurde anschließend mehrfach abzentrifugiert und dabei jedes Mal mit Ethanol ausgewaschen. Danach wurde umgehend ein Silikasol hergestellt, indem die SiO<sub>2</sub>-Partikel in 155 mL einer Ethanol/Wasser-Mischung mit einer Wasser-Konzentration von 1mol/L überführt wurden.

Anschließend wurden 60 g einer ethanolischen TPOT-Lösung mit 15 M.-% hergestellt. Die TPOT-Lösung wurde zur Herstellung von Probe A tropfenweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mL/min zudosiert. Zur Herstellung von Probe B wurde der Ansatz komplett hinzugefügt. Nach 24 h. Rühren bei Raumtemperatur wurden die Synthesen mehrfach abzentrifugiert und dazwischen immer mit Ethanol gewaschen, bis der Überstand klar war. Nach dem Trocknen bei etwa 40°C wurden die Proben teilweise bei verschiedenen Temperaturen (400°C, 650°C und 800°C kalziniert).

### 3.2.3 Synthese von Kompositmaterialien mit Silikastaub- und Quarzmehlkernen

Silikastaub wurde vor der weiteren Verwendung bei 1000°C gegläht, um Kohlenstoffreste zu entfernen. Quarzmehl wurde nicht vorbehandelt.

Für die Herstellung der Kompositmaterialien mit Silikastaub- und Quarzmehlkernen wurde jeweils eine 12,6 M.-% Suspension des SiO<sub>2</sub>-Materials in einer Ethanol/Wasser-Mischung mit 1 mol/L Wasserkonzentration hergestellt und mehrere Minuten mit Ultraschall behandelt. Eine entsprechende Menge einer 28 M.-% ethanolischen TPOT-Lösung wurde dem Silikasol anschließend unter stetigem Rühren mit einer Rate von 0,5 mL/min zudosiert. Der Ansatz wurde 24 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend folgte

das mehrfache Abzentrifugieren und Waschen des fertigen Materials mit Ethanol, um nicht haftendes  $\text{TiO}_2$  zu entfernen. Das Material wurde schließlich getrocknet und bei der gewünschten Temperatur für eine Stunde kalziniert. Die genauen Mengen die zur Herstellung verwendet wurden, sind in Tabelle 4 zu finden. Die Probenamen entsprechen dabei dem prozentualen Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  im Fall der vollständigen Hydrolyse des Prekursors und der vollständigen Adsorption der  $\text{TiO}_2$ -Partikel auf der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Im Fall der Probe „60/40“ entspräche dieses Verhältnis einem Anteil von 60 M.-%  $\text{SiO}_2$  und 40 M.-%  $\text{TiO}_2$ .

**Tabelle 4: Mengenangaben für die Herstellung der Proben „90/10“ – „60/40“**

	90/10	80/20	70/30	60/40
<b>SiO<sub>2</sub>-Mischung (12,6 M.-%) [g]</b>	395	395	395	395
<b>TPOT-Lösung (28 M.-%) [g]</b>	70,6	158,8	272,2	423,5

### 3.2.4 Synthese von $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ -Kompositen mit Quarzsand-Kernen

Für die Herstellung der Sandkomposite wurde eine andere Methode verfolgt. Da die groben Sandkörner über eine geringere spezifische Oberfläche verfügen, war statt der kontrollierten Aufbringung unterschiedlich dicker  $\text{TiO}_2$ -Schichten interessanter die Oberfläche mit einer sehr feinen aber dafür bereits kristallinen Schicht aus  $\text{TiO}_2$  zu modifizieren. Hierfür wurden 30 g Sand in 300 g einer 10 M.-% ethanolischen TPOT-Lösung suspendiert. Nach einigen Minuten wurden drei Milliliter einer 32%-Salzsäure hinzugegeben. Nach ca. fünf Minuten wurde die Lösung mit 300 mL entionisiertem Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit war zunächst eine Trübung zu beobachten und nach ca. 1,5 h. Reaktionszeit war ein Gel entstanden. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, damit das Gel durch die zugegebene Säure peptisiert wurde. Nach 20 h. wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck vollständig entfernt. Anschließend wurde das Material mit deionisiertem Wasser mehrfach gewaschen und abfiltriert, um nicht haftendes  $\text{TiO}_2$  zu entfernen. Schließlich wurde das Produkt bei ca. 40°C getrocknet.

### 3.3 SYNTHESE VON KOMPOSITMATERIALIEN MIT TITANYLSULFAT ALS ANORGANISCHE $\text{TiO}_2$ -VORSTUFE

#### 3.3.1 Synthese von $\text{TiO}_2$ aus Titanylsulfat

Für die Herstellung von reinem  $\text{TiO}_2$  aus Titanylsulfat wurden 125 g  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bei  $91^\circ\text{C}$  einmal für fünf Stunden und einmal für 24 h. unter stetigem Rühren gekocht. Ein Rückflusskühler sorgte dafür, dass keine Flüssigkeit verdampfte. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde der Ansatz nach dem Abkühlen mehrfach abzentrifugiert und zwischendurch jedes Mal mit entionisiertem Wasser gewaschen. Schließlich wurde das so erhaltene weiße Pulver bei ca.  $40^\circ\text{C}$  getrocknet und danach bei  $650^\circ\text{C}$  für eine Stunde kalziniert.

#### 3.3.2 Synthese von $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ -Kompositen mit Quarzmehlkernen

##### Einfluss der Hydrolysezeit und Kalzinierungstemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses von Hydrolysezeit und Kalzinierungstemperatur wurden je 90 g Quarzmehl mit 225 g  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vermischt und unter stetigem Rühren bei  $91^\circ\text{C}$  einmal für fünf Stunden und einmal für 24 h. gekocht. Die Prozedur erfolgte analog der Synthese von  $\text{TiO}_2$ . Auch in diesem Fall wurde das so erhaltene Pulver bei ca.  $40^\circ\text{C}$  getrocknet und danach bei  $400^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  für eine Stunde kalziniert.

##### Einfluss der Schwefelsäurekonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Schwefelsäurekonzentration (0, 1, 2 und 4 mol/L) wurden je 90 g Quarzmehl mit 225 g  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und den in Tabelle 5 angegebenen Mengen an Schwefelsäure und entionisiertem Wasser vermischt und unter stetigem Rühren bei  $91^\circ\text{C}$  für 24 h. gekocht. Die Herstellung erfolgte wie zuvor beschrieben und wurde nach dem Abkühlen, Zentrifugieren und Waschen bei ca.  $40^\circ\text{C}$  getrocknet. Schließlich wurde das Material bei  $650^\circ\text{C}$  für eine Stunde kalziniert.

**Tabelle 5: Verwendete Mengen an Edukten bei der Untersuchung des Einflusses der Schwefelsäurekonzentration**

	<b>0M</b>	<b>1M</b>	<b>2M</b>	<b>4M</b>
<b>SiO<sub>2</sub> [g]</b>	90 g	90 g	90 g	90 g
<b>TiOSO<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O [g]</b>	225 g	225 g	225 g	225 g
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [g]</b>	-----	112.5 g (2 mol/L)	225 g (2 mol/L)	225 g (4 mol/L)
<b>H<sub>2</sub>O [g]</b>	225 g	112.5 g	-----	-----

**Einfluss der Titanylsulfatmenge**

Ähnlich wie bei den Versuchen mit organischen TPOT wurden Synthesen auf Basis unterschiedlicher Verhältnisse von SiO<sub>2</sub> zu TiO<sub>2</sub> hergestellt. Die theoretischen Verhältnisse SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> entsprechen 90/10, 80/20, 70/30 und 60/40 und dienen ebenfalls als Probenamen.

Es wurden zwei Serien hergestellt, eine mit und eine ohne Zusatz von Schwefelsäure (2 mol/L). Für die Serie ohne Zusatz von Schwefelsäure wurden die in Tabelle 6 und für die Serie mit Schwefelsäure die in Tabelle 7 angegebenen Mengen verwendet. Die Durchführung erfolgte analog wie bereits zuvor beschrieben.

**Tabelle 6: Verwendete Mengen an Edukten bei der Untersuchung des Einflusses der Titanylsulfatmenge ohne Zusatz von Schwefelsäure**

	<b>90/10</b>	<b>80/20</b>	<b>70/30</b>	<b>60/40</b>
<b>SiO<sub>2</sub> [g]</b>	90	90	90	90
<b>TiOSO<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O [g]</b>	100	225	386	600

**Tabelle 7: Verwendete Mengen an Edukten bei der Untersuchung des Einflusses der Titanylsulfatmenge mit Zusatz von Schwefelsäure 2mol/L**

	<b>90/10</b>	<b>80/20</b>	<b>70/30</b>	<b>60/40</b>
<b>SiO<sub>2</sub> [g]</b>	45	45	45	45
<b>TiOSO<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O [g]</b>	50	112,5	193	300
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol/L) [g]</b>	50	112,5	193	300

### 3.3.3 Synthese von SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>-Kompositen mit Silikastaub-Kernen und Quarzsand-Kernen

Die Herstellung der Kompositmaterialien mit Silikastaub- und Quarzsandkernen erfolgte nach dem gleichen Prinzip, wie mit den Quarzmehlkernen. Basierend auf den Ergebnissen der Studie mit Quarzmehl wurde für diese Versuchsserien nur noch der Einfluss der Titanylsulfatmenge untersucht. Hierfür wurden für Silikastaub und Sand analog wie beim Quarzmehl die gleichen Mengen verwendet wie bereit in Tabelle 7 angegebenen wurde. Die Herstellung erfolgte wie bereits am Beispiel von Quarzmehl erläutert wurde. Das entsprechende Material wurde analog für 24 h gekocht, abgekühlt, zentrifugiert und gewaschen. Schließlich wurde das so erhaltene weiße Pulver bei ca. 40°C getrocknet und danach bei 650°C für eine Stunde kalziniert.

## 3.4 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

### 3.4.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für die Bestimmung von Partikelgrößen im nanoskaligen Bereich eignet sich die Methode der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Sie basiert auf dynamischer Lichtstreuung (DLS). Hierfür wurde das Gerät „High Performance Particle Sizer“ von Malvern verwendet. Es wurde die nicht-invasive Rückstreutechnologie (*NIBS-Technologie*<sup>14</sup>) verwendet, die es erlaubt hoch sensitive Messungen von 0,6 – 6000 nm auch bei höheren Konzentrationen (max. 20 Vol.-%) durchführen zu können. Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.

### 3.4.2 Partikelgrößenbestimmung mittels Lasergranulometrie

Die Partikelgrößen von Materialien mit Größen von > 1 µm wurden mit einem Laser-Granulometer des Typs LS 230 der Firma Beckman Coulter (USA) bestimmt. Die Messungen wurden in entionisiertem Wasser bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Zuvor wurden die Proben mit Hilfe eines Ultraschalldispersierers drei Minuten lang in entionisiertem Wasser dispergiert.

### 3.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET

Die spezifischen Oberflächen wurden durch N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsanalyse mit einem Gerät des Modells „Autosorb-1“ von Quantachrome ermittelt. Der Bestimmung der spezifischen Oberfläche lag die Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) zugrunde [167]. Die Messungen wurden teilweise an der Universität Kassel mit dem gleichen Gerätetyp

---

<sup>14</sup> NIBS- Abkürzung für Non-Invasive Back-Scatter

durchgeführt. Bei der Ausgastemperatur wurde darauf geachtet, dass sie nicht oberhalb der Temperatur lag bei der die nicht-kalzinierten Proben getrocknet wurden.

#### 3.4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe eines D4-Röntgendiffraktometers von Bruker wurde die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Materialien bestimmt. Das Gerät arbeitete mit einem Lynx-Eye-Detektor, einer Spannung von 30 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA. Aufgrund der geringen Probemengen, wurden die Messungen auf einem Silizium-Einkristallträger durchgeführt. Die Pulverproben wurden hierfür mit einem Achatmörser fein gemahlen und im Winkelbereich zwischen  $2\theta = 5^\circ$  bis max.  $65^\circ$  gemessen. Die Auswertungen basieren auf der Datenbank der *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Die Messungen erfolgten an der Universität Kassel. Die Rietveldanalysen wurden dort mit Unterstützung von Dr. A. Wetzel mit einer speziellen Software ausgeführt. Eine Messung erfolgte an der TU Berlin, Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie an einem Diffraktometer des Typs PANalytical Empyrean mit einem PIXcel 1D-Detektor. Dieser arbeitete mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA. Die Abbildung wurde entsprechend gekennzeichnet.

#### 3.4.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die quantitative Bestimmung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  wurde die chemische Analyse mittels Röntgenfluoreszenz angewendet. Die Proben wurden hierfür zu Tabletten eingeschmolzen und mit einem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzmessgerät von Philips/PANalytical des Modells Axios oder PW 2400 analysiert.

Zu beachten ist, dass bei den Messungen mit dem PW 2400 der Kalibrierbereich für  $\text{TiO}_2$  zwischen 0,1 und 4 M.-% und für  $\text{SiO}_2$  zwischen 38 und 76 M.-% lag. Da die jeweiligen Anteile teilweise außerhalb dieser Kalibrierung lagen, wurden die Konzentrationen zusätzlich mit einem weiteren Programm (IQ+-Messung) überprüft, welches auf einer Online-Datenbank basiert. Hierdurch konnte bestätigt werden, dass die Messergebnisse stimmen.

Die Messungen mit dem Gerät des Typs Axios waren Einzelementbestimmungen denen die DIN EN ISO 12677 zu Grunde lag.

#### 3.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der Morphologie wurden REM- Untersuchungen durchgeführt. Hierbei kamen folgende Geräte zum Einsatz: ein Philips XL30, ein FEI Quanta 250 FEG und ein Carl Zeiss Supra 40VP. Alle Aufnahmen wurden mit einem Sekundärelektronendetektor bei Spannungen zwischen 5 und 30 kV getätigt. Teilweise

wurden die Proben mit Gold besputtert oder mit Kohlenstoff bedampft, um Aufladungseffekte zu verringern. In einem solchen Fall ist dies in der Bildunterschrift mit angegeben.

Die Analysen mit den Geräten von Philips und Fei wurden an der Universität Kassel und die Analysen mit dem Gerät von Zeiss wurden an der TU Dresden durchgeführt.

### 3.4.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS oder EDRS) wurde in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt und diente dazu die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf der Oberfläche der Silikapartikel nachzuweisen. Zur Bestimmung der Elementverteilung wurde zum einen ein Gerät der Firma EDAX in Kombination mit dem REM „Philips XL 30“ und zum anderen ein EDS-Gerät der Firma Bruker in Kombination mit dem REM „FEI Quanta 250 FEG“ verwendet. In einigen Fällen wurden die Proben zuvor mit Kohlenstoff bedampft. In einem solchen Fall ist dies in der Bildunterschrift mit angegeben.

### 3.4.8 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen wurden mit einem Gerät des Typs „TECNAI 20“ von FEI mit freundlicher Unterstützung durch die Firma Kronos Int., Leverkusen aufgenommen. Hierzu wurden die trockenen Proben auf ein Pioloform beschichtetes Kupfer-Grid aufgestäubt. Für eine bessere Verteilung wurde das Pulver anschließend mit Druckluft abgepusht. Die Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gemacht.

### 3.4.9 Infrarot-Spektroskopie

Das Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR)-Spektrometer, welches für die Messungen dieser Arbeit verwendet wurde, stammte von der Firma Perkin Elmer. Bei dem Modell handelte es sich um das „Spectrum Two“, welches im mittleren infraroten Bereich (MIR) arbeitet und dessen Detektormaterial aus Tryglycinsulfat besteht. Die Spektren wurden anhand von Pulverproben aufgenommen.

### 3.4.10 Elektroakustische Zeta-Potential-Messungen

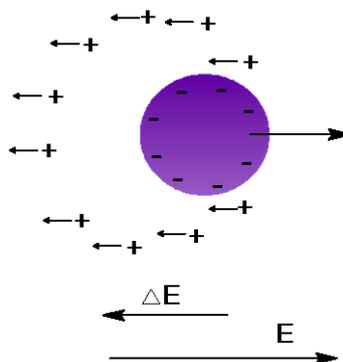
Die elektroakustischen Zeta-Potential-Messungen wurden mit einem Gerät des Typs „Zeta Probe Analyzer<sup>TM</sup>“ von Colloidal Dynamics durchgeführt. Die Messungen fanden in der Universität Kassel statt.

Der Vorteil elektroakustischer Messungen liegt darin auch konzentrierte Dispersionen charakterisieren zu können. Die Messungen wurden mittels des ESA-Verfahrens (Electrokinetic Sonic Amplitude) aufgezeichnet. Hierbei wird ein elektrisches Wechselfeld

angelegt, welches die Partikel der Dispersion zu Schwingungen der gleichen Frequenz anregt. Es entstehen so Ultraschallwellen die anschließend über die Elektrode durch einen akustischen Transducer detektiert werden können. Da die Amplitude der Schallwelle im direkten Zusammenhang mit der Bewegung der Dispersionspartikel steht, kann daraus das Zeta-Potential erhalten werden.

In einer Dispersion sind alle Partikel von einer elektrochemischen Doppelschicht umgeben. Diese besteht aus einer starren Schicht (Helmholtz-Schicht) aus fest an der Oberfläche gebundenen Ionen und einer daran anschließenden diffusen Ionenwolke. Das Zeta-Potential ergibt sich an der Schergrenzfläche zwischen einem bewegten Partikel mit der starren Ionenschicht und dem stationären Fluid (siehe Abb. 31).

Das Zeta-Potential ist abhängig vom pH-Wert und wird in dessen Abhängigkeit gemessen. Beim isoelektrischen Punkt (IEP), der charakteristisch für verschiedenste Materialien ist, ist das Zeta-Potential gleich Null. Die abstoßenden Ladungen zwischen den Partikeln werden bei Erreichen des IEP's immer geringer und es kommt zur Koagulation [168,169].



**Abb. 31:** Kolloid und Gegenionen bewegen sich in entgegengesetzte Richtungen, wodurch das Polarisationsfeld  $\Delta E$  entsteht.  $\Delta E$  ist dem angelegten elektrischen Feld  $E$  entgegengerichtet. Nach [168]

### 3.4.11 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie diente der Bestimmung der Bandlückenenergien. Durch die Auftragung der Absorptionsbande nach Kubelka-Munk [170] ist es möglich die optische Absorptionsbande zu bestimmen. Mittels der Gleichung 3.1:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad 3.1$$

mit  $c$ =Lichtgeschwindigkeit ;  $h$ = Planck'sches Wirkungsquantum ;  $\lambda$ = Wellenlänge

kann die Energie der jeweiligen Absorption berechnet werden. Für gewöhnlich werden die Bandlücken in eV angegeben.

Alle Messungen diesbezüglich wurden mit freundlicher Unterstützung durch Herr S. Nakhal der AG von Prof. Lerch vom Institut für Chemie der TU Berlin durchgeführt.

### 3.4.12 Photokatalytische Charakterisierung NO-Abbau

Der Nachweis über die photokatalytische Aktivität wurde auch anhand des Abbaus von Stickstoffmonoxid auf Grundlage der ISO 22197-1 erbracht. Hierzu diente der in Abb. 32 gezeigte Aufbau. Hauptelement des Aufbaus ist die Reaktorzelle in der die Probe eingesetzt wird. Die Zelle besteht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und wird nach Einlegen der Probe mit einer UV-durchlässigen Quarzglasplatte luftdicht abgeschlossen. Über der Probe befindet sich anschließend noch ein Spalt von 5 mm, durch die das Gas während der Messung mit einem Fluss von 3 L/min bei einer relativen Luftfeuchte von 50% strömt. Das NO-Gas wird hierfür mit synthetischer Luft gemischt und auf eine Anfangskonzentration von ca. 1 ppm eingestellt. Dies wird mittels computergesteuerter Masseflussregler realisiert. Hierdurch wird eine laminare Strömung verursacht. Zur UV-Bestrahlung dienen zwei Philips Cleo UV-A Röhren mit einem Maximum bei 350 nm. Der Großteil der Strahlungsenergie liegt unterhalb von 400 nm. Die Bestrahlungsstärke wurde durch den Abstand der Probe und der Lampen auf 1 mW/cm<sup>2</sup> eingestellt. Die NO- und NO<sub>x</sub>-Konzentration wird während der gesamten Messdauer mit dem Analysator APNA 370 von Horiba bestimmt. Hierzu wird bei der Bestrahlung entstehendes NO<sub>2</sub> mittels eines Molybdänkonverters wieder in NO umgewandelt. Aus den gewonnenen Daten wird durch Differenzbildung die NO<sub>2</sub>-Konzentration ermittelt. Das Gerät beinhaltet einen Ozongenerator und kann auf Basis von Chemolumineszenz eine quantitative Analyse durchführen. Bei der Reaktion von NO mit Ozon (O<sub>3</sub>) entsteht ein angeregtes NO<sub>2</sub>-Molekül. Bei der Fluoreszenz wird Energie im Bereich von 560 - 1250 nm emittiert und mittels Photodiode gemessen.

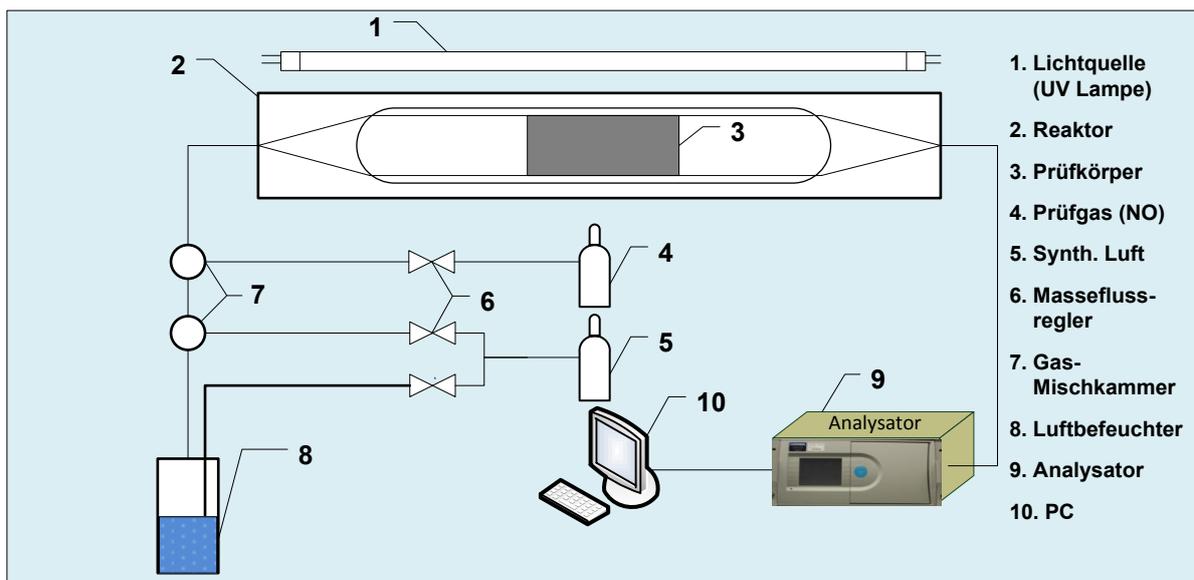


Abb. 32 : Schema zum Messaufbau des photokatalytischen Nachweises durch Abbau von NO [58]

Aus den gewonnenen Messdaten wird anschließend die Photoneneffizienz ( $\zeta$ ) und die Depositionsgeschwindigkeit ( $v_{surf}$ ) berechnet. Die Photoneneffizienz ist definiert als die Zahl der umgewandelten Moleküle pro Zahl Photonen der monochromatischen Strahlung. Ihre Berechnung erfolgt folgendermaßen:

Für eine Probenfläche von  $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} = 50 \text{ cm}^2$  entspricht bei einer Bestrahlungsleistung von  $1 \text{ mW/cm}^2$  die Gesamtleistung  $50 \text{ mW}$ . Es gilt folgender Ansatz bei einer mittleren Bestrahlungswellenlänge von  $350 \text{ nm}$ :

$$50 \text{ mW} = 1,47 \cdot 10^{-7} \text{ molhv/s}$$

Für ein ideales Gas gilt außerdem  $24 \text{ L Gas} = 1 \text{ mol}$  (bei  $p = 1 \text{ bar}$  und  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Zudem beträgt die Flussrate  $3 \text{ L/min}$  in der Messapparatur. Daraus folgt, dass in  $8 \text{ min}$   $1 \text{ mol}$  Gas über die Probe strömt.

In dieser Zeit wird die Probe bestrahlt mit

$$1,47 \cdot 10^{-7} \text{ molhv/s} \cdot 60/\text{min} \cdot 8 \text{ min} = 70 \cdot 10^{-6} \text{ molhv}$$

Die Photoneneffizienz beträgt bei einem vollständigen Abbau des NO-Gases demnach

$$\zeta = 10^{-6} \text{ mol NO} / 70 \times 10^{-6} \text{ molhv} = 0,0143 = 1,43\%$$

Für einen gewissen Abbau von  $x \text{ ppm}$  berechnet sich die Photoneneffizienz daher bei einer Probenfläche von  $50 \text{ cm}^2$  nach 3.2:

$$\zeta_x = x (\text{ppm}) \cdot 1,43 \cdot (\%/ \text{ppm}) \quad 3.2$$

Für abweichende Probenflächen wurde der Faktor entsprechend angepasst.

Die mit TPOT hergestellten Kompositmaterialien mit Silikastaub, Quarzmehl und Sand als Substrat wurden in einer Probenform mit  $25 \text{ cm}^2$  Fläche untersucht.

Bei einer Probenfläche von  $25 \text{ cm}^2$  ergibt sich folgende Formel 3.3:

$$\zeta_x = x (\text{ppm}) \cdot 2,86 \cdot (\%/ \text{ppm}) \quad 3.3$$

Die Messungen der Silikastaub- und Quarzmehlkomposite sowie des Referenzmaterials P25 wurde an einem analogen Messaufbau durch die Firma D-TOX am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

Die Stöberkomposite die mit TPOT hergestellt wurden und alle mit  $\text{TiOSO}_4$  hergestellten Komposite wurden in einer Probenform mit  $41 \text{ cm}^2$  Fläche untersucht.

Bei einer Probenfläche von  $41 \text{ cm}^2$  ergibt sich folgende Formel 3.4:

$$\zeta_x = x (\text{ppm}) \cdot 1,73 \cdot (\%/ \text{ppm}) \quad 3.4$$

Für die Berechnungen wurden jeweils die Mittelwerte der NO-Konzentrationen zum Ende der Bestrahlungszeit verwendet, da die Werte dann am stabilsten waren und keine signifikanten Schwankungen mehr aufzeigten.

Da nicht von jeder Probe mehrfach Messungen möglich waren, wurde die Standardabweichung exemplarisch anhand einer dreifachen Messung jeweils einer Probe der TPOT Serie und der TiOSO<sub>4</sub>-Serie durchgeführt. Die Standardabweichung lag demnach bei  $\pm 0,04\%$  für die TPOT Serie und bei  $\pm 0,01\%$  für die TiOSO<sub>4</sub>-Serie und wird im Weiteren nicht weiter angegeben. Die Bestrahlungsintensität betrug  $1\text{mW/cm}^2$ . Die Messzeit betrug bei allen Proben der TPOT-Serie sieben Stunden, mit jeweils einer Stunde Vor- und Nachlaufzeit ohne UV-Bestrahlung. Bei der Titanylsulfatserie wurde ein verkürztes Messprotokoll angewendet von einer Messzeit von zwei Stunden mit jeweils einer halben Stunde Vor- und Nachlaufzeit ohne UV-Bestrahlung. Alle Proben wurden zuvor von einer Dauer vorbestrahlt die mindestens der Bestrahlungszeit während der Messung entsprach. Durch die Reaktion mit bei der Photokatalyse entstehenden HO<sub>2</sub>-Radikalen entsteht als unvermeidbares Zwischenprodukt auch immer NO<sub>2</sub>. Dieses soll hier jedoch nicht näher betrachtet werden, da in dieser Arbeit diese Methode lediglich zum Nachweis der photokatalytischen Eigenschaften dient und dieses anhand des Abbaus von NO sehr gut festgestellt werden kann. Grundsätzlich führt eine Minderung von NO in der Atmosphäre letztlich auch zu einer Minderung von NO<sub>2</sub>, da weniger NO zur Verfügung steht, um mit in der Atmosphäre vorhandenem O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> zu reagieren. Letztlich wird der Abbau von NO<sub>2</sub> auch durch die Geometrie des verwendeten Reaktors beeinflusst und kann durch eine basische Oberfläche wie sie bei Baustoffen häufig vorkommt begünstigt werden.

Als weiterer Vergleichswert wurde in einigen Fällen die Depositionsgeschwindigkeit für NO ermittelt. Diese ist eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Aufnahme eines Spurengases an einer Oberfläche und normiert um das Oberflächen-Volumenverhältnis. Dadurch ist diese Größe unabhängig von der Geometrie des Reaktors in dem die Messung durchgeführt wurde. Diese Größe eignet sich vor allem dazu bei Modellierungen die Reduktion des Gases zur Oberfläche auszurechnen. Sie ist jedoch nur für atmosphärische Bedingungen sinnvoll. In diesem Fall dient die Größe dazu die Ergebnisse besser miteinander vergleichen zu können, da teilweise unterschiedliche Probenflächen bei den Messungen vorlagen. Zu beachten ist, dass die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit dem Kehrwert des Oberflächenwiderstandes in einem Flussmodell entspricht und nicht der tatsächlichen Depositionsgeschwindigkeit, welche erst durch einen Modellierer berechnet werden kann. Die Depositionsgeschwindigkeit wurde daher als zusätzlicher Wert im Anhang mit aufgenommen.

Die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit  $v_{surf}$  erfolgte nach den folgenden Formeln 3.5 bis 3.8 nach Ifang et al. [171]. Darin wird die Berechnung beispielhaft für eine Probenfläche von 50 cm<sup>2</sup> dargestellt. Die Formeln gelten für einen in ISO 22197-1 beschriebenen Reaktor der für diese Messungen verwendet wurde.

3.5

$$k_{rnx} = \frac{-\ln(c_{out}/c_{in})}{\frac{V_{surf}}{\dot{V}}} = \frac{-\ln(c_{out}/1000ppb)}{\frac{25cm^3}{3000 \frac{cm^3}{60s}}} = \frac{\ln\left(\frac{c_{out}}{1000}\right)}{0,5 s}$$

$k_{rnx}$ =Geschwindigkeitskoeffizient nach erster Ordnung

$c_{out}$ = Auslasskonzentration,  $V_{surf}$ = Volumen über der Probe,  $\dot{V}$ = Volumenstrom durch den Reaktor

3.6

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \frac{kg \cdot m^2}{mol \cdot K} \cdot 298K}{3,14 \cdot 0,03001kg/mol}} = 458,6 \frac{m}{s}$$

$\bar{v}$ = mittlere Molekülgeschwindigkeit

3.7

$$\gamma = \frac{4 \cdot k_{rnx}}{458,6 \frac{m}{s} \cdot \frac{0,005m^2}{0,000025m^3}} = \frac{-\ln\left(\frac{c_{out}}{1000}\right) \cdot 4}{0,5 s \cdot 200 \frac{1}{m}}$$

$\gamma$ = Uptake-Koeffizient

3.8

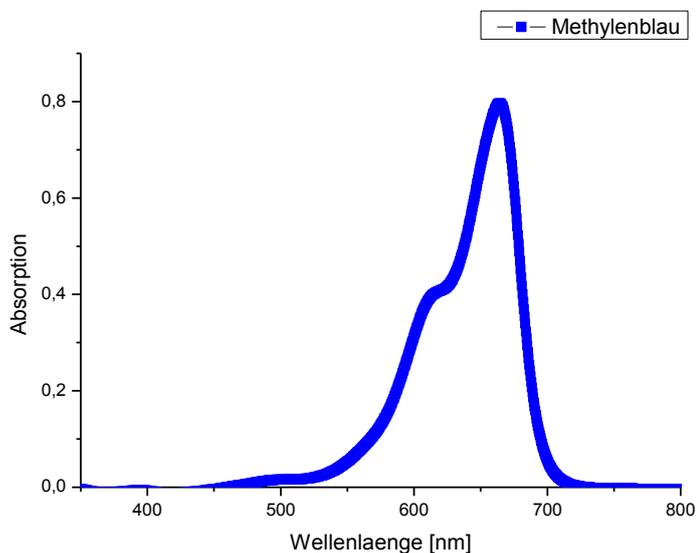
$$v_{surf} = \frac{\gamma \cdot 458,6 \frac{m}{s}}{4} = \gamma \cdot 114,65 \frac{m}{s}$$

$v_{surf}$ = Depositionsgeschwindigkeit

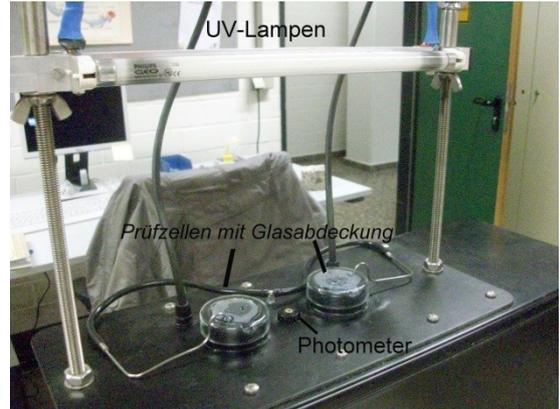
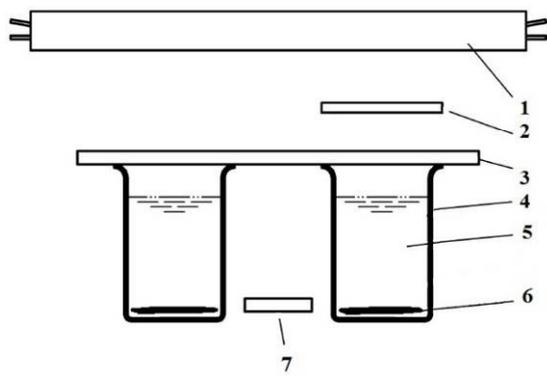
### 3.4.13 Nachweis der photokatalytischen Aktivität durch Abbau einer Methylenblaulösung

Der Nachweis der photokatalytischen Aktivität der Proben wurde teilweise auch durch Abbau einer wässrigen Methylenblaulösung erbracht. Den Messungen lag eine nach DIN 52980:2008 standardisierte Methode zu Grunde [68].

Die zeitliche Konzentrationsabnahme wurde mit Hilfe eines Photometers verfolgt. Für diesen Prozess kam eine Photodiode, die Licht einer Wellenlänge von 664 nm aussendete zum Einsatz, da hier das Absorptionsmaximum von Methylenblau (MB) liegt (Abb. 33) [69]. Das zu untersuchende Pulver wurde hierfür in einen zylindrischen Probenbehälter ( $\varnothing = 3$  cm) mit einer 10  $\mu\text{Mol/L}$  konzentrierten MB-Lösung gebracht. Nachdem sich das Material abgesetzt hatte und die Konzentration der MB-Lösung konstant war, wurde die überstehende Lösung zunächst zwei Stunden ohne UV-Strahlung und anschließend 18 h. mit UV-Strahlung behandelt. Hierfür dienten zwei Philips-Cleo-Lampen mit jeweils 15 W. Die Messdaten wurden an einem Computer weitergegeben, anhand dessen die Konzentrationsabnahme nachverfolgt werden konnte. Der Aufbau ist in Abb. 34 dargestellt.



**Abb. 33:** Absorptionsspektrum von Methylenblau mit Maximum bei ca. 664 nm. [Eigene Messung]



- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| <b>1</b> UV-Lampen                                     | <b>4</b> Prüfzelle          |
| <b>2</b> UV-undurchlässige Abdeckung für Referenzprobe | <b>5</b> Methylenblaulösung |
| <b>3</b> Glasabdeckung                                 | <b>6</b> Probe              |
|  | <b>7</b> Photometer         |

**Abb. 34:** Skizze und Foto des Versuchsaufbaus zum Nachweis der photokatalytischen Aktivität durch Abbau einer wässrigen MB-Lösung

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Die synthetisierten Materialien wurden mit den in Kapitel 3 vorgestellten Methoden charakterisiert. In diesem Kapitel werden die dabei erhaltenen Ergebnisse präsentiert und interpretiert.*

### 4.1 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -KOMPOSITE HERGESTELLT MITTELS ORGANISCHER $\text{TiO}_2$ -VORSTUFE (TPOT)

#### 4.1.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{TiO}_2$ aus TPOT

Das reine  $\text{TiO}_2$  wurde analog zu dem Beschichtungsprozess der Kompositmaterialien hergestellt (Vgl. Kap. 3.2). Das  $\text{TiO}_2$  stammte aus zwei unterschiedlichen Herstellungsweisen und wird, wie im Kapitel Material und Methoden beschrieben wurde, entsprechend als „ $\text{TiO}_2$ -A“ bzw. als „ $\text{TiO}_2$ -B“ bezeichnet. Nachfolgend werden einige für die Anwendung wichtige Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten reinen  $\text{TiO}_2$ -Partikel vorgestellt.

##### **Mineralogische Zusammensetzung**

Die XRD-Analysen der beiden Titandioxide, die bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden, sind in Abb. 36 und Abb. 35 dargestellt. Darin sind bereits deutlich Unterschiede zu sehen. Während bei „ $\text{TiO}_2$ -A“ schon ohne zusätzliche Temperaturbehandlung deutliche Reflexe für die Anatasphase identifiziert werden können, weist „ $\text{TiO}_2$ -B“ erst ab 350°C eine ausgeprägte Kristallinität auf. Die Umwandlung zu Rutil erfolgt beim „ $\text{TiO}_2$ -A“ jedoch früher als bei „ $\text{TiO}_2$ -B“. Bei 650°C ist die Anatasphase beim „ $\text{TiO}_2$ -A“ nahezu vollständig in Rutil übergegangen. Rietveldverfeinerungen ergaben in diesem Fall eine Zusammensetzung von 96 M.-% Rutil und nur 4 M.-% Anatas (siehe Abb. 37). Im anderen Fall waren die Phasen Anatas und Rutil in etwa gleichen Anteilen vorhanden (Abb. 38). 52 M.-% Anatas und 48 M.-% Rutil konnten durch Rietveldverfeinerung des entsprechenden Röntgendiffraktogramms ermittelt werden. Zudem kann anhand der Diffraktogramme in der Probe „ $\text{TiO}_2$ -A“ bis 500°C auch Brookit anhand des schwachen Reflexes bei  $2\theta = 31^\circ$  identifiziert werden.

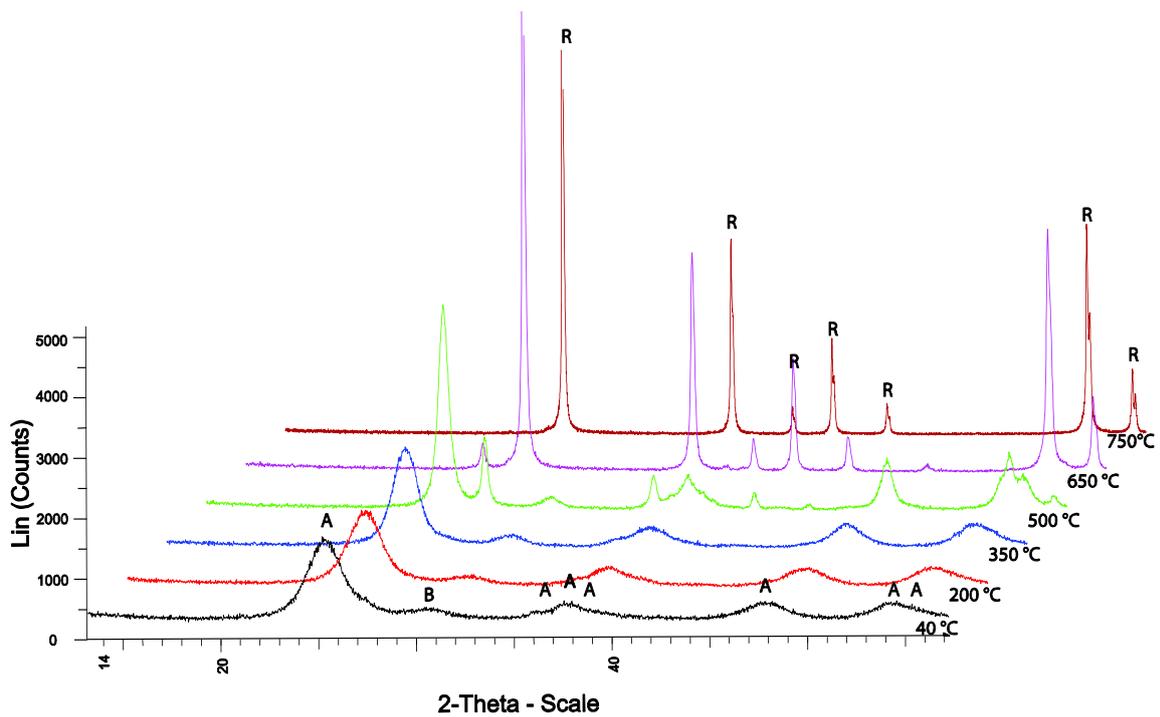


Abb. 35: Röntgendiffraktogramme von „TiO<sub>2</sub>-A“-Proben bei verschiedenen Temperaturen kalziniert. Die Diffraktogramme sind für eine bessere Übersicht jeweils um 2°-2Theta verschoben. (Die Reflexe für Anatas (A), Brookit (B) und Rutil (R) wurden exemplarisch eingezeichnet)

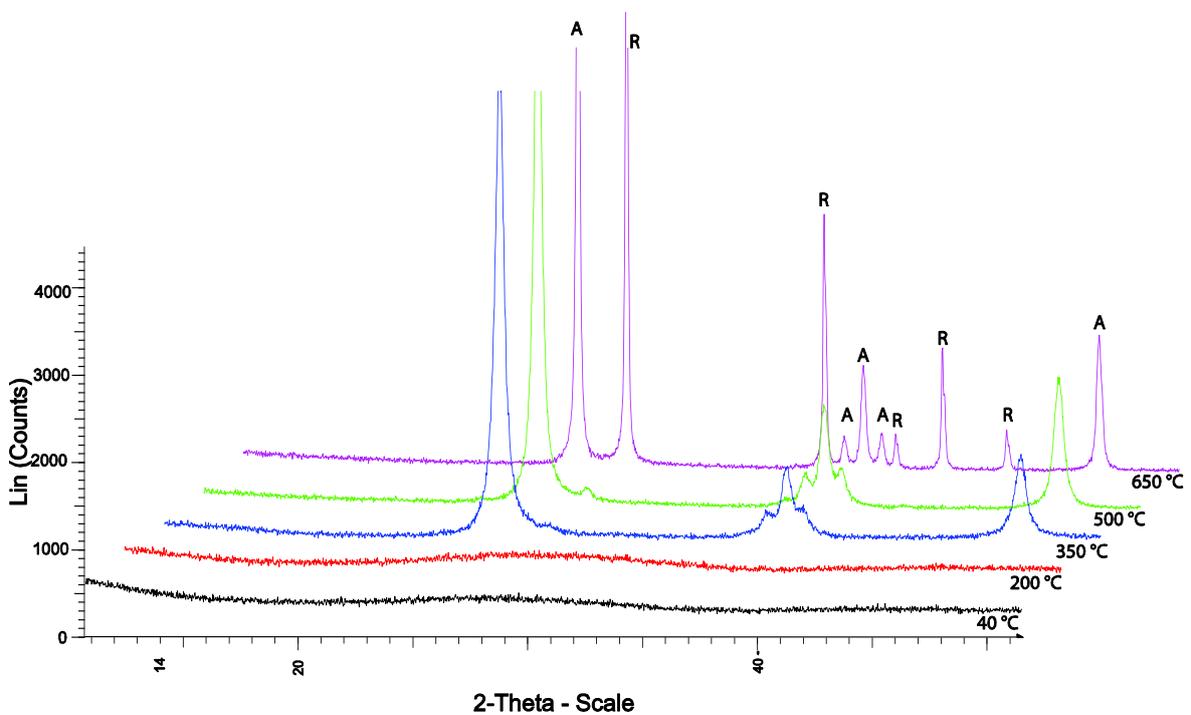


Abb. 36: Röntgendiffraktogramme der „TiO<sub>2</sub>-B“-Proben bei verschiedenen Temperaturen kalziniert. Die Diffraktogramme sind für eine bessere Übersicht jeweils um 2°-2Theta verschoben. (Die Reflexe für Anatas (A), Brookit (B) und Rutil (R) wurden exemplarisch eingezeichnet).

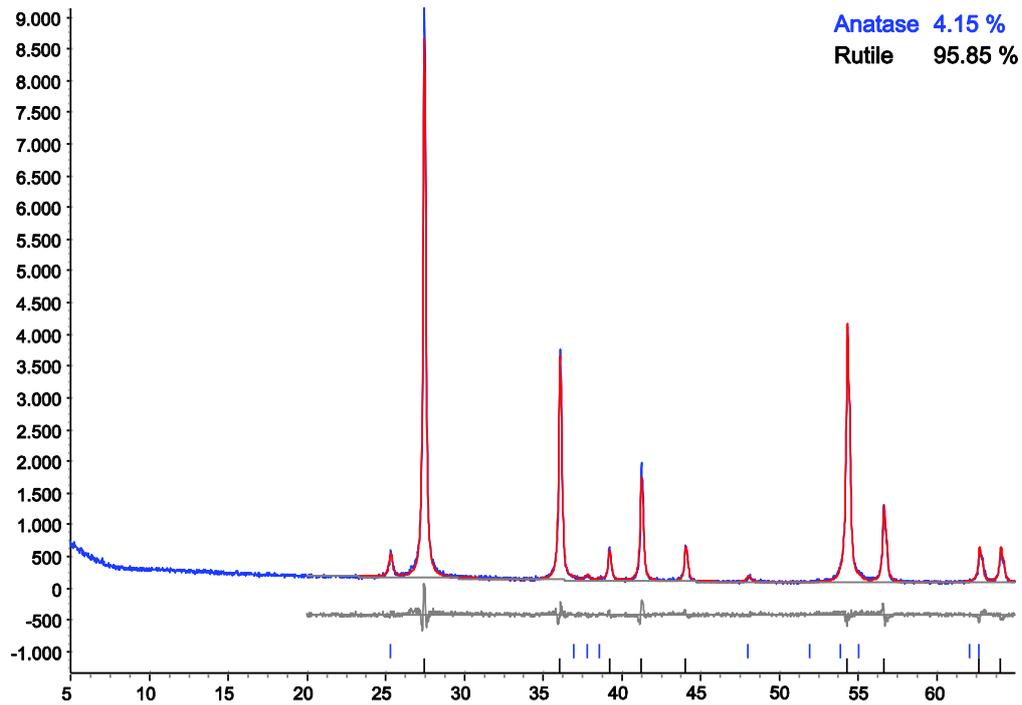


Abb. 37: Rietveldverfeinerung der Probe TiO<sub>2</sub>-A'' bei 650°C kalziniert

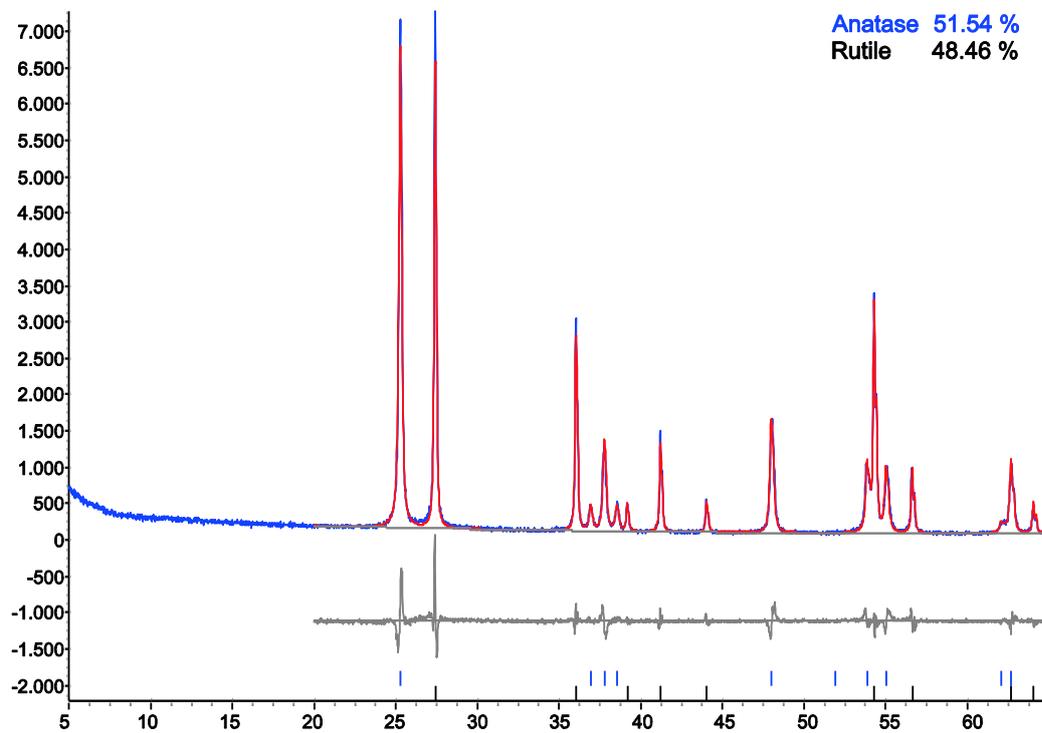
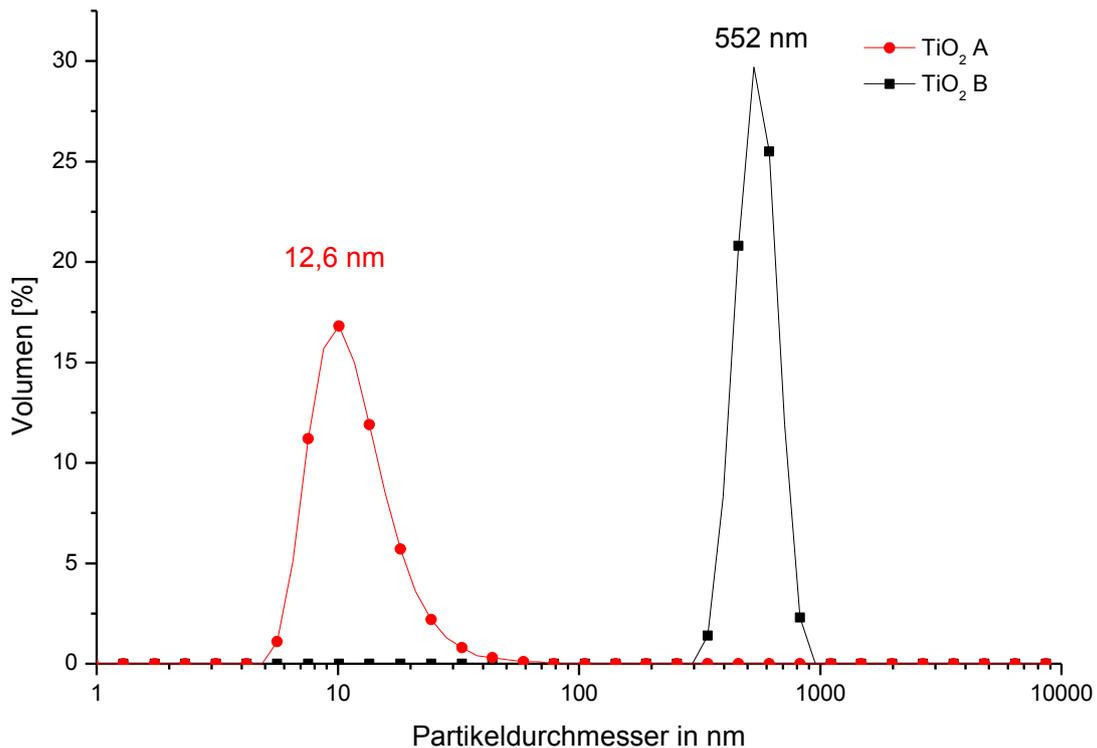


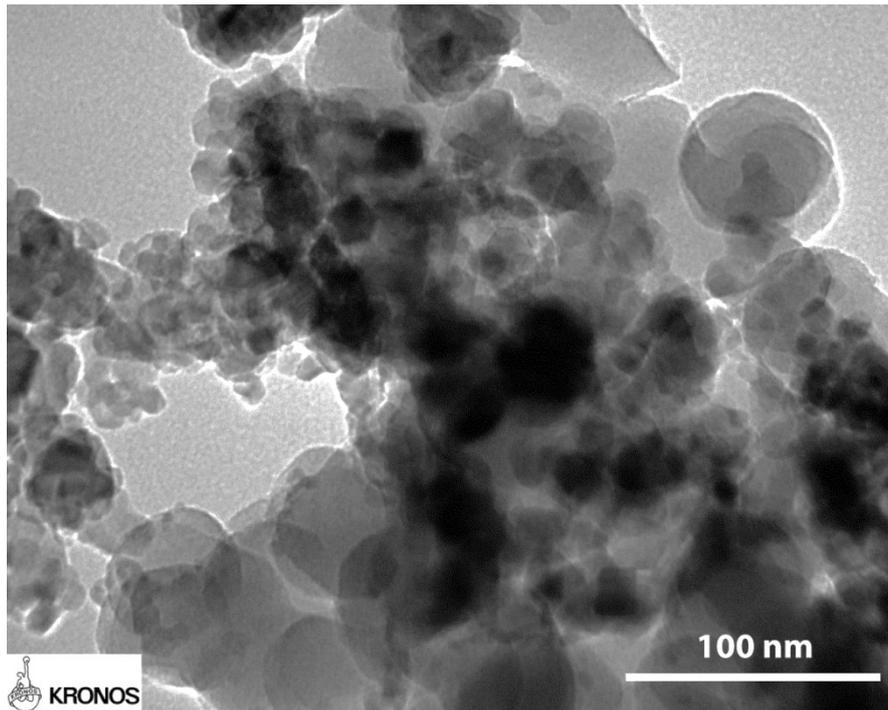
Abb. 38: Rietveldverfeinerung der Probe TiO<sub>2</sub>-B'' bei 650°C kalziniert

**Partikelgrößenmessung**

Die Partikelgrößenmessungen der beiden TiO<sub>2</sub>-Proben mittels DLS ergab ebenfalls deutliche Unterschiede. Die „TiO<sub>2</sub>-A“-Probe zeigte eine Partikelgrößenverteilung im Nanometerbereich mit einem Maximum bei ca. 13 nm. Die Verteilung der „TiO<sub>2</sub>-B“-Probe lag im Submikrometerbereich bei einem Maximum von ca. 550 nm. Zur näheren Charakterisierung der „TiO<sub>2</sub>-B“-Probe dienten TEM-Analysen. Die TEM-Aufnahme in Abb. 40 macht deutlich weshalb das Material die relativ großen Partikel enthielt. Die Abbildung zeigt, dass die Primärpartikel durchaus im nanoskaligen Bereich liegen, jedoch stark miteinander agglomeriert und aggregiert sind. Dadurch entstehen Sekundärpartikel von mehreren hundert Nanometern. Es wäre ggf. möglich durch eine starke Ultraschallbehandlung und den Zusatz von Stabilisatoren diese aufzubrechen. Die Partikel wurden jedoch analog dem Beschichtungsprozess hergestellt, daher wurde hierauf verzichtet.



**Abb. 39: Partikelgrößenverteilung der Proben „TiO<sub>2</sub>-A“ und „TiO<sub>2</sub>-B“**



**Abb. 40:** TEM- Aufnahme der Probe TiO<sub>2</sub>-B“

### **Zusammenfassung**

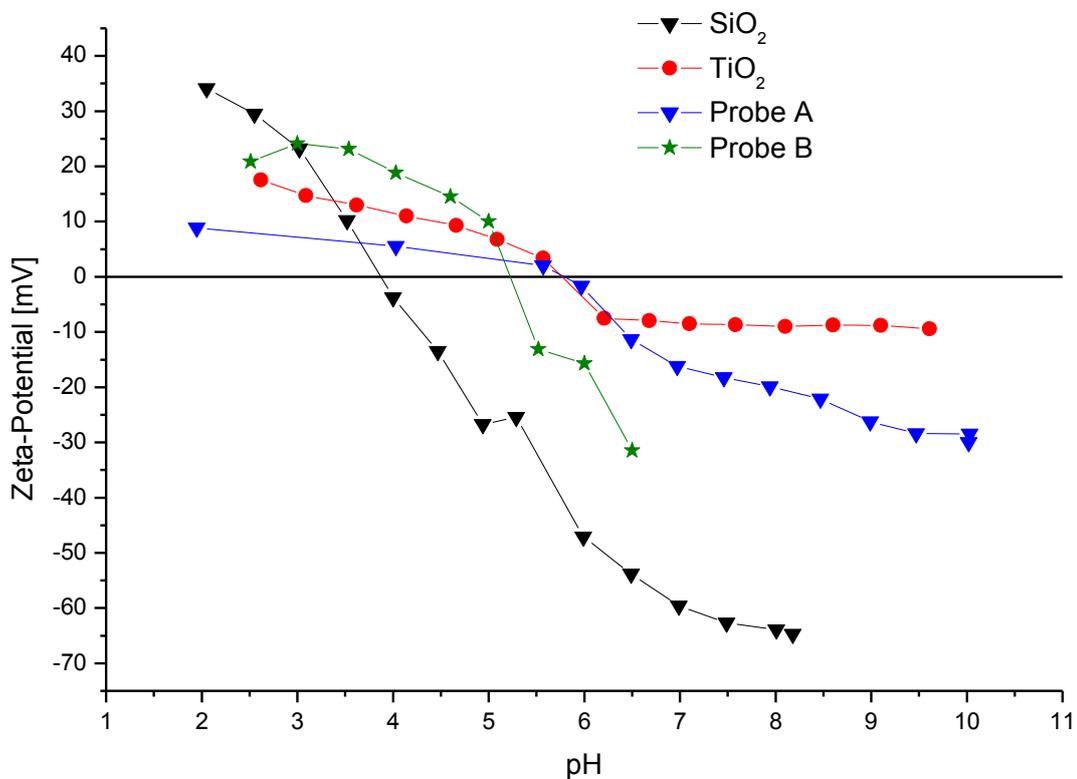
Reines TiO<sub>2</sub> wurde in zwei Varianten analog der Komposite hergestellt. Die mittlere Partikelgröße der Probe „TiO<sub>2</sub>-B“ lag bei ~ 550 nm, die der „TiO<sub>2</sub>-A“ Probe bei ~ 13 nm. TEM-Aufnahmen ermöglichten bei Probe „TiO<sub>2</sub>-B“ die Identifizierung von Agglomeraten bzw. Aggregaten. Die „TiO<sub>2</sub>-B“ Probe war zunächst röntgenamorph und zeigte erst ab 350°C Reflexe für Anatas, während die andere Probe bereits ohne Kalzinierung teilkristallin für Anatas und Brookit war. Eine Temperaturbehandlung bei 650°C führte in beiden Proben zu einer Umwandlung von Anatas zu Rutil. In der „TiO<sub>2</sub>-B“ kommt es zu einer 50:50 Verteilung der beiden Phasen, in der „TiO<sub>2</sub>-A“ Probe zu einer nahezu vollständigen Umwandlung zu Rutil.

### **4.1.2 SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>-Komposite mit Stöber-Silika-Kernen**

Im ersten Arbeitspaket dieser Studie wurden Silikapartikel über den Stöber-Prozess synthetisiert und mit Titandioxid beschichtet. Der Vorteil von Stöberpartikeln ist ihre Monodispersität und die ideale Kugelform. Im Gegensatz zu Quarzmehl oder Sand ist die Oberfläche der Stöberpartikel weitestgehend glatt und enthält viele funktionelle OH-Gruppen, so dass die Voraussetzungen für eine vollständige Beschichtung gegeben sind. Die Beschichtung mit TPOT erfolgte einmal tropfenweise (Probe A) und einmal durch vollständige Zugabe zur Silikasuspension (Probe B). Der genaue Herstellungsweg aller Versuche wurde bereits in Kapitel 3.2 dargestellt.

### Zeta-Potential-Messungen

Die Zeta-Potential-Messungen erlauben es Aussagen über den Beschichtungsgrad zu treffen. Durch die Beschichtung mit  $\text{TiO}_2$  nehmen die Silikapartikel die Oberflächeneigenschaften von  $\text{TiO}_2$  an. Abb. 41 zeigt die Zeta-Potential-Messungen von Stöber- $\text{SiO}_2$ , reinem  $\text{TiO}_2$  und den zwei beschichteten Proben. Der IEP von  $\text{SiO}_2$  liegt darin bei pH 3,9 und von  $\text{TiO}_2$  bei 5,8. Der IEP von Probe A lag ebenfalls bei pH 5,8 und von Probe B bei pH 5,2. Dies lässt darauf schließen, dass die Oberfläche von Probe A vollständig beschichtet wurde. Auch die Oberfläche von Probe B wurde zu einem Großteil mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet, jedoch nicht vollständig. REM- und TEM-Untersuchungen wurden durchgeführt, um dies zu überprüfen.



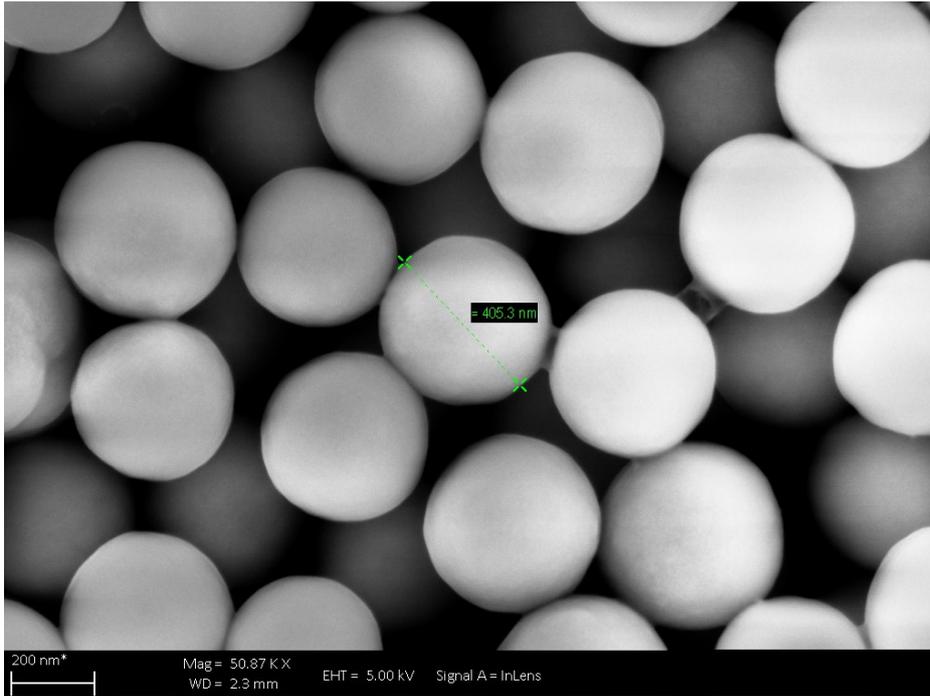
**Abb. 41:** Zeta-Potential Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten der Proben A, B sowie von reinem  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$

### REM- und TEM-Charakterisierung

Abb. 42 zeigt die unbeschichteten Stöber-Partikel. Die Aufnahmen zeigen eindeutig die Monodispersität, die Kugelform und die glatte Oberfläche der Partikel. Abb. 43 und Abb. 44 zeigen REM-Bilder der Probe A bzw. der Probe B. Für Abb. 43 war im Gegensatz zu Abb. 42 und Abb. 44 eine Goldbesputterung erforderlich, um gute Aufnahmen zu erhalten. Daher ist eine Strukturierung der Oberfläche durch  $\text{TiO}_2$  nicht eindeutig erkennbar. Dies liegt vermutlich auch an einer dünneren und ebenmäßigeren  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung. Abb. 44 hingegen zeigt deutlich die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen der Probe B. Die Oberfläche erscheint rau

und strukturiert. In diesem Fall scheint sich eine dickere Schicht durch Adsorption von  $\text{TiO}_2$ -Agglomeraten gebildet zu haben. Die Unterschiede liegen in der Beschichtungsmethode. Bei Probe A wurde die TPOT-Lösung tropfenweise zugegeben. Hierdurch hydrolysierte immer nur ein kleiner Teil der TPOT-Lösung auf der Oberfläche. Aus diesem Grund konnte sich die Schicht gleichmäßig und kontrolliert aufbauen. Bei Probe B wurde die TPOT-Lösung dem Silikasol auf einmal zugegeben. Die Dosiergeschwindigkeit des TPOT ist ein wichtiger Faktor der zur Bildung von Sekundärpartikeln führen kann. Eine langsame Zutropfgeschwindigkeit führt zu einer geringeren Konzentration der  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe im Silikasol. Analog zum LaMer-Diagramm (Vgl. Kap. 2.3.2) wird die kritische Konzentration ab der sich Keime bilden langsamer erreicht als bei Probe B. Sobald sich Keime bilden, können diese sich mit den Oberflächen-OH-Gruppen des  $\text{SiO}_2$  verbinden. Wird die Keimbildungskonzentration unterschritten und die Phase des Partikelwachstums tritt ein, so wächst kontrolliert die Schicht auf der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel durch Polykondensation auf. Im Gegensatz ist bei Probe B durch die bereits zu Beginn vorliegende vergleichsweise hohe Konzentration an TPOT-Lösung die kritische Keimbildungskonzentration schnell erreicht und es entstehen eine Vielzahl von Keimen. Dadurch sinkt die Keimbildungskonzentration auch schneller wieder und die Wachstumsphase beginnt früher. Die Wahrscheinlichkeit der parallelen Bildung von unabhängigen  $\text{TiO}_2$ -Komponenten sowie Sekundärpartikeln ist hierbei größer. Diese können in dem Prozess jedoch ebenfalls wieder an der Oberfläche adsorbieren oder aggregieren und so eine rauere Oberfläche erzeugen, was vermutlich bei Probe B der Fall gewesen war.

Um die Beschichtung auf Probe A eindeutig nachzuweisen wurden zusätzlich TEM-Aufnahmen gemacht. Abb. 45 zeigt den Vergleich der TEM-Aufnahmen zwischen den unbeschichteten Stöberpartikeln und Probe A. Im Gegensatz zu der REM-Aufnahme ist hier die nanokristalline Schicht auf der rechten TEM-Aufnahme deutlich zu erkennen. Ebenso wird klar, dass die Schicht ebenmäßig und mit einer Stärke von wenigen Nanometern aufgewachsen ist. Die genaue Bestimmung der Schichtdicke war nicht möglich.



**Abb. 42:** REM-Aufnahme von SiO<sub>2</sub>-Kugeln (ø-400 nm) die nach dem Stöber Prozess hergestellt wurden



**Abb. 43:** REM-Aufnahme von Probe A (mit Goldbesputterung)

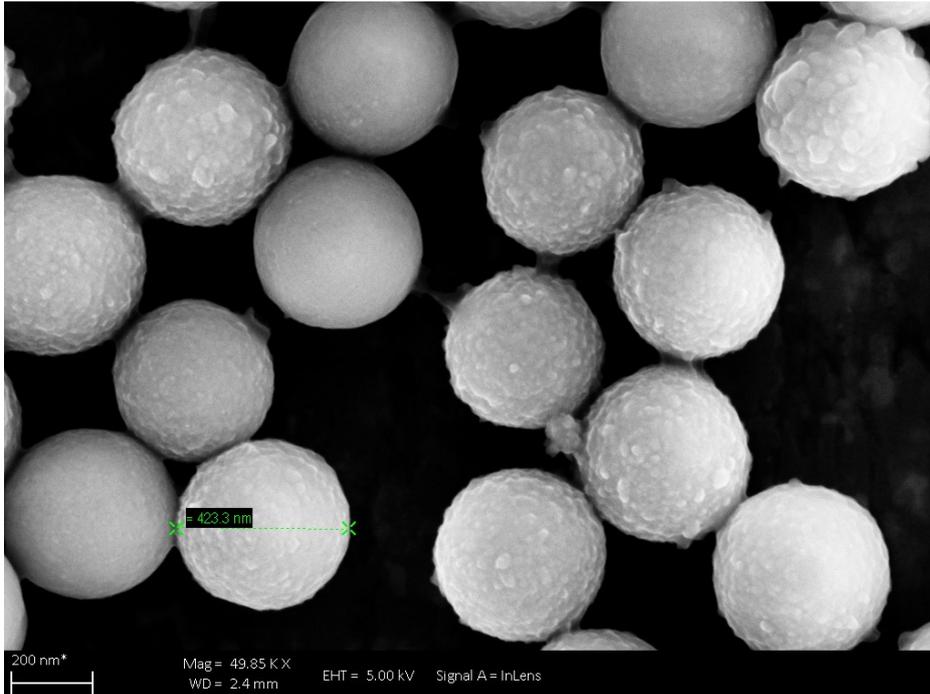


Abb. 44: REM-Aufnahme von Probe B

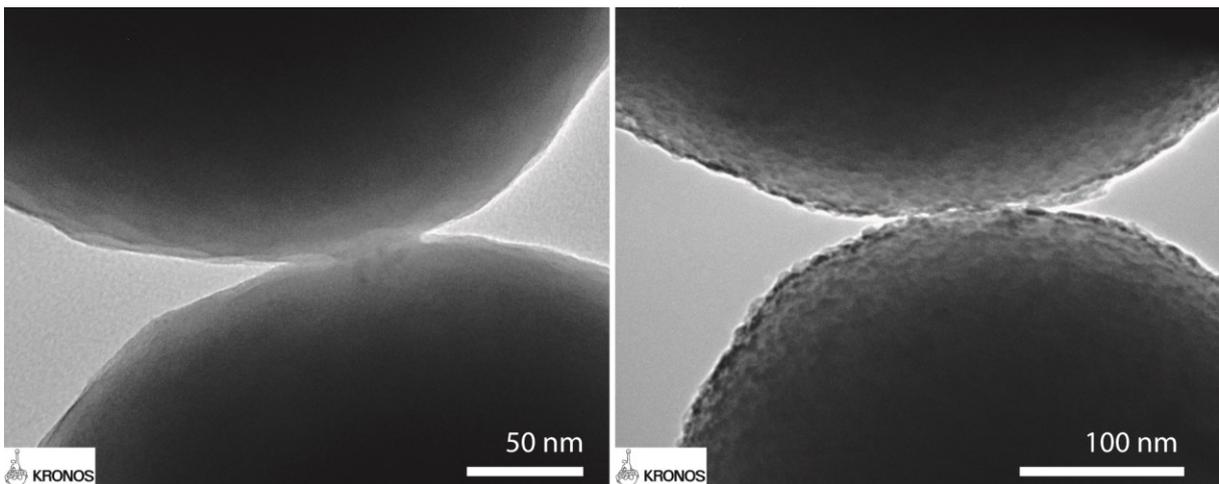


Abb. 45: TEM-Aufnahmen von unbeschichteten Stöberpartikeln (links) und von Probe A (rechts) im Vergleich

### IR-Spektroskopie

Abb. 46 zeigt die IR-Spektren von unbeschichtetem Stöber-SiO<sub>2</sub>, reinem TiO<sub>2</sub> sowie den Proben A und B. Interessant ist hierbei vor allem die Bande im Bereich von 960 - 940 cm<sup>-1</sup>, welche der Si-O-Ti-Bindung zugeordnet werden kann [112,172–176]. Abb. 47 gibt den in Abb. 46 markierten Bereich wieder. In diesem vergrößerten Ausschnitt ist die Bande deutlich zu erkennen. Sie tritt sowohl bei Probe A als auch bei Probe B auf. Dies ist somit der Beweis für das Vorhandensein von chemischen Bindungen zwischen dem SiO<sub>2</sub>-Kern und der TiO<sub>2</sub>-Schale in beiden Proben. Welche Auswirkungen dies auf die photokatalytische Aktivität haben kann, wurde bereits in Kap. 2.2 beschrieben und wird

noch später diskutiert. Zusätzlich ist auch eine physikalische Adsorption durch van-der Waals-Kräfte möglich. Die weiteren auffälligen Banden können den Si-O-Si Schwingungen ( $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden [177,178].

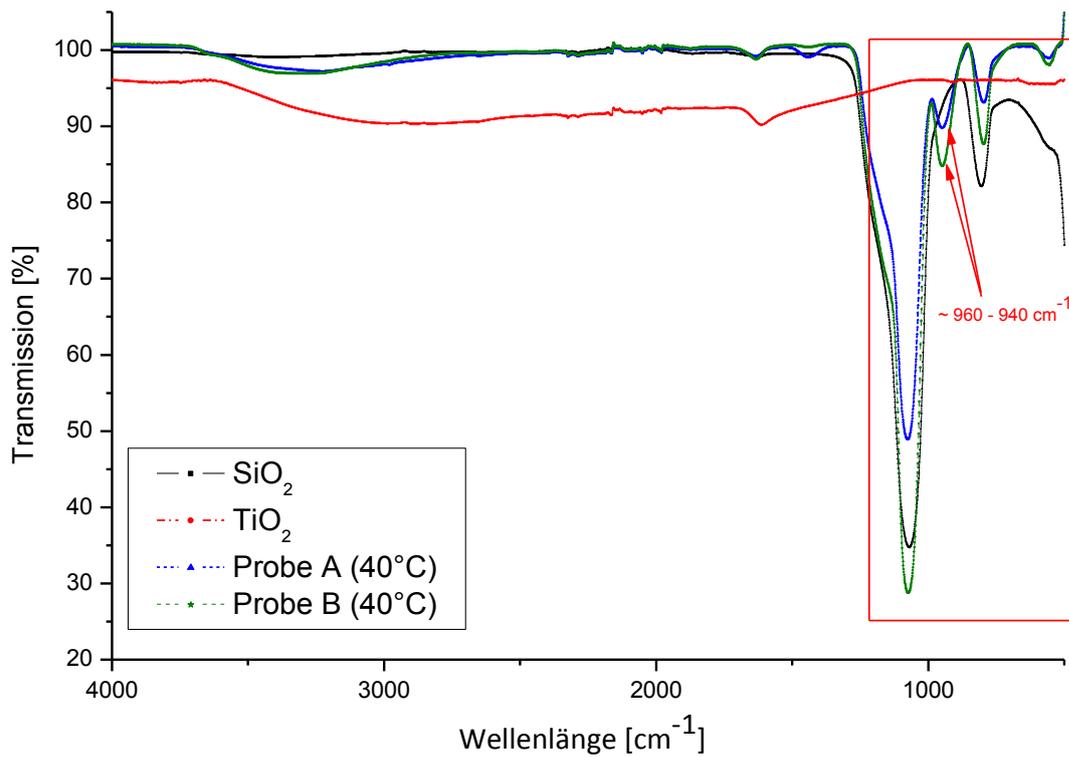


Abb. 46: IR-Spektren von SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Probe A sowie Probe B bei 40°C getrocknet

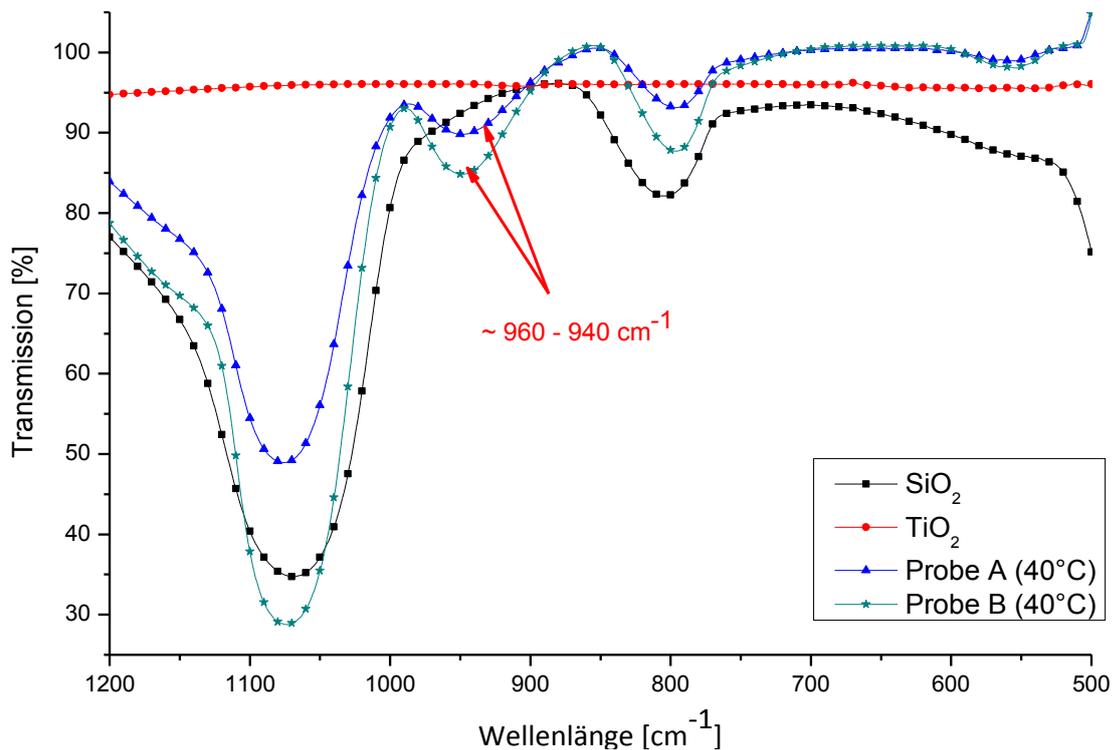


Abb. 47: IR-Spektren von SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Probe A sowie Probe B bei 40°C getrocknet

### Spezifische Oberfläche nach BET und RFA-Charakterisierung

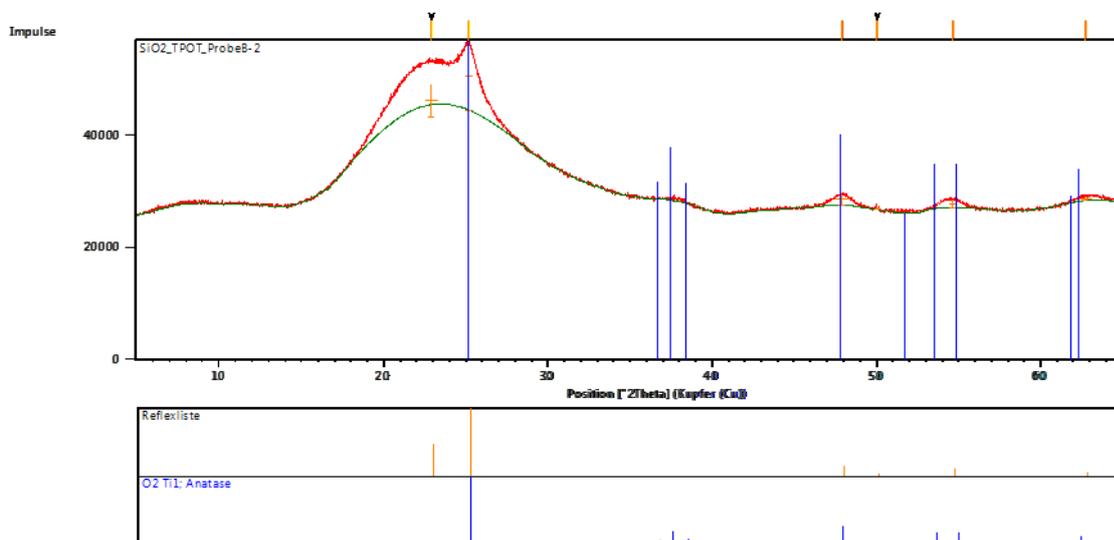
Tabelle 8 gibt die RFA- und BET-Ergebnisse der Versuchsserie wieder. Probe A hat demnach eine BET-Oberfläche von 8,5 m<sup>2</sup>/g und Probe B von 25 m<sup>2</sup>/g. Die TiO<sub>2</sub>-Menge nach RFA ist bei Probe A bei 3,8 M.-% bei Probe B bei 5,5 M.-%. In Korrelation mit den REM-/TEM-Ergebnissen wird klar warum die spezifische Oberfläche von Probe B etwas größer ist als von Probe A. Dies kommt durch die raue und strukturierte Oberfläche zu Stande. Die kleinen Erhebungen vergrößern die Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist die Beschichtung in Probe A durchgängig, wie eine Art Verkapselung. Der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposit wird dadurch minimal größer. Auf Probe B hat sich zudem etwas mehr TiO<sub>2</sub> abgeschieden. Dies liegt vermutlich an den TiO<sub>2</sub>-Agglomeraten, die neben den Monomeren auf der Oberfläche adsorbiert sind und die raue Struktur hervorgerufen haben. Die Agglomerate bestehen aus einer Vielzahl an TiO<sub>2</sub>-Primärpartikeln, welche die in geringem Maße erhöhte Konzentration an TiO<sub>2</sub> in Probe B begründen würde. Die genaue Schichtdicke ließ sich auch anhand der TEM-Aufnahmen nicht eindeutig bestimmen. Sie wurde jedoch auf wenigen Nanometern eingeschätzt.

**Tabelle 8: BET und RFA Ergebnisse der Proben A und B**

Probe	BET m <sup>2</sup> /g	RFA TiO <sub>2</sub> M.-%	RFA SiO <sub>2</sub> M.-%
A	8,5	3,8	92,7
B	25,0	5,5	90,7

**Mineralogische Zusammensetzung**

Anhand von röntgendiffraktometrischen Analysen am Beispiel der Probe B konnte nachgewiesen werden, dass, die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung aus der Anatas-Modifikation bestand.



**Abb. 48: Röntgendiffraktogramm der Probe B, die bei 650°C kalziniert wurde. (Die Linien zeigen die Lagen für die Anatasreflexe auf).<sup>15</sup>**

**Photokatalytischer Nachweis anhand des Abbaus von MB und NO**

Abb. 49 und Abb. 50 stellen die relativen Konzentrationen von MB in Abhängigkeit zur Bestrahlungszeit dar. In Abb. 49 ist das Abbauverhalten von MB durch Probe B zu sehen, welche bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurde. Unbeschichtetes Stöber-SiO<sub>2</sub> diente als Referenz. Weiterhin ist zu erkennen, dass die bei 650°C behandelte Probe den stärksten Abbau zeigte. Durch das Kalzinieren wird die TiO<sub>2</sub>-Schicht kristalliner, wodurch die Photoaktivität verbessert wird. Bei zu hohen Temperaturen (ab ca. 750°C) wandelt sich die Anatas-Modifikation für gewöhnlich zu Rutil um. Da Anatas als photokatalytisch aktivere Modifikation bekannt ist [179], wäre dadurch eine Verringerung der

<sup>15</sup> Diese Messung erfolgte mit einem Diffraktometer des Typs PANalytical Empyrean an der TU Berlin, Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie.

Photoaktivität erklärbar. Abb. 50 vergleicht den Abbau von MB durch Probe A und B, die beide bei 650°C kalziniert wurden. Probe A zeigte dabei einen etwas schnelleren Abbau von MB. Die höhere spezifische Oberfläche und der geringfügig größere Anteil an TiO<sub>2</sub> in Probe B hatten in diesem Fall keinen Einfluss auf eine bessere photokatalytische Aktivität.

Die Photoaktivität wurde zusätzlich mittels des Abbaus von NO überprüft (siehe Abb. 51). Aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen (wässriges Medium und gasförmiges Medium mit 50% relativer Luftfeuchtigkeit sind die Ergebnisse nicht mit dem MB-Abbautest vergleichbar. Die Photoneneffizienzen von beiden Proben lagen jedoch wieder sehr eng beieinander. In diesem Fall lag die Photoneneffizienz von Probe A mit 0,35% geringfügig über der von Probe B mit 0,32%. Unbeschichtetes Stöber-SiO<sub>2</sub> zeigte eine vergleichsweise vernachlässigbare Photoneneffizienz von 0,02%.

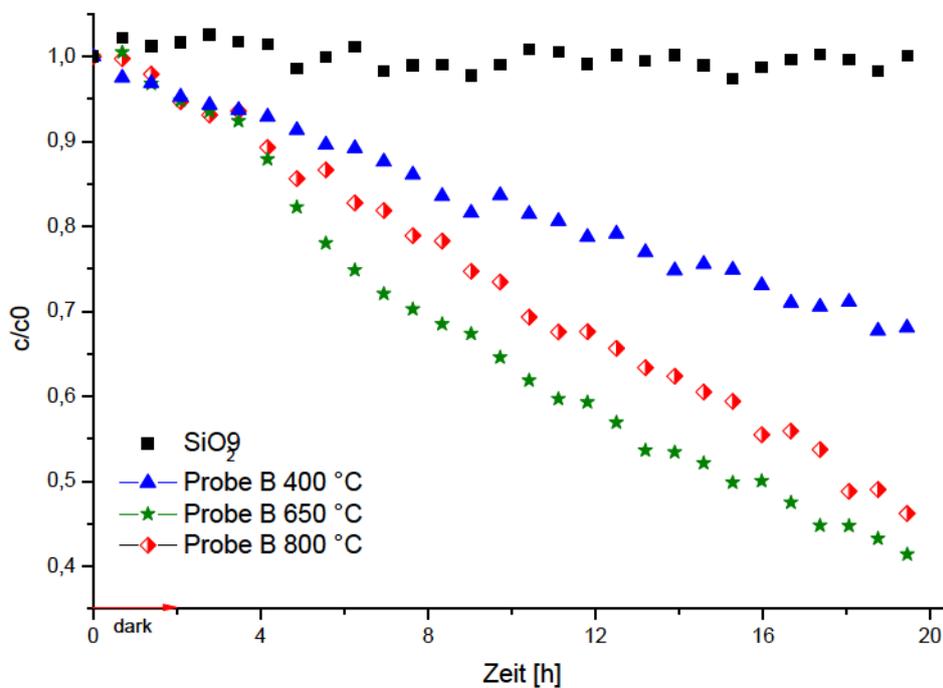


Abb. 49: Relative Konzentration von MB in Abhängigkeit der Versuchszeit für Probe B bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert sowie für SiO<sub>2</sub>

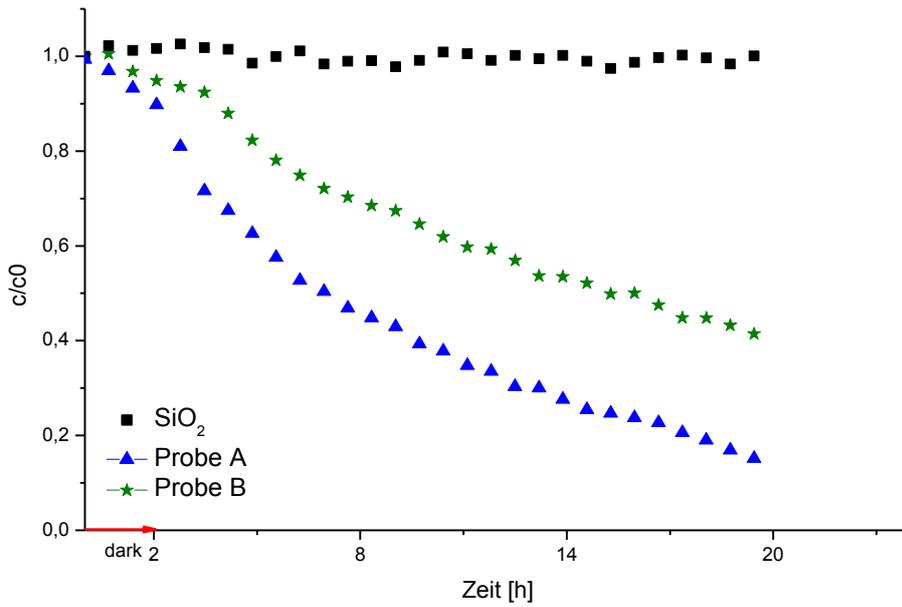


Abb. 50: Relative Konzentration von MB in Abhängigkeit der Versuchszeit für Probe A, Probe B und  $\text{SiO}_2$

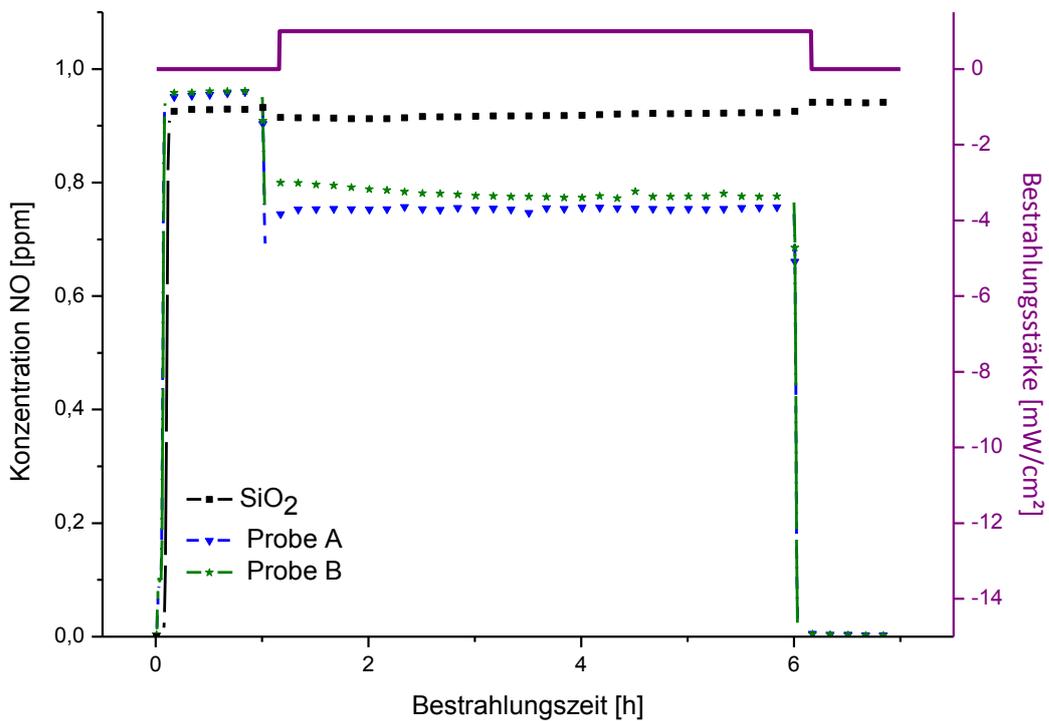


Abb. 51: Änderung der Konzentration von NO durch Probe A, B und reines  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit der Messzeit. Die Bestrahlung mit UV-Strahlung begann nach einer Stunde Vorlaufzeit

**Zusammenfassung**

Stöber-SiO<sub>2</sub> wurde erfolgreich mit einer nanoskaligen Schicht aus TiO<sub>2</sub> in der Anatas-Modifikation beschichtet. Die Schicht war laut TEM-Aufnahmen durchgehend und umhüllte die Oberfläche nahezu vollständig. Dies wurde durch Zeta-Potential-Messungen bestätigt. Je nachdem ob das TPOT zugetropft oder auf einmal hinzugegeben wurde, konnte eine glattere bzw. raue Oberfläche erzeugt werden. Dies spiegelte sich auch in der spezifischen Oberfläche wider. IR-Analysen wiesen das Vorhandensein von Si-O-Ti-Bindungen nach. Dies beweist, dass das TiO<sub>2</sub> nicht rein physikalisch sondern chemisch mit der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche verbunden war. Die beschichteten Proben die bei 650°C kalziniert wurden, zeigten zudem eine ausgeprägte photokatalytische Aktivität beim Abbau von MB und NO.

**4.1.3 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite mit Silikastaub-Kernen****REM- Charakterisierung**

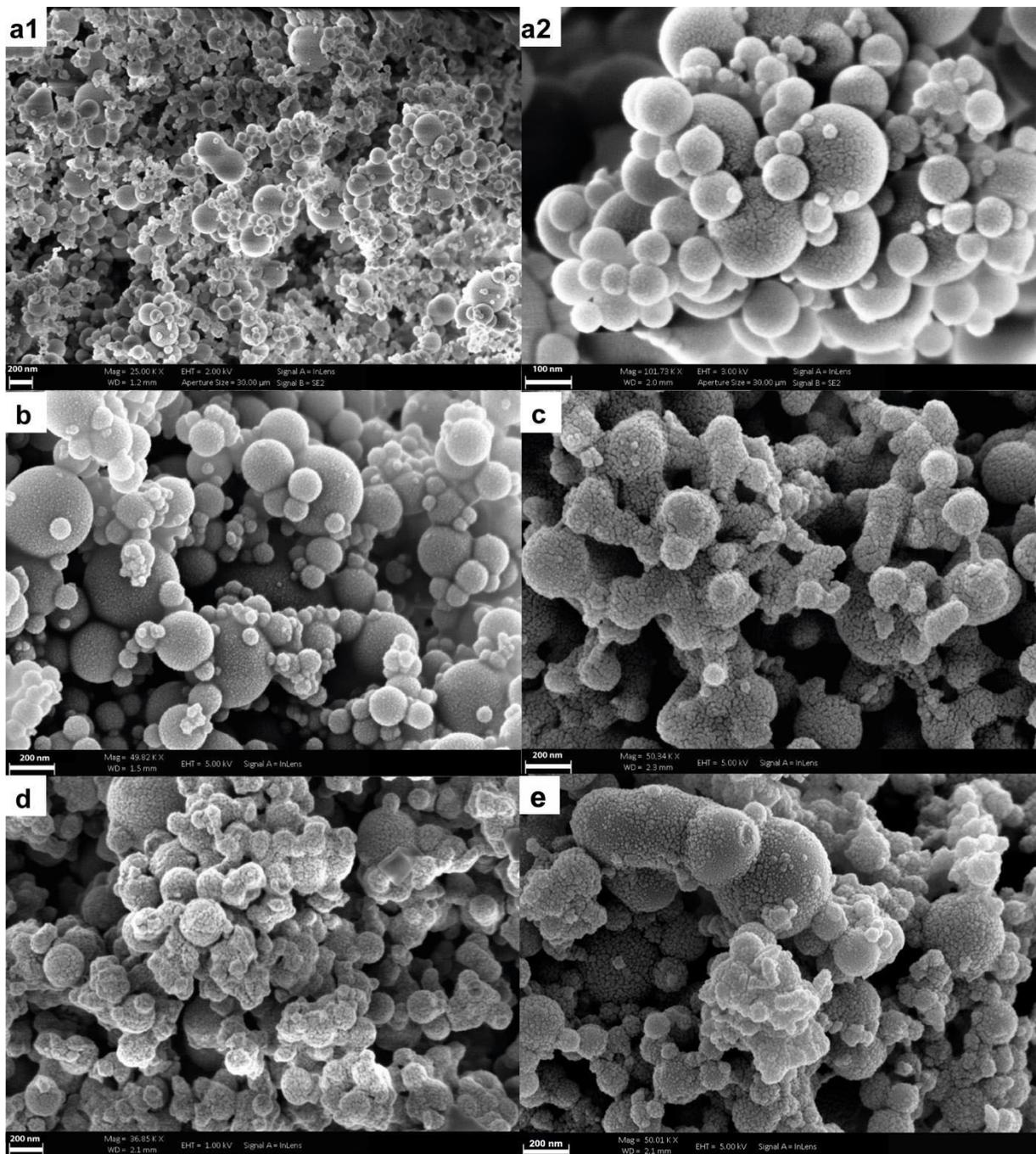
Bei der Synthese der Silikastaub-TiO<sub>2</sub>-Komposite wurden unterschiedliche Mengen des TiO<sub>2</sub>-Prekursors hinzudosiert, um unterschiedliche Schichtdicken zu erhalten. Die Probenamen entsprechen dabei dem angesetzten prozentualen Verhältnis von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> wie bereits in Kap.3.2 erläutert wurde.

Die Abb. 52 a1 und a2 zeigen zunächst die REM-Aufnahmen des unbeschichteten Silikastaubs (Sillicol p unkomprimiert/Sika). Die feine Strukturierung wurde durch die Goldbesputterung verursacht. In den Aufnahmen sind deutlich Agglomerate im Mikrometerbereich zu erkennen. Es wurde während der Arbeiten versucht mittels Ultraschall dispergierer die Agglomerate aufzubrechen. Dies war jedoch bei der eingesetzten Intensität nicht möglich. Bei einer Produktion im größeren Maßstab würde dieser Schritt außerdem zu einem erhöhten Energie- und Kostenverbrauch führen. Aus diesem Grund wurde das Material ohne weitere Vorbehandlung für die Versuche verwendet.

Aus diesem Grund ist zu beachten, dass die Beschichtung nicht auf den einzelnen diskreten Silikastaubkugeln erfolgte, sondern auf den Agglomeraten. Auf den Abb. 52 b-e ist dies gut zu erkennen. Darin sind die beschichteten Silikastaubproben zu sehen. Durch die starke Agglomeration des Kernmaterials konnte die Schichtdicke nicht bestimmt werden. Wie aus Kap. 3.2 genauer zu entnehmen ist, wurden die Proben mit unterschiedlichen theoretisch berechneten Verhältnissen an SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hergestellt. Hierzu wurden verschiedene Mengen an TPOT dem Silikastaubmaterial zugeführt.

Die Probe „90/10“ enthielt die geringste Menge an TiO<sub>2</sub>. Aus diesem Grund war auch die Beschichtung sehr fein und kaum erkennbar. Anders war dies bei den Proben „80/20“, „70/30“ und „60/40“ der Fall. Sie beinhalteten vergleichsweise ähnliche Mengen an TiO<sub>2</sub>,

daher erschienen auch die Schichtdicken im REM relativ ähnlich. Die  $\text{TiO}_2$ -Mengen wurden mittels RFA bestimmt und sind im nächsten Abschnitt dargestellt.



**Abb. 52:** a1/a2- unbeschichteter Silikastaub; b- Probe 90/10; c- Probe 80/20; d- Probe 70/30, e- Probe 60/40. Alle Proben wurden zuvor mit Gold besputtert

### RFA-Charakterisierung

Die Beschichtung des Silikastaubs erfolgte mit unterschiedlichen Mengen an TPOT um unterschiedliche Beschichtungsstärken zu erhalten. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels RFA bestimmt. Der Vergleich der theoretisch berechneten  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -

Verhältnisse mit den tatsächlichen Verhältnissen ist in Tabelle 9 zu sehen. Die höchste Ausbeute an TiO<sub>2</sub> wurde demnach für Probe „80/20“ mit 99,5 M.-% erreicht. Das tatsächliche Verhältnis an SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> entspricht hierbei am ehesten dem theoretisch berechneten Wert. Aus der Tabelle wird außerdem deutlich, dass 29 M.-% in etwa die größte Menge an TiO<sub>2</sub> war die auf das Silikastaub aufgebracht werden konnte (Probe 70/30). Bei Probe „60/40“ wurde trotz des höher erwarteten Anteils an TiO<sub>2</sub> sogar etwas weniger TiO<sub>2</sub> gefunden. Da die verwendeten Proben an Silikastaub unterschiedlich stark agglomeriert sein könnten, wären hierdurch geringfügige Abweichungen möglich. Die Beschichtung hängt üblicher Weise wesentlich von der spezifischen Oberfläche, sowie der für die TiO<sub>2</sub>-Partikel zugänglichen Oberfläche des Materials ab.

**Tabelle 9: Durch RFA bestimmte Anteile an SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> der beschichteten Silikastaubproben „90/10 -60/40“**

Probe	90/10	80/20	70/30	60/40
SiO <sub>2</sub> [M.-%]	93,3	82,8	74,4	78,8
TiO <sub>2</sub> [M.-%]	3,9	19,9	28,6	25,4
<b>Tatsächliches Verhältnis SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	<b>96/4</b>	<b>81/19</b>	<b>72/28</b>	<b>76/24</b>
<b>Ausbeute an TiO<sub>2</sub> [M.-%]</b>	<b>38,8</b>	<b>99,5</b>	<b>95,2</b>	<b>63,6</b>

Andere Oxide unterhalb von <1%:  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Spezifische Oberfläche nach BET

Tabelle 10 präsentiert die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsanalyse nach BET. Darin ist eindeutig die Zunahme der spezifischen Oberfläche für die beschichteten Partikel im Vergleich zum unbeschichteten Silikastaub zu sehen. Dies liegt an der Vergrößerung der Oberfläche durch die Adsorption von TiO<sub>2</sub>-Partikeln und die damit verbundene Strukturierung der Oberfläche. Die Probe „70/30“ hatte die höchste spezifische Oberfläche. Diese Probe beinhaltetete nach RFA-Ergebnissen (siehe Tabelle 9) auch den höchsten Anteil an TiO<sub>2</sub>. Die Oberfläche war mehr als dreimal größer als die von unbehandeltem Silikastaub. Die Oberflächen der Proben „90/10“ und „80/20“ waren fast doppelt so groß wie die des reinen Silikastaubes. Jedoch lagen die Werte dieser beiden Proben trotz der relativ großen Diskrepanzen in den durch RFA ermittelten TiO<sub>2</sub>-Anteilen sehr nah beieinander. Die Probe „90/10“ zeigte sogar einen etwas höheren Wert für die spezifische Oberfläche trotz des geringeren Anteils an TiO<sub>2</sub>. Der Grund hierfür liegt

vermutlich an der sehr feinen Beschichtung durch die geringe TiO<sub>2</sub> Menge. Gerade dickere Beschichtungen verringern die Oberfläche, da dies zu einer Vergrößerung des Partikels bzw. in diesem Fall der Agglomerate führt. Außerdem können einige Zwischenräume im Agglomerat verschlossen werden, so dass der Stickstoff bei der Gasadsorptionsanalyse nicht mehr in diese Bereiche eindringen kann. Wie stark agglomeriert die verwendeten Silikastaubproben im Vorfeld waren, konnte nicht ermittelt werden.

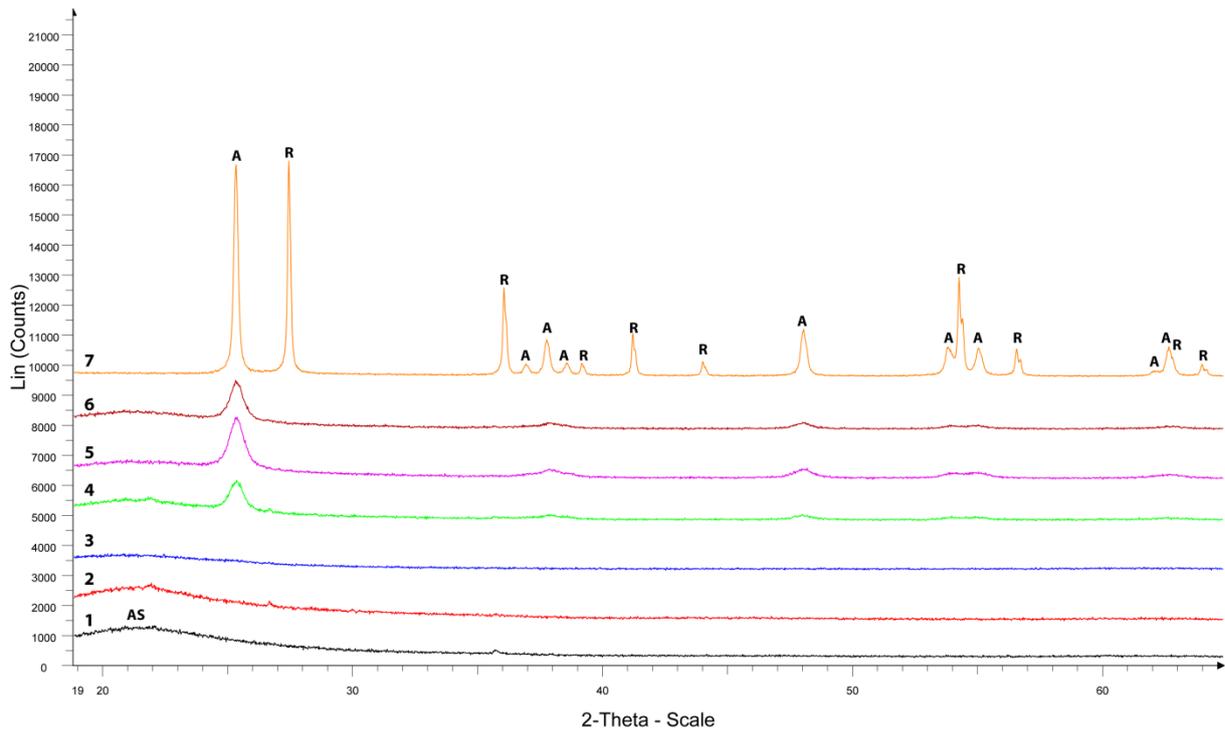
**Tabelle 10: Spezifische Oberflächen nach BET der beschichteten und unbeschichteten Silikastaubproben nach Temperaturbehandlung bei 650°C**

Probe	Unbeschichteter Silikastaub	90/10	80/20	70/30	60/40
BET [m <sup>2</sup> /g]	12	23,9	22,4	38,0	28,5

### Mineralogische Zusammensetzung

Die Röntgendiffraktogramme aller beschichteten Proben sowie von unbeschichtetem Silikastaub und reinem TiO<sub>2</sub> sind in Abb. 53 dargestellt. Alle Proben wurden bei 650°C zuvor für eine Stunde kalziniert. Dadurch war in den beschichteten Proben die Anatas Modifikation entstanden. Ein Vergleich der Messverläufe 2 und 4 zeigt, dass ohne vorherige Temperaturbehandlung die Probe röntgenamorph blieb. In diesem Fall war keine Unterscheidung zwischen dem beschichteten und unbeschichteten Silikastaub (Verlauf 1) zu erkennen. Auch ein zu geringer Anteil an TiO<sub>2</sub> führte dazu, dass die Probe keine charakteristischen Signale zeigt und röntgenamorph erscheint. Dies war bei Probe „90/10“ der Fall, welche laut RFA-Erkenntnissen auch den verhältnismäßig geringsten Anteil an TiO<sub>2</sub> beinhaltete. Die Intensität der Röntgenreflexe steht in direktem Zusammenhang mit dem Gehalt der jeweiligen Kristallphase. Nach den XRD-Ergebnissen steigt der TiO<sub>2</sub>-Anteil in folgender Reihenfolge an: „90/10“ < „80/20“ < „60/40“ < „70/30“. Diese Reihenfolge stimmt auch mit den Tendenzen der RFA-Ergebnisse überein.

Das reine TiO<sub>2</sub> wurde analog zu der Beschichtung aus TPOT hergestellt (entspricht Probe TiO<sub>2</sub>-B“ in Kap 4.1.1). Typischerweise findet bei höheren Temperaturen eine thermisch angeregte Umwandlung von Anatas zu Rutil (Rutilisierung) statt. Durch die Kalzinierung bei 650°C war laut XRD-Ergebnissen (Verlauf 7) genau dies geschehen. Daher konnten neben Reflexen für Anatas auch Reflexe für Rutil nachgewiesen werden. Bei noch höheren Temperaturen würde sich der gesamte Anatas-Anteil zu Rutil transformieren. Die Rietveldverfeinerung der Messdaten für die bei 650°C kalzinierte TiO<sub>2</sub>-Probe ergab einen Anteil von 52 M.-% Anatas und 48 M.-% Rutil, wie bereits in Abb. 38 gezeigt wurde.



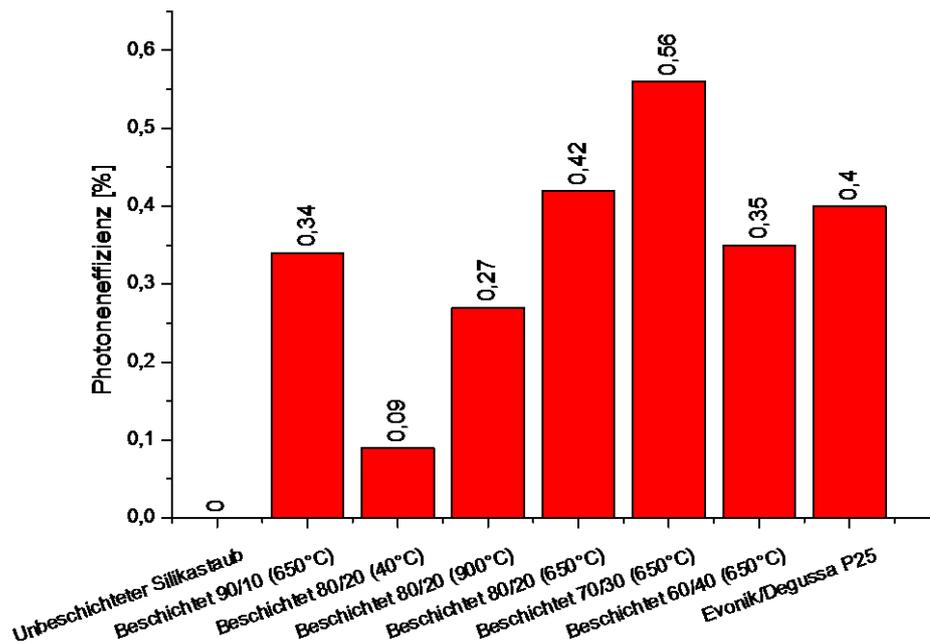
**Abb. 53: Röntgendiffraktogramme von reinem Silikastaub und  $\text{TiO}_2$  sowie der beschichteten Proben. 1: reiner Silikastaub; 2: Probe 80/20 ( $40^\circ\text{C}$ ); 3: Probe 90/10 ( $650^\circ\text{C}$ ); 4: Probe 80/20 ( $650^\circ\text{C}$ ); 5: Probe 70/30 ( $650^\circ\text{C}$ ); 6: Probe 60/40 ( $650^\circ\text{C}$ ); 7: reines  $\text{TiO}_2$  ( $650^\circ\text{C}$ ). (A: Anatas; R: Rutil; AS: amorphes  $\text{SiO}_2$ )**

In den Kompositen war mittels XRD nur Anatas nachweisbar. Die Stabilisierung der Anatasphase in den  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen stimmte mit Befunden anderer Studien überein. In diversen Publikationen wurde über die Unterdrückung der Rutilphase zu Anatas bei Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  berichtet [41,112,113]. Die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche fungiert als eine Art Störfaktor, welche die Umkristallisierung zu Rutil hemmt. Der Grund für die Stabilisierung der Anatasphase in den Kompositen, welche der gleichen Temperaturbehandlung unterzogen wurden, könnte jedoch auch unabhängig vom  $\text{SiO}_2$  am geringeren Gesamtanteil an  $\text{TiO}_2$  in der jeweiligen Probe im Vergleich zu purem  $\text{TiO}_2$  liegen, das zu 100% aus  $\text{TiO}_2$  besteht. Diese Hypothese stellten Tokarsky et al. auf, die ähnlich wie hier feststellten, dass ein größerer Gesamtanteil von  $\text{TiO}_2$  bereits bei niedrigeren Temperaturen zu einer Rutiltransformation führte [123].

**Photokatalytischer Nachweis anhand des Abbaus von NO**

Die photokatalytische Aktivität wurde wie in Kap. 3.4 in Anlehnung an die ISO 22197-1:2007, anhand des Abbaus von NO durchgeführt. Der Nachweis durch den Abbau von MB war für Silikastaubpartikel nicht geeignet, da die starke Trübung in der MB-Lösung zu starken Streueffekten geführt hätte und so keine photometrische Verfolgung der Konzentrationsänderung möglich wäre.

Abb. 54 zeigt die photonischen Effizienzen des NO-Abbaus von unbeschichtetem und beschichtetem Silikastaub sowie von P25. Wie darin zu erkennen ist, verfügt unbeschichteter Silikastaub über keinerlei photokatalytische Aktivität. Die Komposite wurden, wie bereits erwähnt, zuvor bei 650°C kalziniert, um die Kristallinität zu erhöhen und die photokatalytische Aktivität zu steigern. Probe „80/20“ zeigt exemplarisch, weshalb dies erforderlich ist. Die unkalzinierte Probe wies eine deutlich geringere Photoneneffizienz auf. Auch eine Temperaturbehandlung bei höheren Temperaturen (900°C) wurde durchgeführt und belegte, dass 650°C die optimale Temperatur war, welche die höchsten Photoneneffizienzen ergab. Grund hierfür war vermutlich die mineralogische Zusammensetzung der Beschichtung bei dieser Temperatur, welche laut XRD-Ergebnissen vollständig aus Anatas bestand. Probe „70/30“ zeigte die beste Aktivität. Dieses Komposit enthielt auch den höchsten Anteil an TiO<sub>2</sub> und die höchste spezifische Oberfläche. Gemeinsam mit Komposit „80/20“ zeigten diese beiden Proben höhere Photoneneffizienzen als das Referenzmaterial P25, welches unter den gleichen Bedingungen getestet wurde.



**Abb. 54:** Photoneneffizienzen von unbeschichtetem und beschichtetem Silikastaub: 90/10 (650°C), 80/20 (40°C; 900°C, 650°C), 70/30 (650°C), 60/40 (650°C) sowie von P25

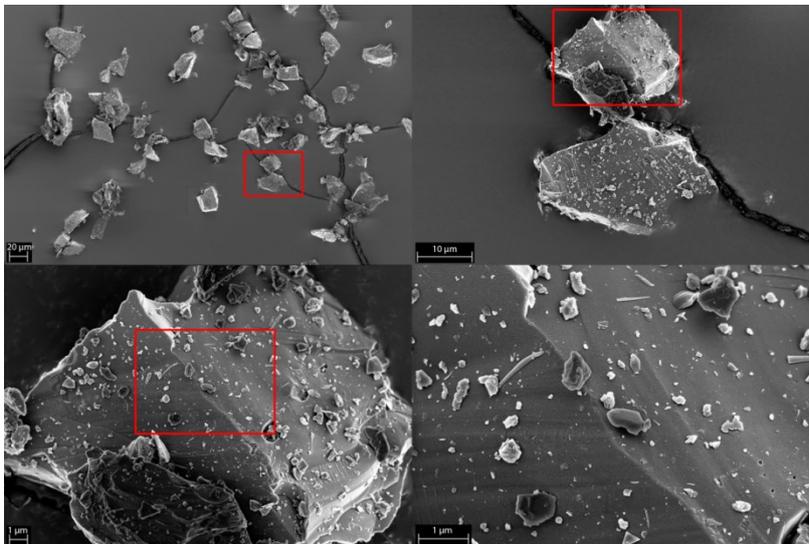
**Zusammenfassung:**

Silikastaub wurde erfolgreich in verschiedenen Stärken mit  $\text{TiO}_2$  modifiziert. 29 M.-% wurde als größte Menge gefunden, die auf die Oberfläche aufgebracht werden konnte.  $650^\circ\text{C}$  wurde als die Temperatur gefunden bei der die höchste Photoneneffizienz beim NO-Abbau ermittelt wurde. Die Quarzmehl und Silikastaubkomposite wurden daher ebenfalls bei dieser Temperatur kalziniert. Mineralogisch bestand die Beschichtung aus Anatas. Die Probe mit einem Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  von 70/30 zeigte die höchste spezifische BET-Oberfläche ( $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und die höchste Photoneneffizienz.

#### 4.1.4 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Komposite mit Quarzmehl-Kernen

**REM-Charakterisierung**

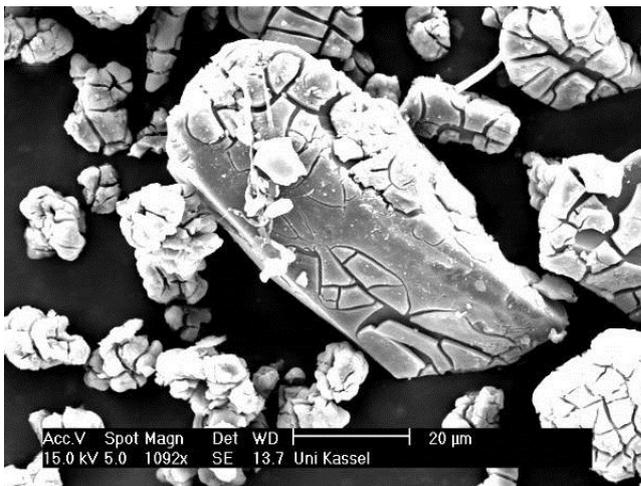
Bei der Synthese der Quarz- $\text{TiO}_2$ -Komposite wurden ebenfalls unterschiedliche Mengen des  $\text{TiO}_2$ -Prekursors hinzudosiert, um unterschiedliche Schichtdicken zu erhalten. Die Probenamen entsprechen dabei wieder dem prozentualen Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ . Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erschlossen die Morphologie der unbeschichteten und beschichteten Partikel. Die Oberfläche der unbeschichteten Partikel war rau und uneben, wie Abb. 55 in unterschiedlichen Vergrößerungen zeigt. Ebenso konnten kleine Quarzsplitter und Vertiefungen auf der Partikeloberfläche identifiziert werden.



**Abb. 55: REM Aufnahme von unbeschichtetem Quarz in verschiedenen Vergrößerungen**

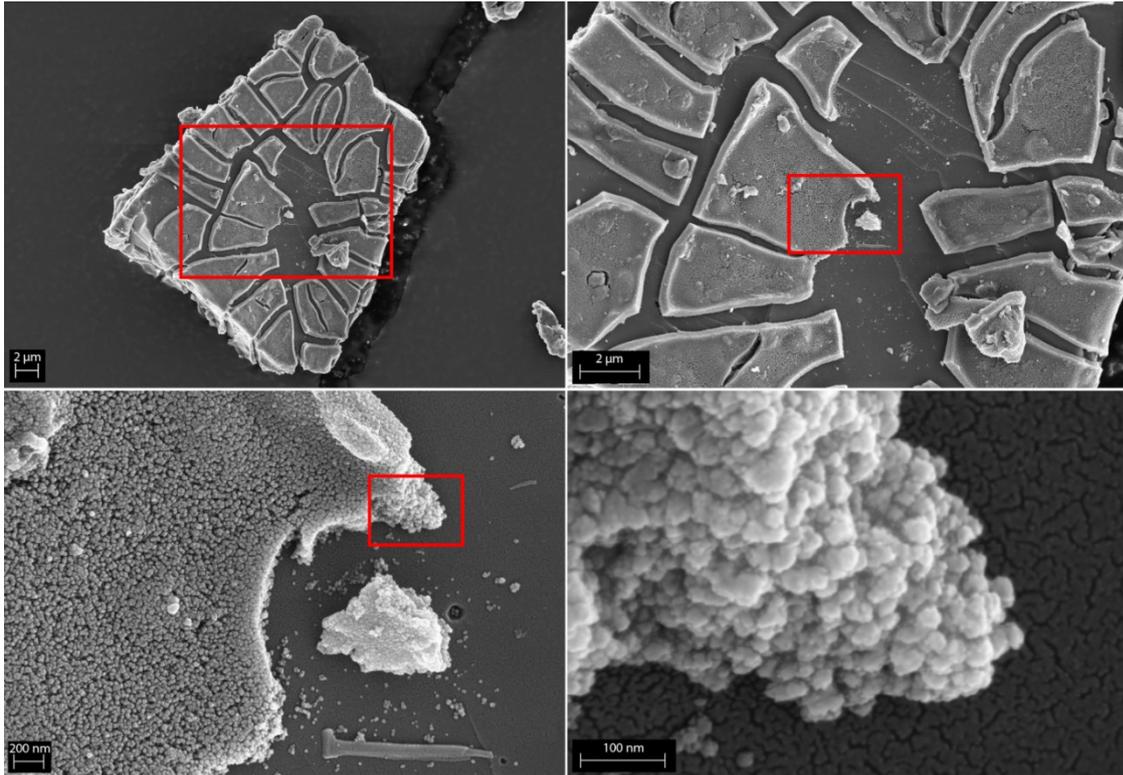
In Abb. 56 sind einige beschichtete Quarzkörner der Probe „70/30“ vor dem Kalzinierungsprozess zu sehen. Die Abbildung zeigt, dass die Kompositpartikel rundherum mit einer Beschichtung aus  $\text{TiO}_2$  versehen wurden. Es ist jedoch auch zu erkennen, dass die Beschichtung an mehreren Stellen aufgerissen war. Grund hierfür war vor allem der

hohe Anteil an Wasser in der Beschichtung. Dieser wurde beim Trocknen entfernt und wirkte sich als thermischer Stress auf die Schale aus. Je dicker die Schicht auf dem Quarzmehl war, umso stärkere Risse konnten beobachtet werden. Durch das Kalzinieren wurden die Risse noch ausgeprägter (siehe Abb. 57). Zudem war deutlich zu sehen, wie sich die Schichten an den Bruchstellen zusammengezogen hatten. Da es möglich war, dass sich Teile der Schicht komplett von der Oberfläche abgelöst hatten, wurden die Proben nach dem Kalzinieren erneut mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert, um eventuell abgesplitterte  $\text{TiO}_2$ -Teile zu entfernen.



**Abb. 56: Probe 70/30 nach dem Trocknen bei etwa 40°C**

Abb. 57 zeigt REM-Aufnahmen eines beschichteten Quarzmehlpunktels in unterschiedlichen Vergrößerungen. Hierdurch konnte der Aufbau der Beschichtung gut analysiert werden. Die Beschichtung ist demnach aus aggregiertem  $\text{TiO}_2$  mit Primärpartikeln im Nanometerbereich aufgebaut.



**Abb. 57: REM Aufnahmen der Probe 80/20 (kalziniert bei 650°C) bei verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen**

Abb. 58 zeigt REM-Aufnahmen aller beschichteter Proben sowie vergrößerte Aufnahmen der jeweiligen Schichtdicken.

Die Schichtdicke variierte auf den Partikeln einer Charge, sowie auch auf verschiedenen Stellen ein und desselben Partikels. Grund war die sehr unebene Oberflächenbeschaffenheit. Insgesamt konnte jedoch ein Trend bei den Schichtdicken beobachtet werden, der gut mit den RFA-Erkenntnissen korreliert. Die RFA-Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt vorgestellt. Die Schichtdicken nahmen mit zunehmendem Anteil an  $\text{TiO}_2$  in der Probe zu. Bei Probe 80/20 und 60/40 waren die Schichtdicken relativ ähnlich. Die Abbildungen zeigen hier jeweils nur ein Beispiel. Der Beurteilung diene daher der Gesamteindruck, da eine genaue Bestimmung der Schichtdicke wegen der Partikelform, -orientierung und großen Anzahl der Partikel nicht möglich war. Es ist außerdem zu beachten, dass immer nur ein sehr geringer Anteil der Probe für die Charakterisierung verwendet werden kann.

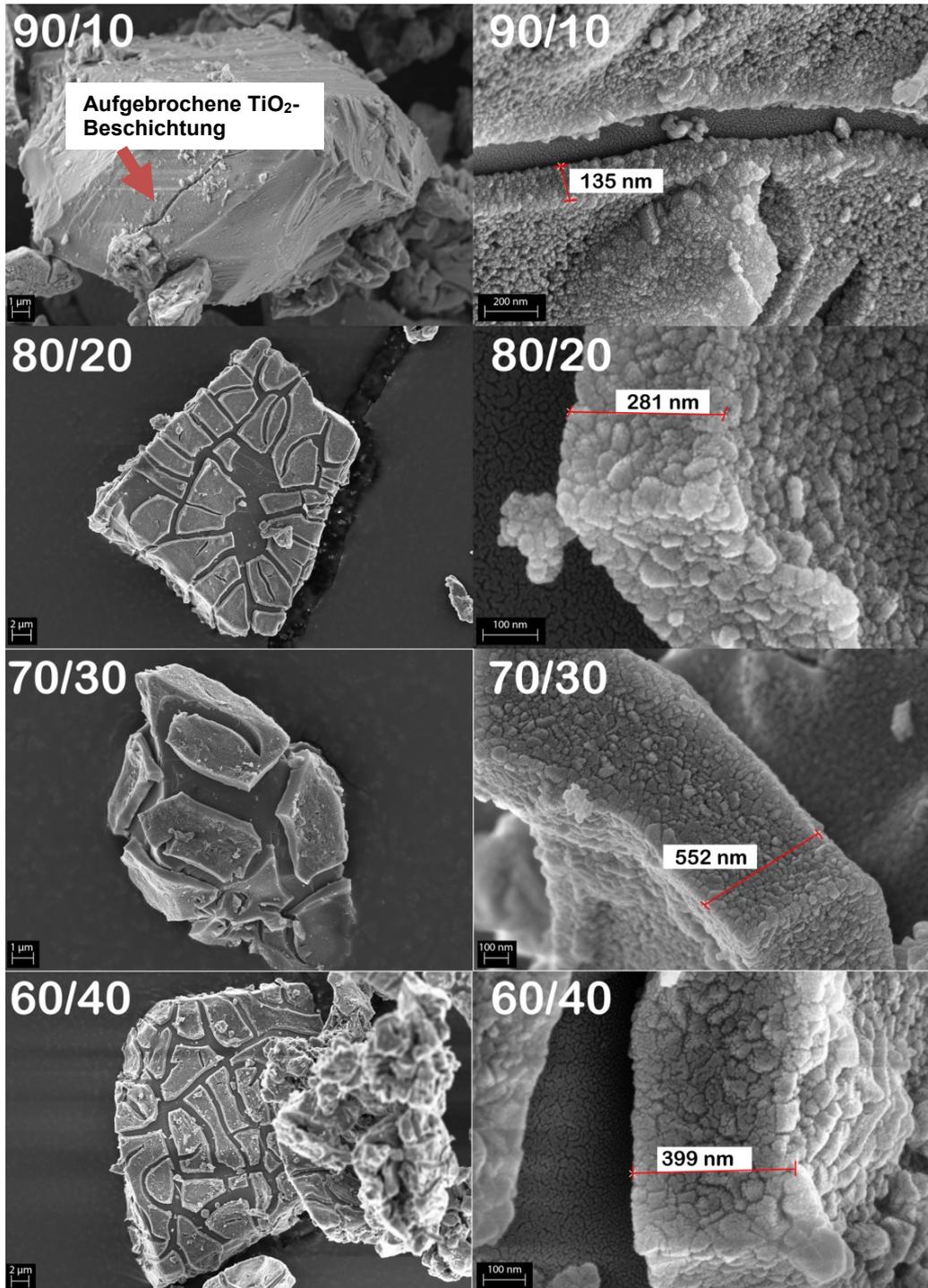


Abb. 58: REM-Aufnahmen aller beschichteten Proben die bei 650°C kalziniert wurden sowie vergrößerte Aufnahmen der jeweiligen Beschichtung

### RFA-Charakterisierung

Wie bereits erwähnt, wurde bei der Synthese der Komposite das prozentuale Verhältnis von SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> variiert

Diese theoretischen berechneten Verhältnisse wurden mittels RFA überprüft und mit den dabei erhaltenen tatsächlichen Verhältnissen verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass die Zusammensetzung der Proben wie

auch beim Silikastaub den errechneten Verhältnissen sehr nahe kommen. Insbesondere war dies der Fall bei den Proben „90/10“ und „80/20“ mit geringeren Anteilen an TiO<sub>2</sub>. Probe „80/20“ zeigte mit 90,7% die höchste Ausbeute an TiO<sub>2</sub>. Die Proben „70/30“ und „60/40“ zeigten größere Abweichungen, was darauf schließen lässt, dass etwa 25 M.-% die maximal Menge an TiO<sub>2</sub> war die auf das verwendete Quarzmehl adsorbiert werden konnte.

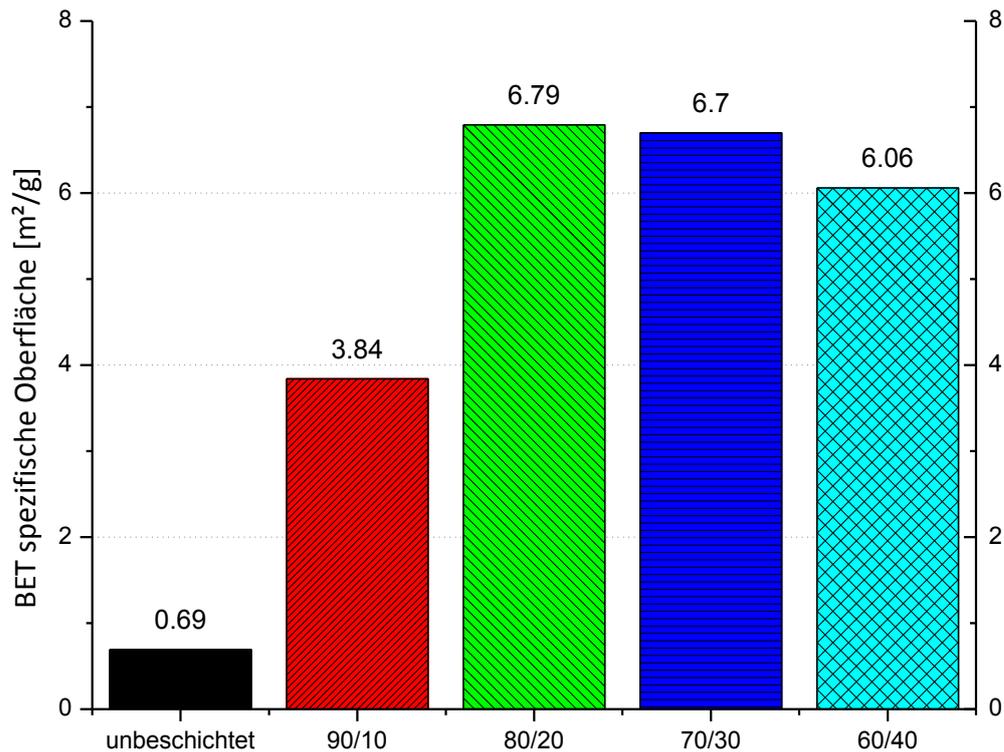
**Tabelle 11: Durch RFA bestimmte Anteile an TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>**

[SiO <sub>2</sub> wt.-%/ TiO <sub>2</sub> wt.-%]	90/10	80/20	70/30	60/40
SiO <sub>2</sub> [M.-%]	91,1	80,9	74,0	81,3
TiO <sub>2</sub> [M.-%]	8,1	18,1	24,9	17,8
Tatsächliches Verhältnis SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	92/8	82/18	75/25	82/18
Ausbeute an TiO <sub>2</sub>	81,2	90,7	83,0	44,5
(Oxide unterhalb der Nachweisgrenze <0,5%: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Na <sub>2</sub> O, MgO, MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )				

**Spezifische Oberfläche nach BET**

Die spezifische Oberfläche nach BET betrug für unbeschichtete Partikel 1,0 m<sup>2</sup>/g. Dieser Wert stimmt mit den Herstellerangaben von 0,9 m<sup>2</sup>/g gut überein. Nach dem Kalzinieren bei 650°C für eine Stunde verringerte sich jedoch die Oberfläche auf 0,69 m<sup>2</sup>/g, da so hohe Temperaturen allgemein das Wachstum von Kristalliten begünstigen.

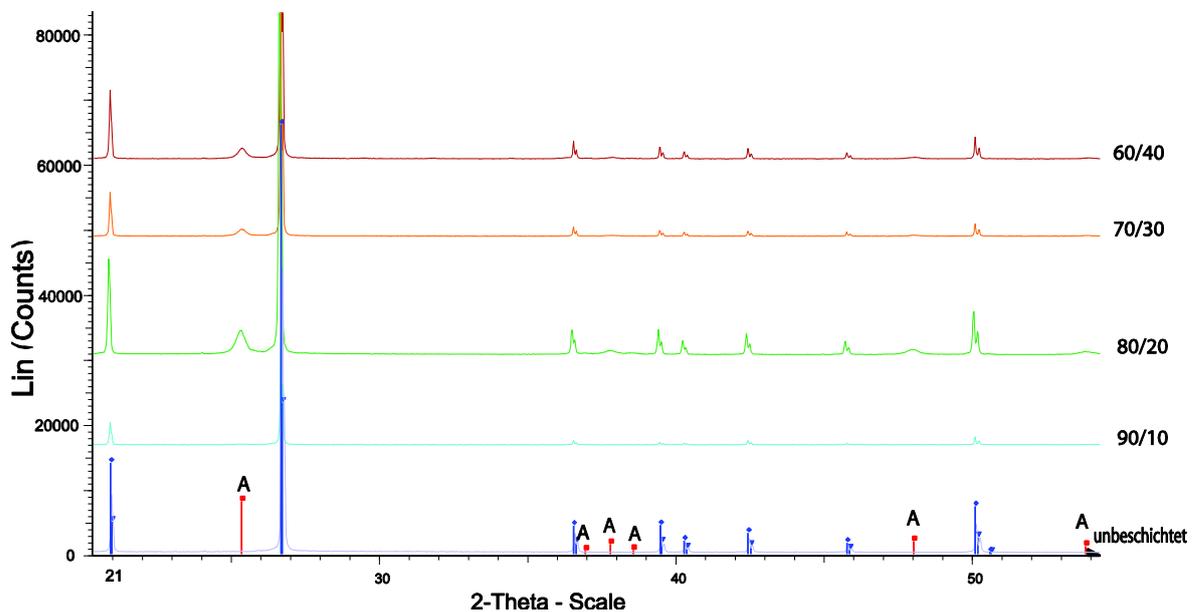
Die Ergebnisse der BET-Oberflächenanalyse in Abb. 59 zeigen, dass sich die Oberfläche durch die Beschichtung vergrößerte. Die Adsorption der kleineren TiO<sub>2</sub>-Aggregate führte zu einer raueren Oberflächenstruktur. Je kleiner die Aggregate sind, umso größer wird die spezifische Oberfläche. Den größten Wert erreichte die Probe „80/20“. Die Abweichungen für die Proben „80/20“, „70/30“ und „60/40“ waren jedoch sehr gering, da der Anteil an TiO<sub>2</sub> in diesen Proben ähnlich war. Die Ergebnisse korrelieren ebenfalls gut mit den RFA-Daten.



**Abb. 59: Spezifische Oberflächen nach BET für die beschichteten und unbeschichtete Proben nach Temperaturbehandlung bei 650°C**

### Mineralogische Zusammensetzung

Die Röntgendiffraktogramme aller beschichteter Proben sowie von reinem Quarzmehl sind in Abb. 60 dargestellt. In allen beschichteten Proben wurde Anatas als einzige kristalline TiO<sub>2</sub>-Phase gefunden. Die Größe der Reflexe ist ein Anzeichen für die Konzentration der jeweiligen Phase und die Größe der Kristalle. Hierfür eignete sich die Betrachtung des ersten Anatasreflexes bei einem 2-Theta Wert von 25,4°, da dieser am intensivsten war. Der hier gefundene Trend korreliert jedoch nicht mit den Ergebnissen der RFA. Demnach müsste Probe 70/30 den intensivsten Reflex zeigen. Es ist jedoch wieder zu beachten, dass auch bei der Röntgendiffraktometrie ein äußerst geringer Anteil bei der Partikelcharakterisierung verwendet wird. Zudem liegen die bei der RFA gefundenen TiO<sub>2</sub>-Konzentrationen, bis auf Probe „90/10“, relativ nah beieinander. Die Probe beinhaltet einen zu geringen Anteil an TiO<sub>2</sub>, um Reflexe bei der Röntgendiffraktometrie zu bewirken. Laut den Ergebnissen in Abb. 60 verfügt Probe „80/20“ über die höchste Kristallinität.



**Abb. 60:** Röntgendiffraktogramme von beschichteten und unbeschichteten Proben nach Kalzinierung bei 650°C. Für eine bessere Übersicht wurden nur die Anatasreflexe mit „A“ gekennzeichnet. Die verbleibenden Reflexe gehören zu Quarz.

### Photokatalytischer Nachweis anhand des Abbaus von MB und NO

Es wurde der MB-Abbautest auf Basis der DIN 52980:2008 angewendet, um die Selbstreinigungseigenschaften der Komposite nachzuweisen. Außerdem wurde das NO-Abbauverfahren in Anlehnung an die ISO 22197-1:2007 durchgeführt, um die Fähigkeit des Schadstoffabbaus zu überprüfen.

Für den MB-Abbau wurde zunächst Probe „70/30“ bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Stunde kalzinert. Der MB-Abbau in Abb. 61 (links) zeigt ein ähnliches Abbauverhalten für die bei 650°C und 750°C behandelten Proben. Da ein geringerer Energieverbrauch jedoch wirtschaftlich vorteilhafter ist, wurde 650°C als optimale Temperatur eingestuft. Beim NO-Abbau stellte sich 650°C bereits bei den Silikastaub-Kompositen als die Temperatur heraus, welche die beste photokatalytische Aktivität lieferte. Daher wurde diese Temperatur auch für alle weitere Komposite verwendet.

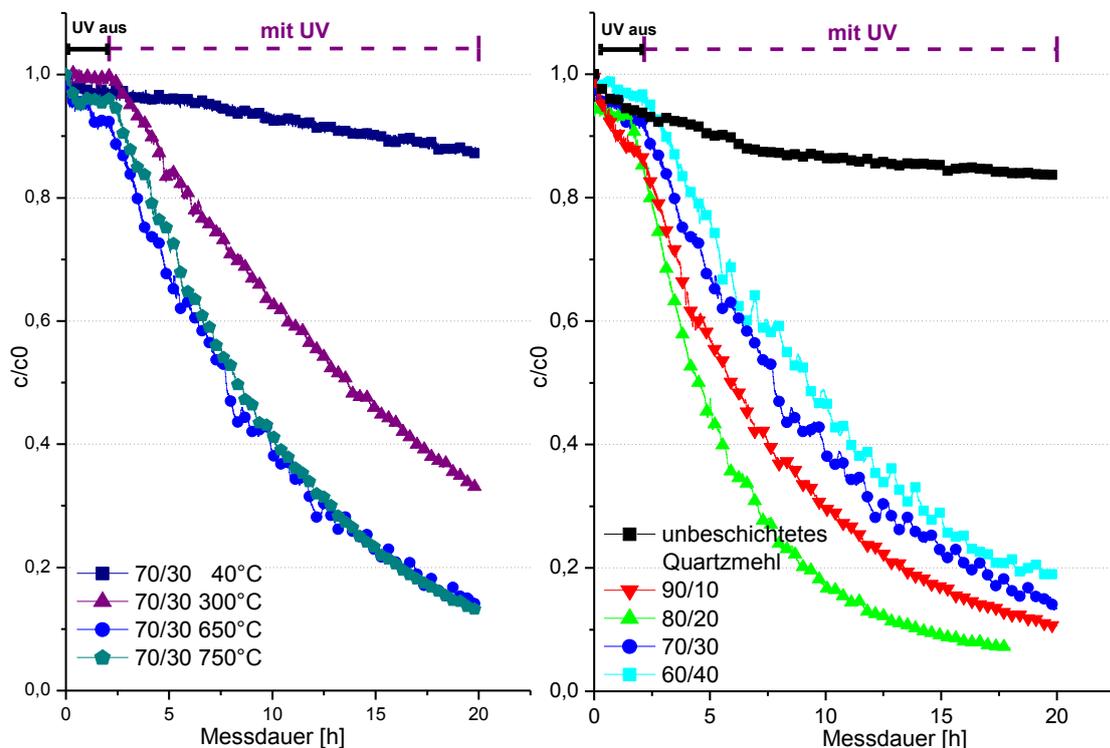
Der Vergleich beim photokatalytischen MB-Abbau aller Quarzmehlkomposite stellte Probe „80/20“ als aktivste Probe heraus. Diese Probe beinhaltete nicht die größte Menge an  $\text{TiO}_2$ , zeigte jedoch die höchste Kristallinität des Anatas bei der XRD-Charakterisierung. Eine höhere Kristallinität verringert den Anteil an Rekombinationszentren im  $\text{TiO}_2$ -Kristall. Hierdurch gelangen mehr Elektronen und Löcher an die Oberfläche, um dort bei Abbaureaktionen mitzuwirken (Vgl. Kap. 2.1.3).

Während der Dunkelzeit fand kein signifikanter Konzentrationsabfall statt. Zum Teil war ein geringer Konzentrationsabfall zu erkennen, da sich teilweise kleine Partikel aus der

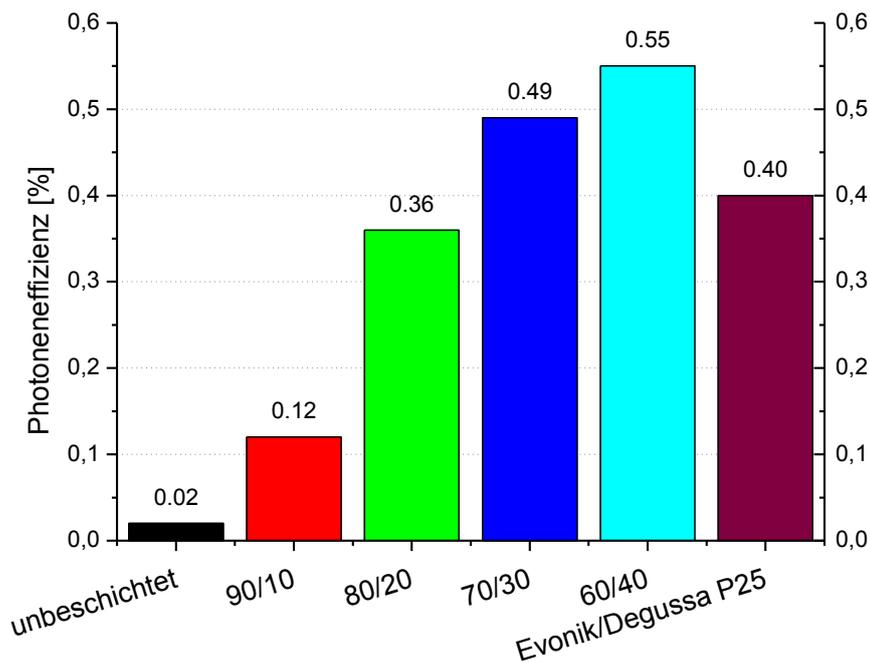
Lösung absetzen und außerdem der MB-Farbstoff selbst an das Quarzmehl adsorbierte. Dies wird anhand des leichten Konzentrationsabfalls des unbeschichteten Quarzmehls in Abb. 61 ersichtlich. Da sich dieser Effekt auch bei den anderen Materialien (Sand und Silikastaub) teilweise sogar stärker zeigte, wurde nur noch der NO-Abbautest für die weitere photokatalytische Charakterisierung verwendet.

Die photonischen Effizienzen des NO-Abbaus sind in Abb. 62 dargestellt. Hierbei zeigten Probe „70/30“ und Probe „60/40“ sogar höhere Effizienzen als das Referenzmaterial P25. Da die spezifischen Oberflächen als auch die TiO<sub>2</sub>-Gehalte der Proben 80/20 – 60/40 relativ nah beieinander lagen, kamen die feinen Unterschiede in der Photoneneffizienz durch andere Effekte zu Stande. Wichtig ist zum Beispiel auch der Anteil an TiO<sub>2</sub>, welcher der UV-Strahlung zugänglich ist.

Die Ergebnisse des MB- und des NO-Abbautests sind, wie bereits erwähnt wurde, nicht direkt miteinander vergleichbar und müssen daher unabhängig voneinander betrachtet werden. Im Falle des NO-Abbaus war eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% in der Gasreaktionskammer zugegen. Im Gegensatz wurde der MB-Test in einer wässrigen Lösung von MB durchgeführt. Die Lichtintensität war ebenfalls niedriger und die Größe der Probenkammern war unterschiedlich.



**Abb. 61:** Relative MB-Konzentration ( $c/c_0$ ) in Abhängigkeit der Versuchszeit. Links: Probe 70/30 bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Rechts: Alle beschichteten Proben bei 650°C kalziniert.



**Abb. 62:** Photoneneffizienzen für unbeschichtete und beschichtete Quarzmehlproben (bei 650°C kalziniert) sowie für P 25

### Zusammenfassung

Verschiedene Quarz-TiO<sub>2</sub>-Komposite wurden erfolgreich mit einer maximalen Menge von 25 M.-% TiO<sub>2</sub> hergestellt. Die Schichtdicken lagen nach Erkenntnissen aus der REM-Analyse zwischen 100 und 550 nm. Die Beschichtung bestand nach Kalzinierung bei 650°C aus reinem Anatas. Durch das Kalzinieren war die Beschichtung aufgebrochen und erhöhte dadurch die spezifische Oberfläche von < 1m<sup>2</sup>/g auf > 6 m<sup>2</sup>/g für drei der vier Komposite. Alle Proben zeigten einen erfolgreichen Abbau von MB in wässriger Lösung und von NO in feuchter Luft. Die höchste Photoneneffizienz wurde für die Probe „60/40“ mit 0,55% erreicht und lag damit gemeinsam mit Probe „70/30“ (0,49%) oberhalb der Photoneneffizienz von P25 (0,4%).

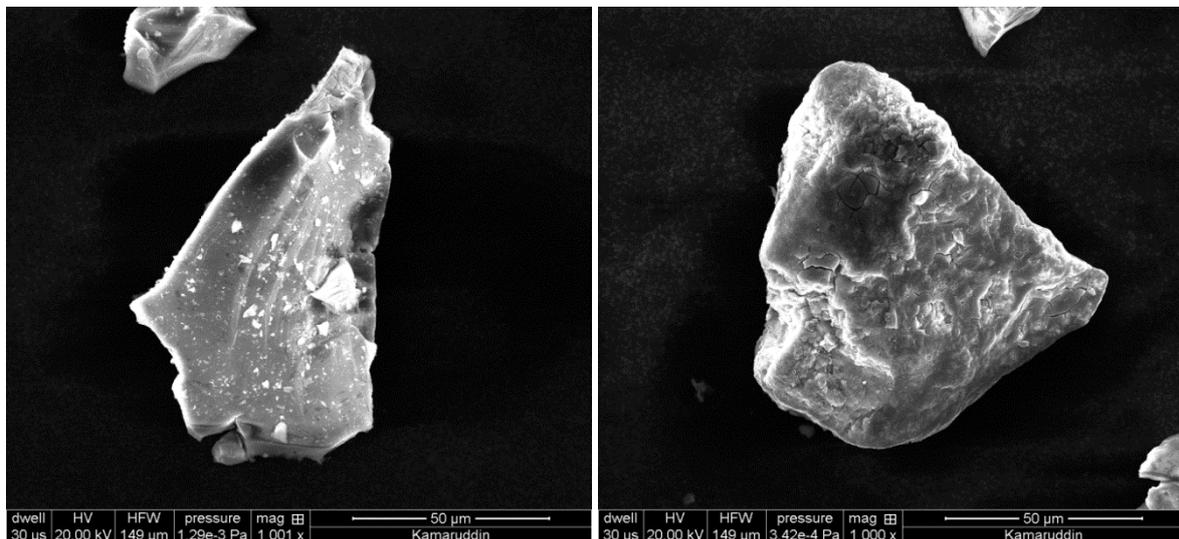
### 4.1.5 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite mit Quarzsand-Kernen

Für Sand wurde eine abgewandelte Beschichtungsmethode verwendet, da aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche der vergleichsweise großen Sandpartikel mit der bisherigen Methode in Vorversuchen keine photokatalytische Aktivität der Sandkomposite nachgewiesen werden konnte. Der abgewandelte Syntheseweg ist in Kap. 3.2 dargestellt. Hierzu wurde das TiO<sub>2</sub> aus TPOT analog zu der Herstellung der Probe TiO<sub>2</sub>-A“ in Kap. 4.1.1, hergestellt. Da dies in diesem Fall in Anwesenheit der Sandkörner erfolgte, kam es zu einer Beschichtung des Sandes. Eine Kontrolle der Schichtdicke war bei diesem Prozess nicht möglich. Auch wenn es daher zu einer Co-Fällung aus einem Großteil des

Hydrolysats, neben der Abscheidung auf den Sandpartikeln kam, konnten auf diese Weise erfolgreich Sand-Komposite mit einer hohen photokatalytischen Aktivität hergestellt werden. Das nicht haftende  $\text{TiO}_2$  wurde, durch mehrere Waschvorgänge und Abzentrifugieren entfernt.

### REM-Charakterisierung

REM-Aufnahmen von unbeschichtetem und beschichtetem Sand zeigen auf den ersten Blick keinen signifikanten Unterschied (Abb. 63). Eine stärkere Vergrößerung und genauere Analyse mittels energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDS) ermöglichte jedoch die eindeutige Identifizierung der nanokristallinen  $\text{TiO}_2$  Beschichtung (siehe Abb. 64). Die REM-Analyse ergab, dass nicht alle Sandkörner gleichmäßig beschichtet wurden. Einige Sandkörner erschienen komplett unbeschichtet, auf anderen hingegen hatten sich teilweise dicke Schichten gebildet. Wiederum andere waren nur stellenweise mit  $\text{TiO}_2$  modifiziert. Grund hierfür war vor allem die Oberflächenbeschaffenheit der Sandkörner, welche sehr unterschiedlich war. Einige Körner verfügten über eine relativ glatte Oberfläche und abgerundeten Ecken. Andere Partikel hingegen, vermutlich auch Bruchstücke größerer Sandkörner, waren eher von kantiger Form und hatten eine vergleichsweise sehr raue Oberfläche mit teilweise kleinen Splittern. Im Anhang (A 1 und A 2) sind einige REM- Aufnahmen von Sandkörnern unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit zu sehen.



**Abb. 63: REM-Aufnahmen von unbeschichtetem Sand (links) und beschichtetem Sand (rechts)**

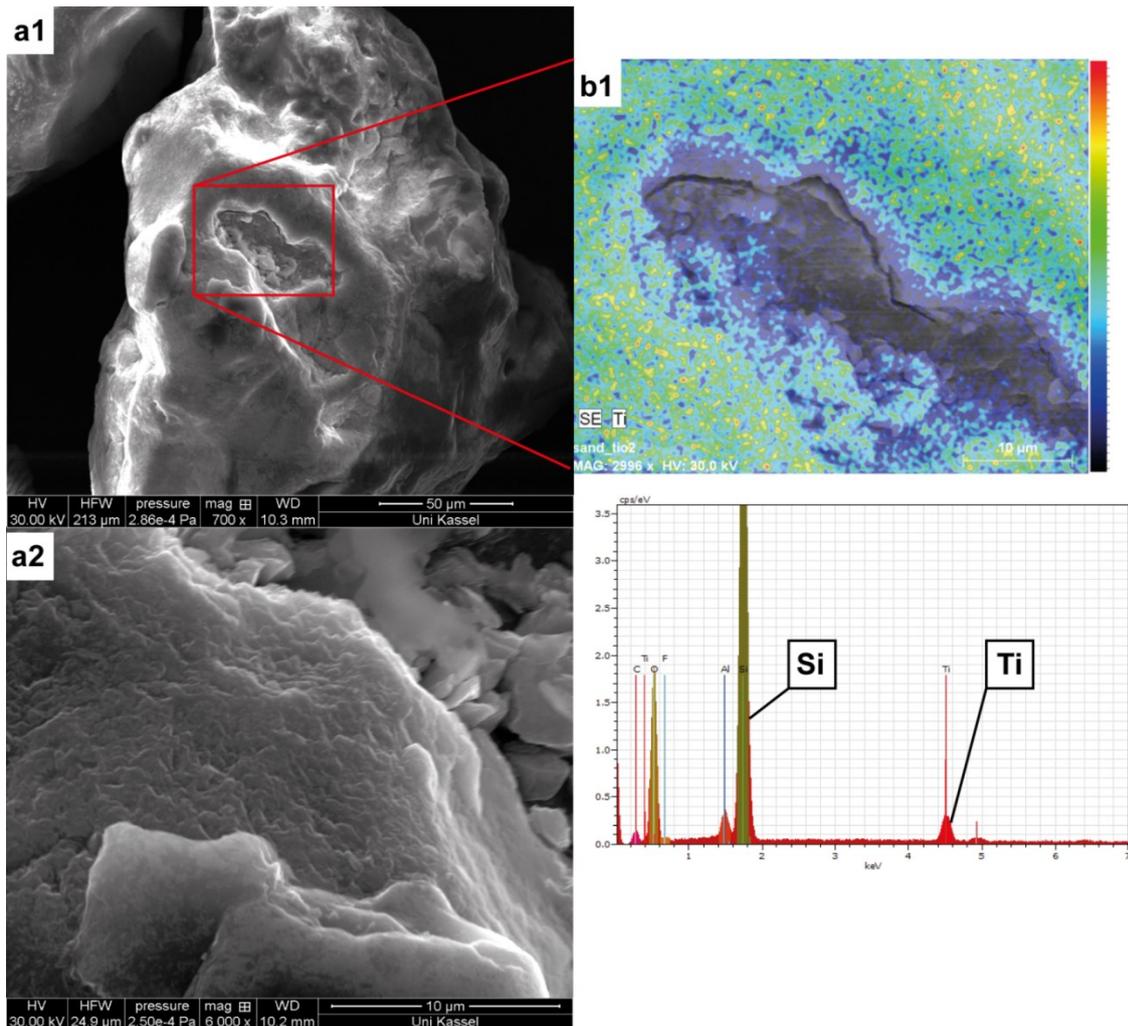


Abb. 64: Vergrößerte REM-Aufnahmen eines beschichteten Sandkorns (a1 und a2) sowie Charakterisierung mittels EDS (b1)

### RFA -Charakterisierung

Die RFA-Charakterisierung ergab einen  $\text{TiO}_2$ -Anteil von 0,7 M.-% im Kompositmaterial. Grund für die geringe Menge an  $\text{TiO}_2$  war der abgewandelte Beschichtungsprozess und die sehr geringe spezifische Oberfläche der relativ großen Sandkörner. Die spezifische Oberfläche wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Sand beinhaltet oftmals auch Anteile an  $\text{TiO}_2$ . Der hier verwendete unbeschichtete Sand enthielt jedoch eine Konzentration von <0,1 M.-%.

**Tabelle 12: Durch RFA bestimmte Anteile an SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> für unbeschichteten und beschichteten Sand.**

Probe	Summe aller Bestandteile [M.-%]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [M.-%]	K <sub>2</sub> O [M.-%]
<b>Unbeschichteter Sand</b>	94	<b>92,3</b>	<b>&lt; 0,1</b>	0,9	0,5
<b>Beschichteter Sand</b>	97,6	<b>96,0</b>	<b>0,72</b>	0,4	0,2

(Andere Oxide unterhalb der Nachweisgrenze <0,5%:  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### **Spezifische Oberfläche nach BET**

Die Oberfläche des Sandes konnte durch die Beschichtung ebenfalls vergrößert werden. Vorteilhaft waren hierbei die nanokristalline Beschaffenheit der TiO<sub>2</sub>-Beschichtung und die dadurch hervorgerufene Strukturierung der Oberfläche. Dies war besonders in Abb. 64 a2 gut zu erkennen.

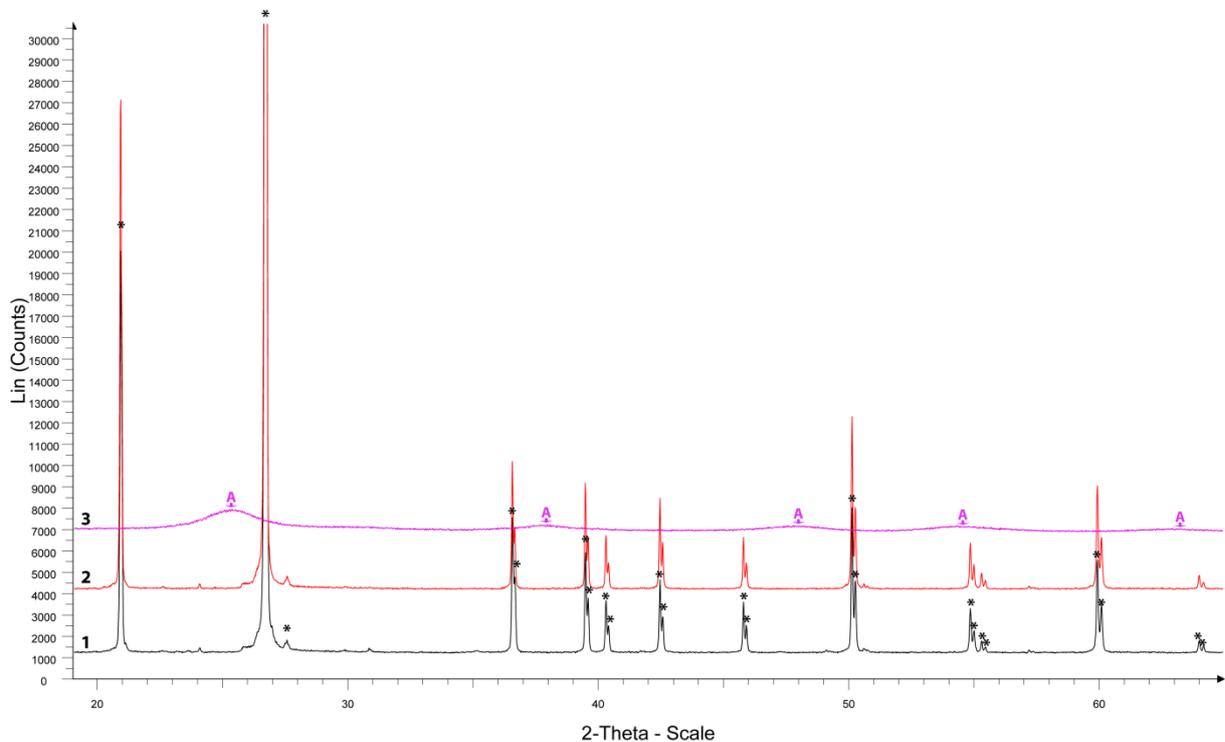
**Tabelle 13: Spezifische Oberfläche nach BET für unbeschichteten und beschichteten Sand**

Probe	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
<b>Unbeschichteter Sand</b>	0,4
<b>Beschichteter Sand</b>	2,2

### **Mineralogische Zusammensetzung**

Die Röntgendiffraktogramme von beschichtetem und unbeschichtetem Sand zeigen in Abb. 65 keine sichtbaren Unterschiede. Die Menge an TiO<sub>2</sub> in den Kompositen war zu gering, weshalb die Probe röntgenamorph in Bezug auf TiO<sub>2</sub> erscheint. Die Reflexe der kristallinen Quarzphasen der SiO<sub>2</sub>-Komponente sind hingegen in beiden Proben intensiv. Neben den Messungen für den unbeschichteten und beschichteten Sand ist in Abb. 65 ebenfalls das Diffraktogramm von reinem TiO<sub>2</sub> zu sehen. Das Diffraktogramm entspricht dem der Probe TiO<sub>2</sub>-A“ aus Kap. 4.1.1. Es ist zu beachten, dass weder die Komposite noch die TiO<sub>2</sub>-Partikel in diesem Fall einer höheren Temperaturbehandlung unterzogen wurden, sondern lediglich bei 40°C getrocknet wurden. Im Diffraktogramm von reinem TiO<sub>2</sub> konnte Anatas als überwiegende TiO<sub>2</sub>-Phase gefunden werden. Jedoch konnte auch Brookit nachgewiesen werden. Die Temperaturbehandlung des reinen TiO<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen zeigte, dass erst ab 500°C die Reflexe schärfer und somit die Kristallite größer werden. Außerdem ist der Beginn der Anatas-Rutil-Umwandlung zu erkennen (siehe Abb. 35).

Es wird daher angenommen, dass sich auf den Kompositen hauptsächlich feinkristallines  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation abgeschieden hat.



**Abb. 65: Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Sand (1); beschichtetem Sand (2) und reinem  $\text{TiO}_2$  (3). Die beschichtete Probe sowie reines  $\text{TiO}_2$  wurden bei  $40^\circ\text{C}$  getrocknet und nicht weiter kalziniert. A: Anatas; \*: Quarz**

### Nachweis der photokatalytischen Aktivität anhand des Abbaus von NO

Abb. 66. zeigt den photokatalytischen Abbau von NO durch den beschichteten Sand im Vergleich zum unbeschichteten Sand. Abb. 67 zeigt die dazugehörigen Photoneneffizienzen.

Reiner Sand war demnach nicht in der Lage NO abzubauen. Das Kompositmaterial hingegen zeigte im Vergleich eine deutliche Reduktion der NO-Gas-Konzentration nach Einschalten der UV-Strahlung. Die Photoneneffizienz war in etwa genauso groß wie die von reinem P25. In Anbetracht der geringen  $\text{TiO}_2$ -Menge und der Tatsache, dass die Probe nicht weiter kalziniert wurde, zeichnete sich diese Probe als besonders effizient heraus.

Durch die abgeänderte Herstellungsweise, war eine Temperaturbehandlung nicht weiter erforderlich. Die Entfernung des Lösemittels durch einen Rotationsverdampfer, entsprach bereits einer thermischen Behandlung des Materials, die die Kristallbildung begünstigte. Welchen Einfluss das mögliche Vorhandensein von Brookit auf die Ergebnisse hatte, konnte nicht weiter aufgeschlüsselt werden. Es ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass auch Brookit durchaus ein effektiver Photokatalysator sein kann [35].

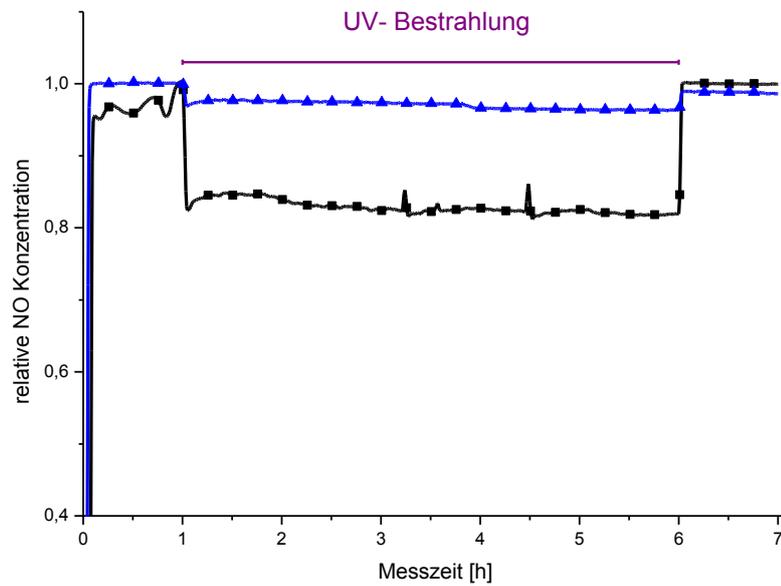


Abb. 66: Relative NO Konzentration in Abhängigkeit der Messdauer für unbeschichteten (▲) und beschichteten Sand (■). Die beschichtete Probe wurden bei 40°C getrocknet und nicht weiter kalziniert

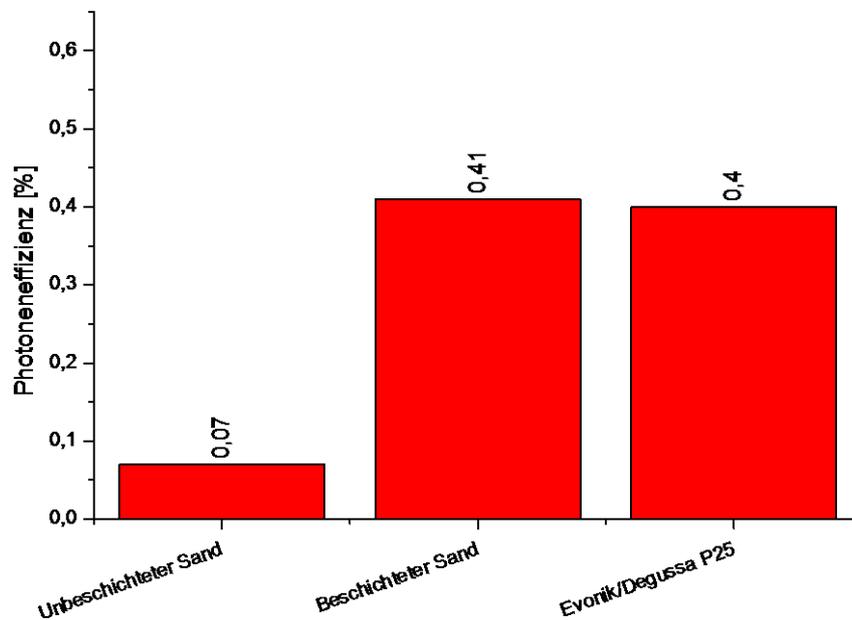


Abb. 67: Photoneneffizienzen von unbeschichtetem Sand , beschichtetem Sand sowie von P25. Die beschichtete Probe wurde bei 40°C getrocknet und nicht weiter kalziniert.

### Zusammenfassung

Die Sand-TiO<sub>2</sub>-Komposite zeigten eine Photoneneffizienz vergleichbar mit der von P25. Die Probe beinhaltete nur eine sehr geringe Menge an TiO<sub>2</sub> von < 1 M.-%, weshalb keine Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen nachgewiesen werden konnten. REM- und EDX-Analysen wiesen die TiO<sub>2</sub>-Modifizierung jedoch eindeutig nach.

#### 4.1.6 Vergleich der SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite

In diesem Abschnitt werden alle mittels TPOT hergestellten Komposite in signifikanten Punkten miteinander verglichen. Abb. 68 und Abb. 69 stellen unterschiedlich vergrößerte Ausschnitte der IR-Spektren aller Kompositmaterialien sowie von reinem Stöber-SiO<sub>2</sub> dar. Bei den Stöber-TiO<sub>2</sub>-Kompositen wurden nachweislich Si-O-Ti-Bindungen geknüpft ( $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$  bis  $940 \text{ cm}^{-1}$ ). Grund hierfür war die eigene Herstellung der Kerne mittels des Stöberprozess. Dadurch war eine große Anzahl an Si-OH-Gruppen an der Oberfläche des Kernmaterials vorhanden, die Voraussetzung für die Bindung des Ti-Alkoxides ist. Die Stöberkerne wurden während der Herstellung nicht zwischenzeitlich getrocknet, da ansonsten die Hydroxylgruppen entfernt werden, sondern wurden direkt nach der Synthese weiter in den Beschichtungsprozess überführt. Der genaue Herstellungsweg ist in Kap. 3.2. dargestellt. Bei den anderen SiO<sub>2</sub>-Materialien handelte es sich um industrielle Produkte die bereits trocken vorlagen, Silikastaub wurde zusätzlich noch bei 1000°C getempert, um Kohlenstoffreste zu entfernen. Dies könnte der Grund dafür sein, dass es in diesen Fällen nicht zur Ausbildung von Si-O-Ti-Bindungen gekommen war. Wie aus Abb. 68 hervorgeht, waren für diese Proben keine Banden in dem betreffenden Bereich ( $960\text{--}940 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Entweder war die Konzentration zu gering, die Banden wurden überdeckt oder es lagen tatsächlich keine derartigen Bindungen vor. In dem Fall wird von einer physikalischen Adsorption von TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf der Oberfläche ausgegangen. Bei den Sand-Kompositen wurde der Bereich in der die Si-O-Ti-Bande liegt ( $960\text{--}940 \text{ cm}^{-1}$ ) deutlich überdeckt (siehe Abb. 68). In diesem Fall kann die Anwesenheit von Si-O-Ti-Bindungen nicht ausgeschlossen werden. Diese Probe zeigte zudem trotz eines geringen Anteils an TiO<sub>2</sub> und der geringsten spezifischen Oberfläche eine vergleichsweise hohe Photoneneffizienz, welche etwa der von P25 entsprach. Zu beachten ist weiterhin, dass dies die einzige Probe war, welche nicht kalziniert werden musste, um eine photokatalytische Aktivität zu erhalten. In derartigen SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Materialien, die chemisch miteinander verbunden sind, kann es zu einer Vergrößerung der Bandlücke kommen, was sich positiv auf photokatalytische Redoxreaktionen auswirken kann (Vgl. Kap. 2.2).

Eine Bandlückenbestimmung am Beispiel der Probe B zeigte, dass tatsächlich die Stöberkomposite über die größte Bandlücke mit  $(3,78 \pm 0,01) \text{ eV}$  (Probe B) verfügten. Das Quarzmehlkomposit „60/40“ mit der größten TiO<sub>2</sub>-Menge und Photoneneffizienz in der dazugehörigen Serie hatte eine Bandlücke von  $(3,31 \pm 0,07) \text{ eV}$  und das

Silikastaubkomposit „70/30“ mit der höchsten Photoneneffizienz und dem größten TiO<sub>2</sub> Anteil in seiner Serie eine Bandlücke von (3,64 ± 0,04) eV. Auch die Sandkomposite hatten eine relativ große Bandlücke mit (3,48 ± 0,01) eV im Vergleich zum analog hergestellten reinen TiO<sub>2</sub> (2,98 ± 0,01) eV. Ein Einfluss auf die Photoneneffizienzen konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Eine Zusammenstellung aller Proben in Bezug auf das SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Verhältnis, die Photoneneffizienz und die BET-Oberfläche ist in Tabelle 14 zu finden. Anhand der SiO<sub>2</sub>-Materialien Silikastaub, Quarzmehl und Sand konnte zudem festgestellt werden, dass wegen ihrer spezifischen Oberflächen nur eine begrenzte Menge an TiO<sub>2</sub> aufgeladen werden konnte. Bei Silikastaub lag diese bei etwa 28 M.-% und bei Quarzmehl bei etwa 20 M.-%. Die Sandpartikel verfügten über die geringste spezifische Oberfläche, wodurch das hergestellte Material trotz der Anwesenheit eines Überschusses an TPOT nur etwa 1 M.-% TiO<sub>2</sub> adsorbierte.

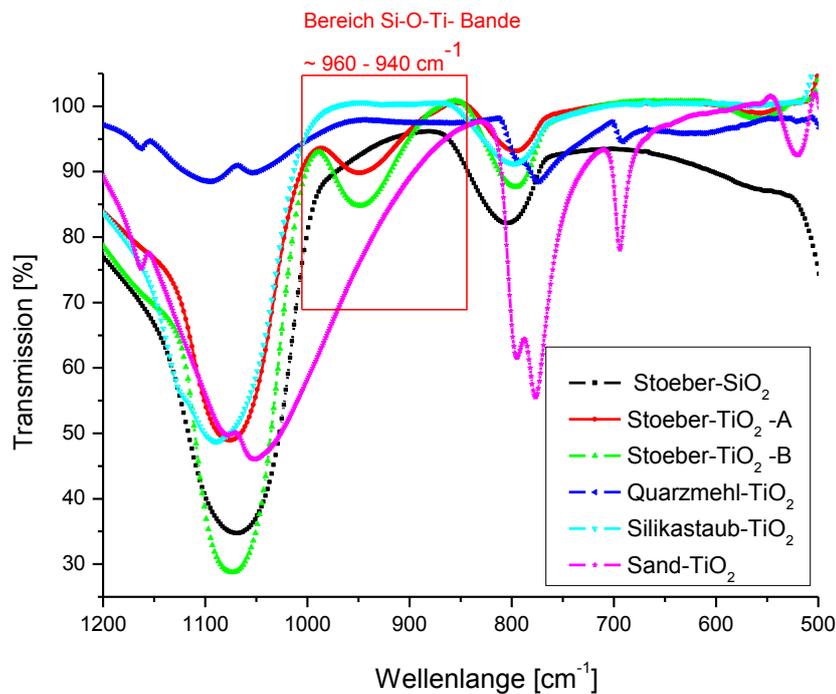


Abb. 68: IR-Spektren der verschiedenen Komposite für den Wellenlängenbereich 1200 bis 500 cm<sup>-1</sup>

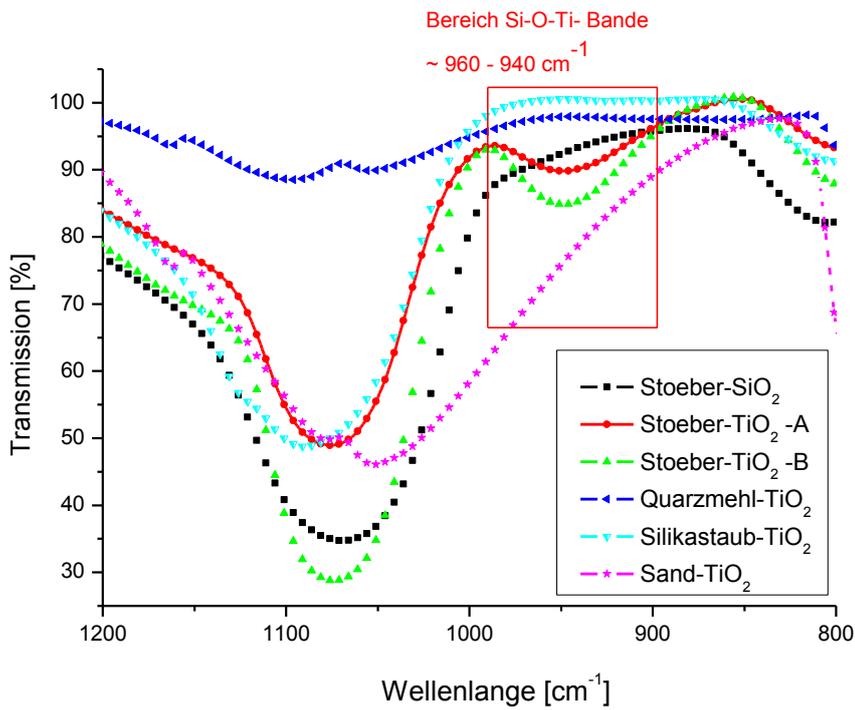


Abb. 69: Vergrößerter Ausschnitt der IR-Spektren der verschiedenen Komposite für den Wellenlängenbereich 1200 bis 500  $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 14: Vergleich der  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - Verhältnisse

Probe	Stöber- $\text{TiO}_2$		Silikastaub- $\text{TiO}_2$				Quarzmehl- $\text{TiO}_2$				Sand - $\text{TiO}_2$ -
	A	B	90/10	80/20	70/30	60/40	90/10	80/20	70/30	60/40	
Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nach RFA ermittelt	96/4	94/4	96/4	81/19	72/28	76/24	92/8	82/18	75/25	82/18	99/1
BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	8,5	25	23,9	22,4	38,0	28,5	3,8	6,8	6,7	6,1	2,2
Photonen- effizienz [%]	0,35	0,32	0,34	0,42	0,56	0,35	0,12	0,36	0,49	0,55	0,41

### 4.1.7 Zusammenfassung

Für die Beschichtung der Silikasysteme wurde in diesem Versuchsteil TPOT als  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe verwendet.

In erster Linie diente die tropfenweise Zudosierung einer ethanolschen TPOT-Lösung zu verschiedenen Silikasuspensionen (Stöberkerne, Silikastaub, Quarzmehl, Sand) zur Herstellung von  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Kompositen. Durch Hydrolyse und Kondensation der genannten  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe konnte in allen Fällen eine photokatalytisch aktive Modifizierung hervorgerufen werden.

Die kontrollierte Zugabe sollte ebenfalls eine homogene und vollständige Umhüllung der Silikapartikel bewirken. Dies wurde in erster Linie anhand von TEM- und REM-Aufnahmen bestätigt. Bei den Stöberkompositen konnte auf diese Weise eine nanoskalige Beschichtung identifiziert werden. Mittels IR-Spektroskopie wurden nur bei dieser Art der Komposite eindeutig chemische Bindungen (Si-O-Ti) zwischen dem Kern und der Schale nachgewiesen.

Weiterhin war es durch die tropfenweise Zudosierung und der Konzentration des TPOT möglich die Schichtdicke zu variieren und ein gewünschtes Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  herzustellen. Dies konnte erfolgreich bei den Quarzmehl- und Silikastaubkompositen umgesetzt werden. Zudem wurde die Menge bestimmt, ab der kein zusätzliches  $\text{TiO}_2$  mehr auf die Kerne aufgebracht werden konnte. Bei Silikastaub waren dies 29 M.-% und bei Quarzmehl 25 M.-%. Es konnte gezeigt werden, dass die theoretischen und tatsächlichen Verhältnisse sehr nah beieinander lagen, was für eine nahezu vollständige Hydrolyse und Kondensation des TPOT auf den Kernmaterialien und eine gute Ausbeute spricht.

Für Sand konnte in Vorversuchen festgestellt werden, dass die bisherige Methode nicht geeignet war, da kaum  $\text{TiO}_2$  auf den Sandkörnern adsorbierte. Es wurde daher nach einer Alternative geforscht und schließlich eine abgewandelte Methode angewandt die hier vorgestellt wurde. Hierzu wurde das TPOT in Anwesenheit der Sandkörner geliert. Dadurch hatte sich allerdings aus dem Großteil des TPOT,  $\text{TiO}_2$  durch Co-Fällung gebildet, welches nicht auf den Sand verblieben ist. Es konnten aber dennoch erfolgreich Sand-Komposite mit einer hohen photokatalytischen Aktivität hergestellt werden durch den Anteil an  $\text{TiO}_2$  der tatsächlich auf dem Sand abgeschieden wurde.

Allgemein konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Größe des Silikamaterials die Menge an  $\text{TiO}_2$ , die aufgeladen werden konnte, abnahm. Grund hierfür war die abnehmende spezifische Oberfläche der Kernmaterialien. XRD-Analysen für die meisten Proben zeigten, dass die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung aus Anatas bestand. Auch bei Temperaturbehandlung bis  $650^\circ\text{C}$  konnte keine Änderung der mineralogischen Zusammensetzung der Beschichtungen festgestellt werden. Hingegen wandelte sich reines  $\text{TiO}_2$ , welches bei  $650^\circ\text{C}$  behandelt wurde, zu einem wesentlichen Anteil in Rutil um. Die

Anatasephase scheint daher in den Kompositssystemen stabilisiert zu werden. Bei den Sand- und Stöberkompositen konnten aufgrund der geringen Menge an  $\text{TiO}_2$  keine Reflexe für  $\text{TiO}_2$  gefunden. Die Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  zeichnete sich allgemein als die Temperatur aus, bei der die höchste photokatalytische Aktivität erreicht werden konnte. Alle beschichteten Proben zeigten einen photokatalytischen Abbau. Die beste Photoneneffizienz wurde für das Silikastaubkomposit „70/30“ mit 0,56% erreicht. Die weiteren Komposite die eine höhere Photoneneffizienz als P25 (0,4%) hatten, waren das Silikastaub-Komposit „80/20“, die Quarzmehlkomposite „70/30“ und „60/40“ sowie das Sandkomposit. Zudem wurde bei den Kompositmaterialien allgemein eine höhere Bandlückenenergie (3,31-3,78 eV) festgestellt als beim reinen  $\text{TiO}_2$  (2,98 eV).

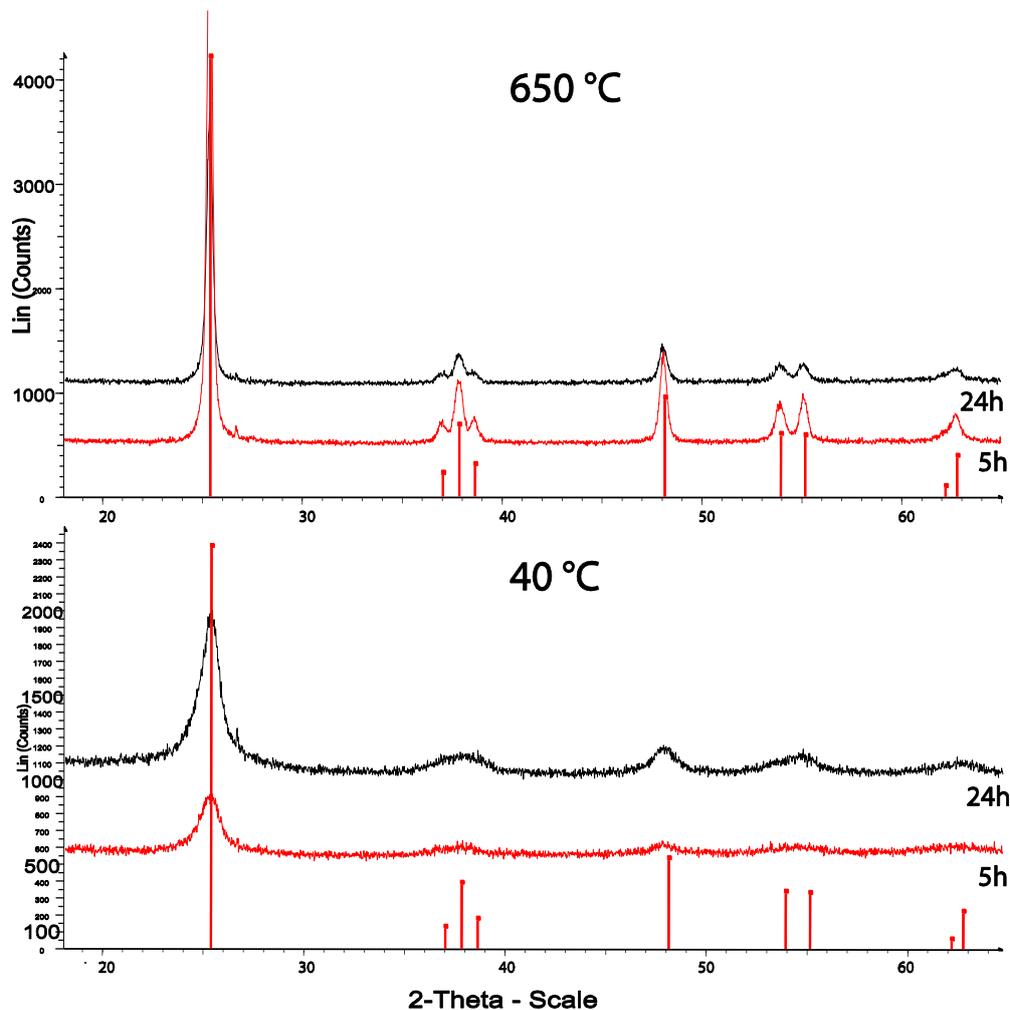
## 4.2 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -KOMPOSITE HERGESTELLT MITTELS ANORGANISCHER $\text{TiO}_2$ -VORSTUFE ( $\text{TiOSO}_4$ )

### 4.2.1 $\text{TiO}_2$ aus $\text{TiOSO}_4$

#### Mineralogische Zusammensetzung

Reines  $\text{TiO}_2$  aus  $\text{TiOSO}_4$  wurde analog der Herstellungsweise der Komposite synthetisiert (siehe Kap.3). Die Hydrolysezeiten betragen einmal fünf Stunden und einmal 24 h. Dementsprechend lautet die Probenbezeichnung „5h“ und „24h“. Die Röntgendiffraktogramme der fünf und 24 h hydrolysierten Proben sind in Abb. 70 dargestellt. Anhand der Röntgendiffraktogramme konnte festgestellt werden, dass sich in beiden Proben, bereits ohne eine Behandlung bei hohen Temperaturen, kristallines  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation befand. Die 24 h hydrolysierte Probe enthielt dabei etwas größere Kristallite, was an der Form der Reflexe zu erkennen war. In Kapitel 2.3.1 wurde der theoretische Hintergrund zur hydrothermalen  $\text{TiO}_2$ -Synthese aus Titanylsulfat bereits erläutert. Daraus ging hervor, dass bei der Umsetzung zu  $\text{TiO}_2$  Schwefelsäure frei wird. Nach Bavykin et al. verlangsamt eine höhere Schwefelsäurekonzentration die Hydrolysegeschwindigkeit [137]. Dies begünstigt die Kristallisation und führt somit zur Entstehung von größeren Anataskristalliten. Dieser Effekt kommt in der länger hydrolysierten Probe stärker zum Tragen, daher enthielt diese Probe vermutlich etwas größere Kristallite.

Die Ergebnisse stimmen mit dem Befund von Cong-xue Tian et al. überein, die ebenfalls bereits in der Metatitansäure nanokristallinen Anatas nachwiesen [152]. In ihrer Studie wurden  $\text{TiO}_2$ -Pigmente aus Titanylsulfat hergestellt. Wie ebenfalls aus Abb. 70 ersichtlich ist, konnte nach Temperaturbehandlung bei  $650^\circ\text{C}$ , die Kristallinität deutlich erhöht werden. Die Anatasmodifikation blieb in beiden Fällen erhalten.

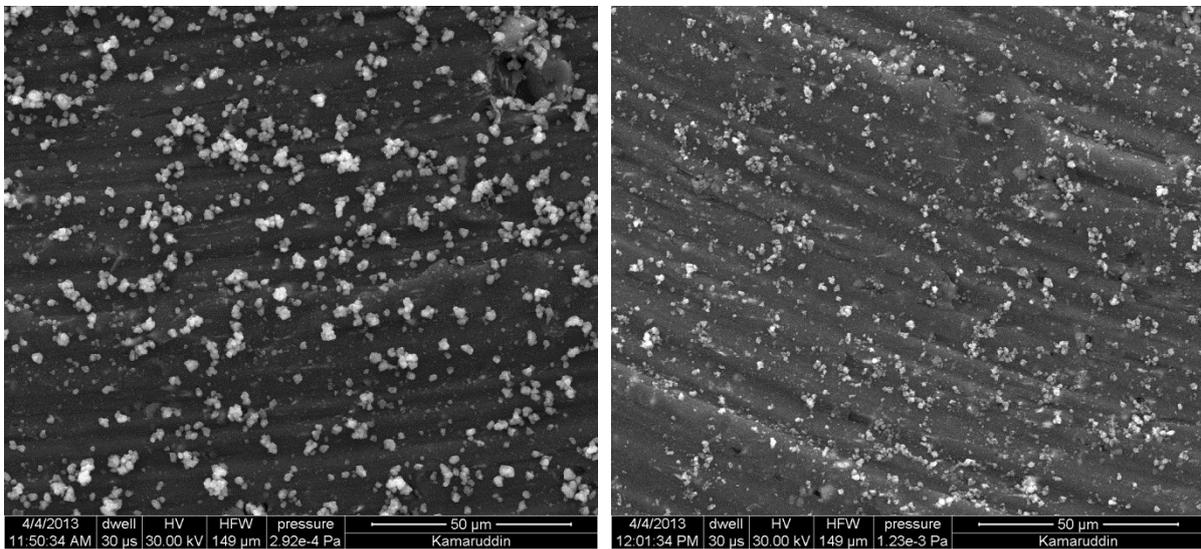


**Abb. 70:** Röntgendiffraktogramm von reinem TiO<sub>2</sub>, welches einmal 5 h und einmal 24 h hydrolysiert wurde. Beide Proben wurden jeweils bei ca. 40°C getrocknet und bei ca. 650°C für eine Stunde kalziniert. Die gekennzeichneten Peaks entsprechen alle Anatas

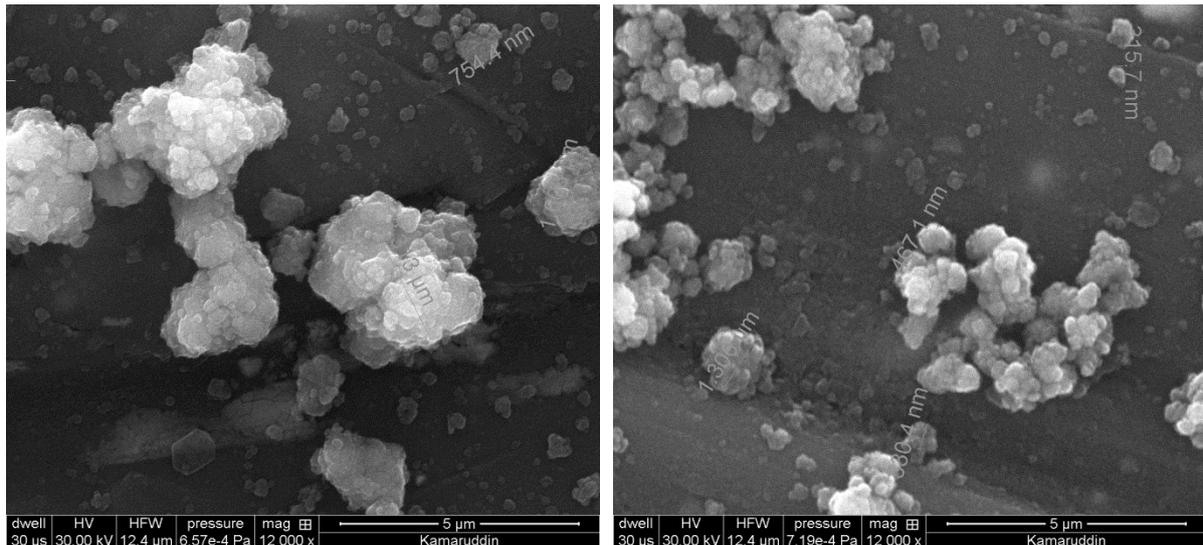
### REM-Charakterisierung

In Abb. 71, Abb. 72 und Abb. 73 sind REM-Aufnahmen in unterschiedlicher Auflösung der fünf Stunden und 24 h hydrolysierten TiO<sub>2</sub>-Proben einander gegenübergestellt. Darin ist zu erkennen, dass es sich in beiden Fällen um Agglomerate von eher rundlicher Form handelt. In Abb. 73 ist an der sehr feinen Strukturierung zu sehen, dass die Agglomerate aus zahlreichen Primärpartikeln im nanoskaligen Bereich zusammengesetzt sind. Aus einer Studie von Bavykin et al. ging hervor, dass die TiO<sub>2</sub>-Partikel, die aus einer TiOSO<sub>4</sub>-Lösung mit einer Konzentration von >0,1% hergestellt wurden, eine sphärische Form annahmen [137]. Dies stimmt mit dem Befund aus dieser Arbeit überein, da ausschließlich TiOSO<sub>4</sub>-Konzentrationen >0,1% verwendet wurden, war die Form des TiO<sub>2</sub> ebenfalls eher rund. Grund hierfür ist die schneller verlaufende Hydrolyse bei höherer TiOSO<sub>4</sub>-Konzentration, welche keine vollständige Ausbildung von Kristallstrukturen erlaubt.

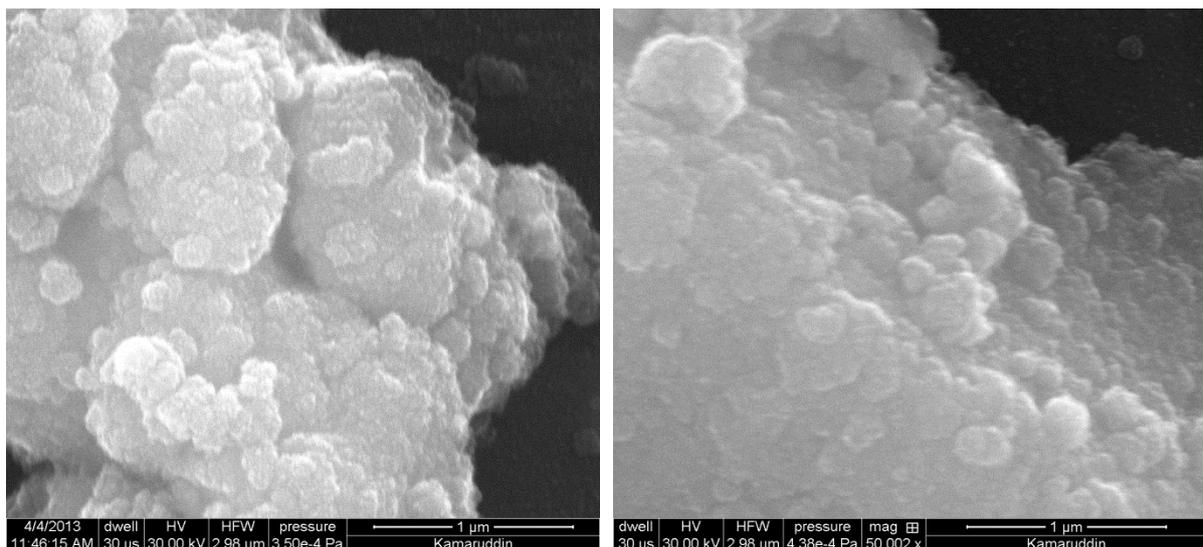
Jedoch wird deutlich, dass die „24h“-Probe insgesamt kleinere Agglomerate enthielt (Durchmesser in etwa mehrere hundert Nanometer) als die „5h“-Probe (Durchmesser in etwa wenige Mikrometer). Auch erscheinen die Primärpartikel der „24h“-Probe feiner als die der „5h“-Probe (siehe Abb. 73). Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Partikelgrößen bei unterschiedlicher Hydrolysedauer wäre folgende: Bei längerer Hydrolysedauer ist auch die Menge an frei werdender Schwefelsäure größer. Dies könnte zu einer Stabilisierung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel durch zusätzlich frei werdende Sulfat-Ionen führen. Zudem ist zu beachten, dass  $\text{TiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löslich ist und wieder rekristallisieren kann. Aus diesen Gründen können kleinere Agglomerate entstehen. Bavykin et al. stellten ähnliches fest. Sie begründeten diesen Effekt durch die stärkere elektrostatische Abstoßung der in sauren-Lösungen positiv geladenen  $\text{TiO}_2$ -Partikel[137].



**Abb. 71:** REM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -Agglomeraten aus Titanylsulfat hergestellt. Links: „5h“-Probe; Rechts: „24h“-Probe. Die Proben wurden nach der Synthese bei etwa 40°C getrocknet.



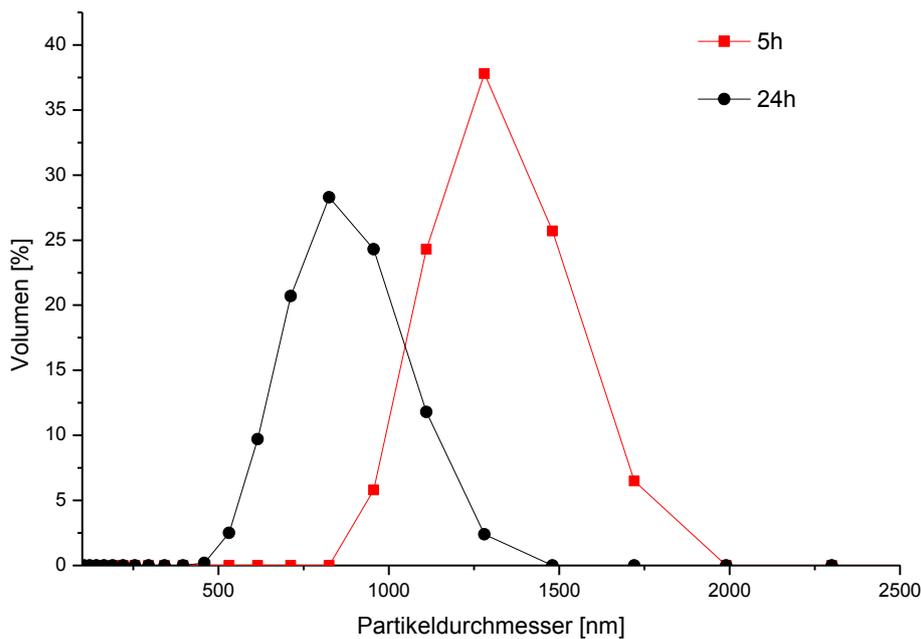
**Abb. 72:** Vergrößerte REM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -Agglomeraten aus Titanylsulfat hergestellt. Links: „5h“-Probe; Rechts: „24h“-Probe. Die Proben wurden nach der Synthese bei etwa  $40^\circ\text{C}$  getrocknet.



**Abb. 73:** REM-Nahaufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -Agglomeraten aus Titanylsulfat hergestellt. Links: „5h“-Probe; Rechts: „24h“-Probe. Die Proben wurden nach der Synthese bei etwa  $40^\circ\text{C}$  getrocknet.

### Partikelgrößenmessung

Die Partikelgrößenmessung mittels DLS bestätigte den aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gewonnen Eindruck. Abb. 74 zeigt die Partikelgrößenverteilung der „5h“- und „24h“-Proben. Da die  $\text{TiO}_2$ -Partikel stark agglomeriert waren, war die Partikelgrößenverteilung relativ breit mit einem Maximum bei 825 nm für die „24h“-Proben und einem Maximum bei 1280 nm für die „5h“-Proben.



**Abb. 74:** Partikelgrößenverteilung der „5h“ und „24h“- TiO<sub>2</sub>-Probe die bei 650°C kalziniert wurden

## 4.2.2 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite mit Quarzmehlkernen

### 4.2.2.1 Der Einfluss der Hydrolysezeit und der Kalzinierungstemperatur

Zunächst wurden die Einflüsse der Hydrolysezeit und der Kalzinierungstemperatur auf die Materialeigenschaften der Proben untersucht. Das Quarzmehl wurde entsprechend der in Kapitel 3.3 beschriebenen Vorgehensweise beschichtet. Die Hydrolysezeit betrug analog zum reinen TiO<sub>2</sub> im ersten Fall fünf Stunden und im zweiten Fall 24 h. Beide Proben wurden zunächst bei 40°C getrocknet und anschließend bei 400°C, 650°C und 900°C kalziniert.

#### RFA-Charakterisierung

RF-Analysen wurden exemplarisch an den bei 650°C kalzinierten Proben der fünf und 24 h hydrolysierten Komposite durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 15 deuten auf die Abscheidung einer größeren Menge an TiO<sub>2</sub> auf den SiO<sub>2</sub>-Kernen bei längerer Hydrolysedauer hin. Zusätzlich wurde die nicht kalzinierte „24h“-Probe analysiert, welche im Vergleich zur 650°C behandelten Probe zeigen soll, dass durch die Temperaturbehandlung und einer dadurch verbundenen möglichen Ablösung der Beschichtung kein Verlust an TiO<sub>2</sub> stattgefunden hat. Das Ergebnis ist ebenfalls in Tabelle 15 zu finden und zeigt einen ähnlichen Wert wie im entsprechenden kalzinierten Fall.

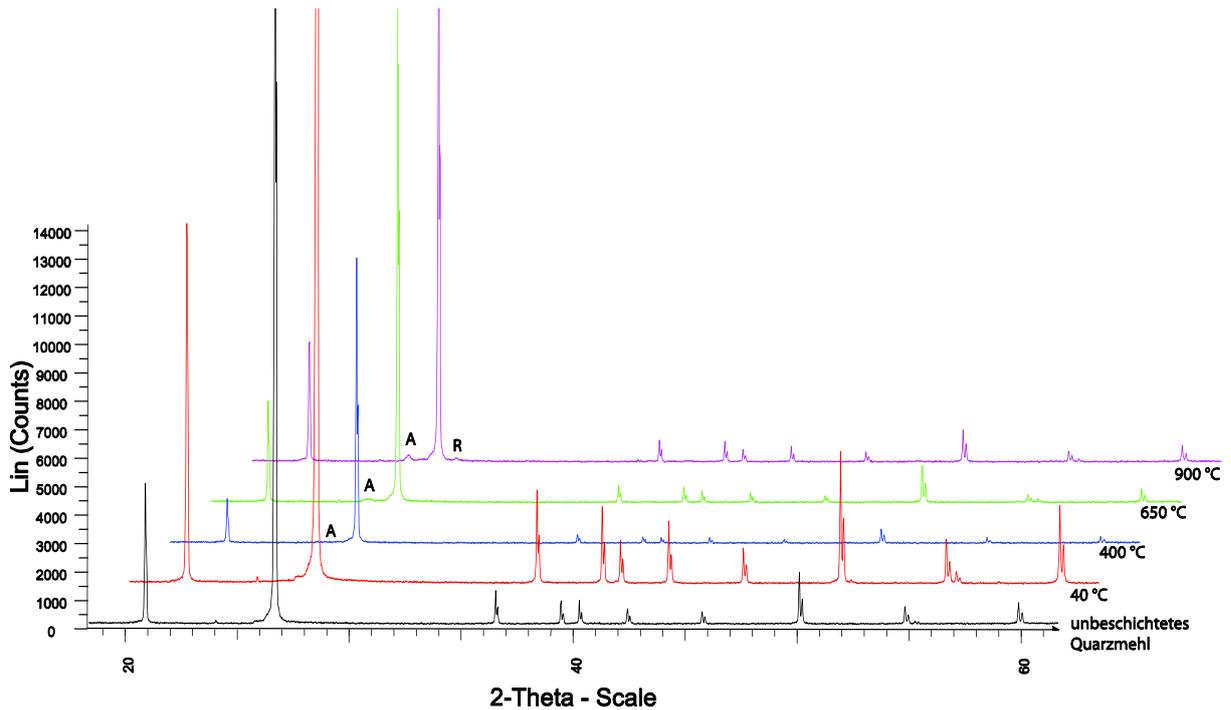
Tabelle 15: RFA-Ergebnisse ausgewählter Quarzmehlkomposite

Probe	Hydrolyse- dauer [h]	Temperatur- behandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
Quarzmehl- komposit	5	650	96,3	2,3	98/2
Quarzmehl- komposit	24	650	91,4	8,8	91/9
Quarzmehl- komposit	24	40	91,4	7,5	92/8

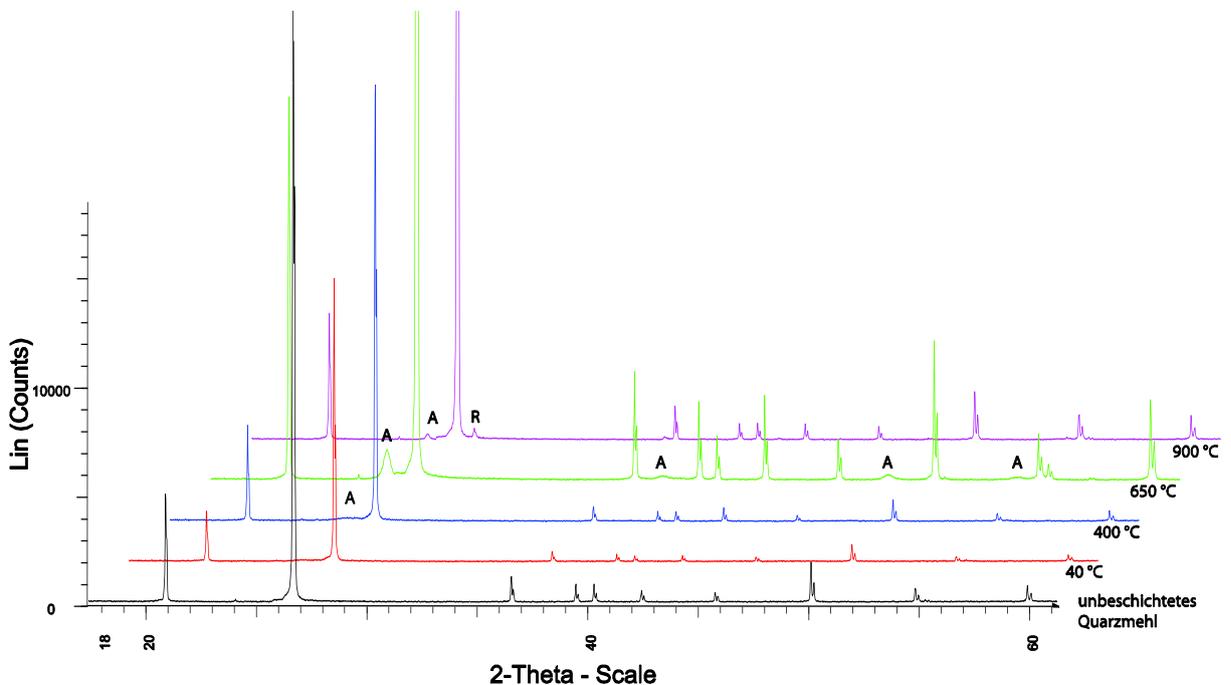
(Andere Oxide unterhalb <0,4 M.-%:  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### **Mineralogische Zusammensetzung**

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Analysen sind in Abb. 75 und Abb. 76 dargestellt. In den Diagrammen wurden nur die eindeutigen Reflexe der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen gekennzeichnet, die übrigen Reflexe sind dem Quarz zuzuordnen. Das Diffraktogramm von unbeschichtetem Quarz diente hierfür als Referenz. Darin sind die Reflexe des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Quarz zu sehen. Diese finden sich auch in allen Diffraktogrammen der Komposite wieder. Interessant dort sind jedoch vielmehr die Reflexe die auf das Vorhandensein von TiO<sub>2</sub> deuten. Diese wurden mit „A“ für Anatas bzw. „R“ für Rutil markiert.



**Abb. 75:** Röntgendiffraktogramme der fünf Stunden hydrolysierten Quarzmehlkomposite, die bei 40°C, 400°C, 650°C und 900°C behandelt wurden, sowie von unbeschichtetem Quarzmehl. Anatas (A) und Rutil (R) wurden mit den jeweiligen Buchstaben gekennzeichnet, alle übrigen Peaks sind Quarz zuzuordnen. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um 2°-2Theta verschoben.



**Abb. 76:** Röntgendiffraktogramme der 24 h hydrolysierten Quarzmehlkomposite, die bei 40°C, 400°C, 650°C und 900°C behandelt wurden, sowie von unbeschichtetem Quarzmehl. Anatas (A) und Rutil (R) wurden mit den jeweiligen Buchstaben gekennzeichnet, alle übrigen Peaks sind Quarz zuzuordnen. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um 2°-2Theta verschoben.

Der Grad der Kristallinität spiegelt sich anhand der Reflexform und relativen Reflexintensität in den Diffraktogrammen wider. Stark verbreiterte Reflexe deuten auf eine wenig kristallisierte Probe hin. Das Kalzinieren bewirkt allgemein ein schnelleres Kristallwachstum, reduziert zudem Gitterspannungen und Defekte im Kristallgitter und führt somit zu einer höheren Kristallinität. Aufgrund der geringen  $\text{TiO}_2$ -Menge im Verhältnis zum Quarzmehl waren auch die Reflexe verhältnismäßig schwach. Aus diesem Grund sind in Abb. 77 Vergrößerungen der Diffraktogramme aus Abb. 75 und Abb. 76 jeweils des Winkelbereichs  $2\theta = 25^\circ - 29^\circ$  dargestellt. In diesem Bereich befinden sich der für Anatas intensivste Reflex der (101)-Ebene und der Rutilreflex der (110)-Ebene. Hierbei ist eindeutig zu erkennen, dass die Anatasphase ab  $400^\circ\text{C}$  im Diffraktogramm erscheint. Erst ab  $900^\circ\text{C}$  hatte in beiden Proben eine teilweise Transformation des Anatas zu Rutil stattgefunden. Verunreinigungen und Dotierungen wirken sich auf den Phasenwechsel aus. So könnte das  $\text{SiO}_2$  einen Einfluss auf die Temperatur der Umkristallisierung haben. Auch bei den Kompositen die mittels TPOT hergestellt wurden, konnten bis zu einer Kalzinierungstemperatur von  $750^\circ\text{C}$  keine Rutilisierung festgestellt werden (siehe Anhang A 3). Ngamta et al. synthetisierten pures nanokristallines Titandioxid über hydrothermale Hydrolyse von Titanylsulfat [180]. Sie stellten für dieses  $\text{TiO}_2$  eine Umwandlung von Anatas zu Rutil ebenfalls erst ab  $900^\circ\text{C}$  fest. Diese hohe thermische Stabilität zeigte sich jedoch nicht für nanokristallines Titandioxid welches durch TPOT nach dem Sol-Gel Verfahren synthetisiert wurde (Vgl. Kap. 4.1.1). Eigene Untersuchungen zeigten, dass in diesem Fall die Umwandlung zu Rutil bereits bei  $500^\circ\text{C}$  eintreten kann. Daraus kann geschlossen werden, dass Anatas aus  $\text{TiOSO}_4$  thermisch stabiler ist, als Anatas aus TPOT. Dies könnte an der Kristallitgröße liegen oder könnte bedeuten, dass die Sulfationen im Gegensatz zu den Propyl-Resten die Rutilisierungstemperatur nicht herabsetzen. Aus den Diffraktogrammen konnte anhand der intensiveren Reflexe der „24h“-Probe weiterhin auf größere Kristallite und eine größere Konzentration an  $\text{TiO}_2$  gedeutet werden. Wie bereits aus den RFA-Ergebnissen hervorging, hatte sich durch die längere Hydrolysezeit in der „24h“-Probe mehr  $\text{TiO}_2$  auf den  $\text{SiO}_2$ -Kernen niedergeschlagen.

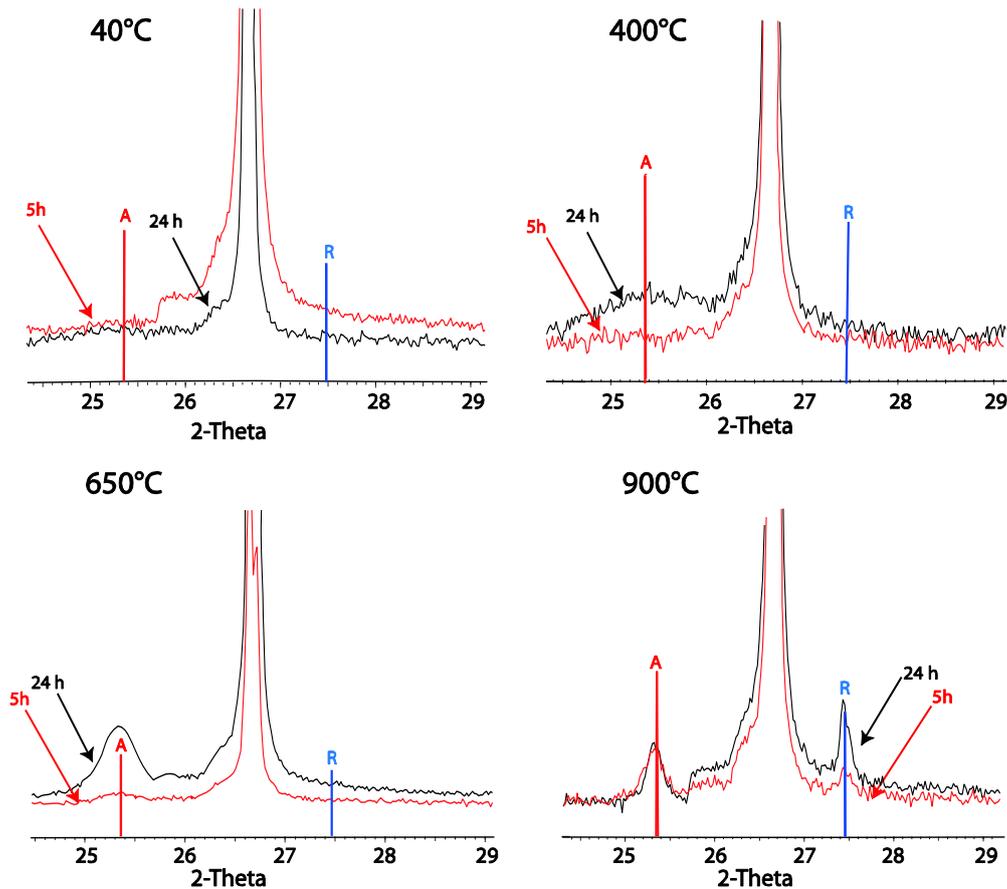
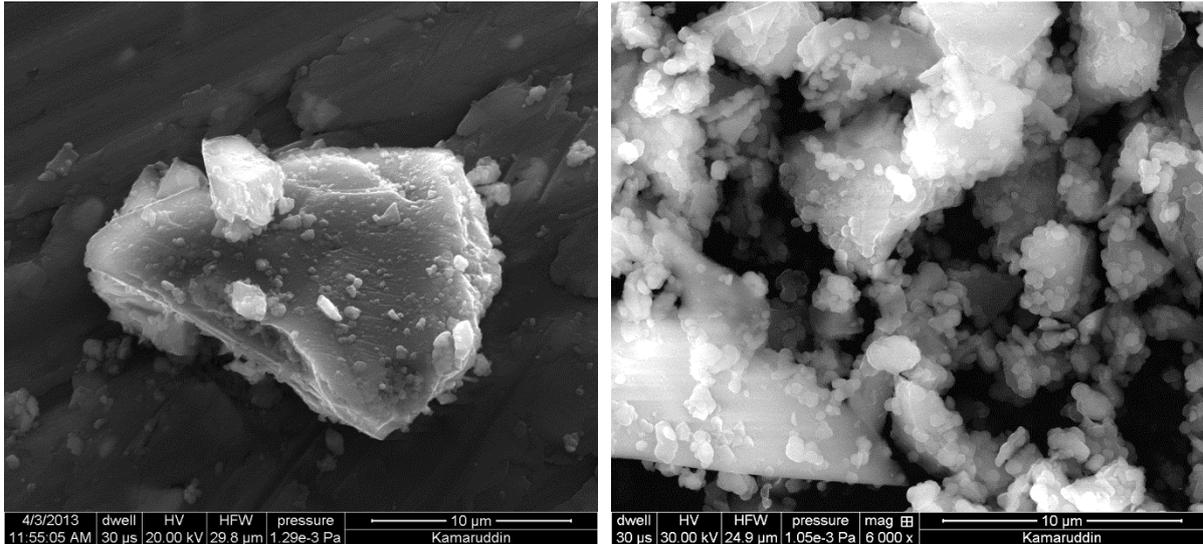


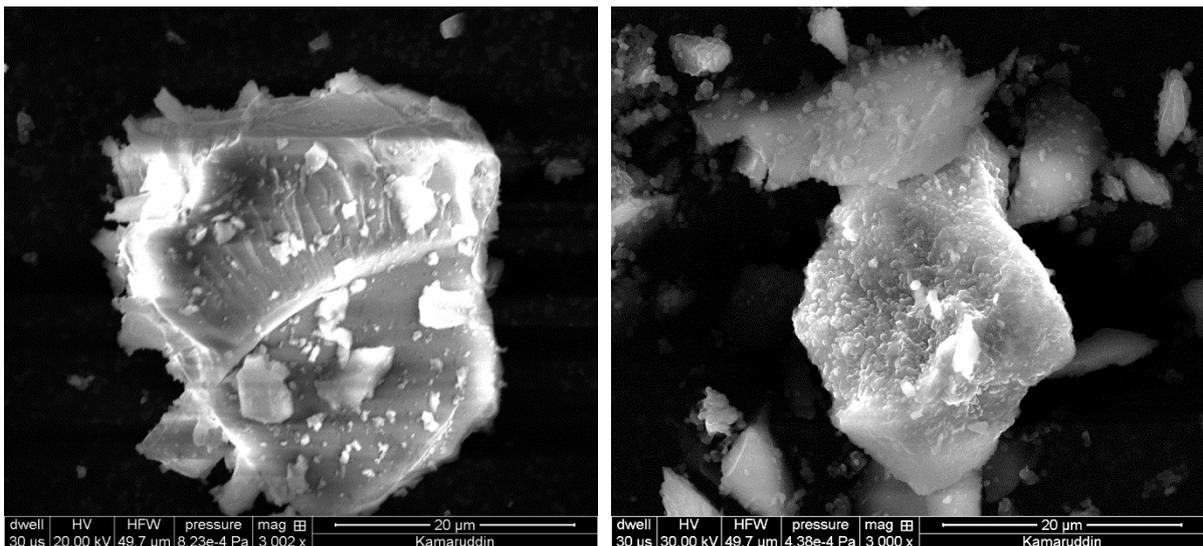
Abb. 77: Ausschnitte des Winkelbereichs  $2\theta = 25^\circ - 29^\circ$  der Röntgendiffraktogramme aus Abb. 75 und Abb. 76. (A: Anatase, R: Rutil)

### REM-Charakterisierung

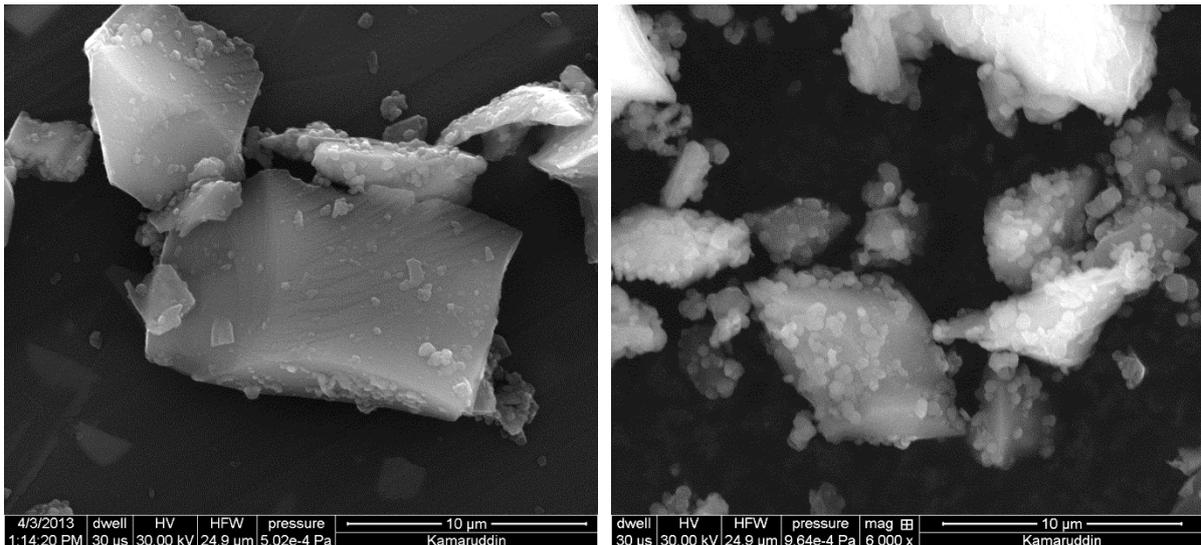
Die REM-Aufnahmen in den Abb. 78 bis Abb. 81 zeigen die abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Partikel auf der Oberfläche der Quarzmehlkörner deutlich. In den Abbildungen sind die „5h“- und „24h“-Proben, die bei den verschiedenen Temperaturen zwischen  $40^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  behandelt wurden, einander gegenübergestellt. Wie bereits durch RFA nachgewiesen wurde, befand sich in der 24 h hydrolysierten Probe eine größere abgeschiedene Menge an  $\text{TiO}_2$ . Dies wird auch bei Betrachtung der REM-Aufnahmen deutlich. Dies bedeutet jedoch nicht, dass nicht auch in der „5h“-Probe Quarzmehlkörner beschichtet wurden. Abb. 81 zeigt, dass einzelne Körner sogar nahezu vollständig ummantelt wurden. Hauptsächlich haben sich jedoch in allen Fällen  $\text{TiO}_2$ -Agglomerate auf dem  $\text{SiO}_2$ -Untergrund abgesetzt, was auch zu einer Verklebung mehrerer Quarzmehlkörner miteinander geführt hat.



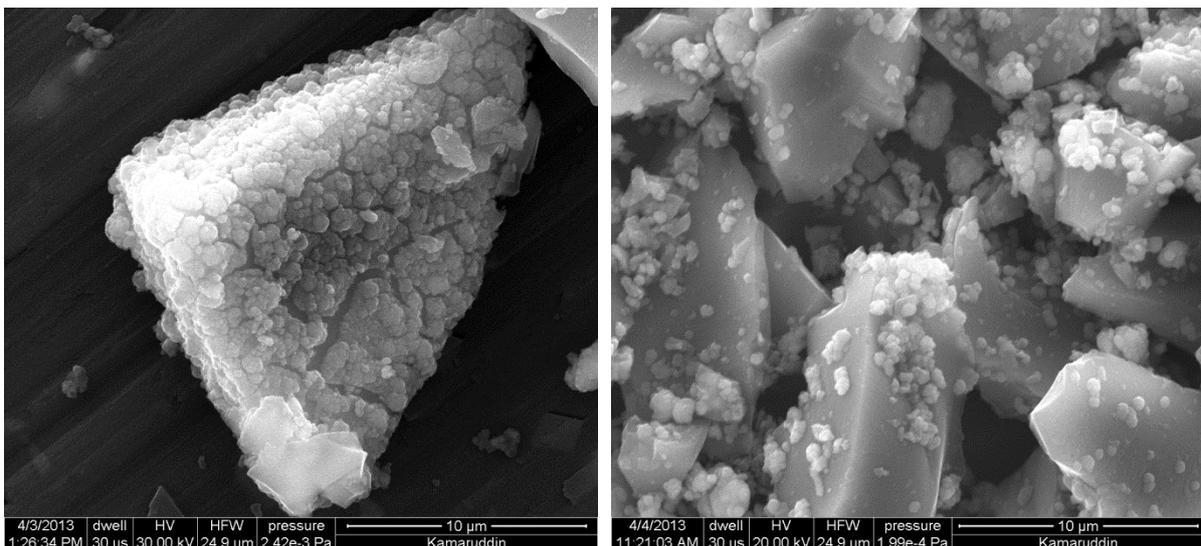
**Abb. 78:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite bei 40°C getrocknet. Links: Fünf Stunden hydrolysiert; Rechts: 24 h hydrolysiert



**Abb. 79:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite bei 400°C kalziniert. Links: Fünf Stunden hydrolysiert; Rechts: 24 h hydrolysiert



**Abb. 80:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite bei 650°C kalziniert. Links: Fünf Stunden hydrolysiert; Rechts: 24 h hydrolysiert



**Abb. 81:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite bei 900°C kalziniert. Links: Fünf Stunden hydrolysiert; Rechts: 24 h hydrolysiert

### Spezifische Oberfläche nach BET

Tabelle 16 enthält die spezifischen Oberflächen der fünf und 24 h hydrolysierten Kompositmaterialien, die bei verschiedenen Temperaturen behandelt wurden.

Allgemein sinkt die spezifische Oberfläche durch Behandlung bei hohen Temperaturen. Ferner gilt, je größer die Partikel sind, desto geringer ist die spezifische Oberfläche. In Kombination bedeutet dies, dass es durch steigende Temperaturen zu einem Wachstum der Kristallite kommt. Bei den „5h“-Proben trifft genau dies zu und die Werte nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Bei den „24h“-Proben dagegen steigt die Oberfläche bei 400°C zunächst an. Anschließend nimmt die spezifische Oberfläche der „24h“-Probe bei höheren Temperaturen wieder ab. Eine Erklärung hierfür wäre, dass sich eventuell bei

dieser Probe noch Verunreinigungen in dieser Probe befunden haben die erst bei den höheren Temperaturen verglüht sind.

**Tabelle 16: Spezifische Oberfläche der „5h“- und „24h“-Quarzmehlkomposite bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert**

Probe	Hydrolysedauer [h]	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]			
		40°C	400°C	650°C	900°C
Quarzmehlkomposit	5	3,7	3,6	2,2	1,1
Quarzmehlkomposit	24	3,1	10,4	4,3	1,5

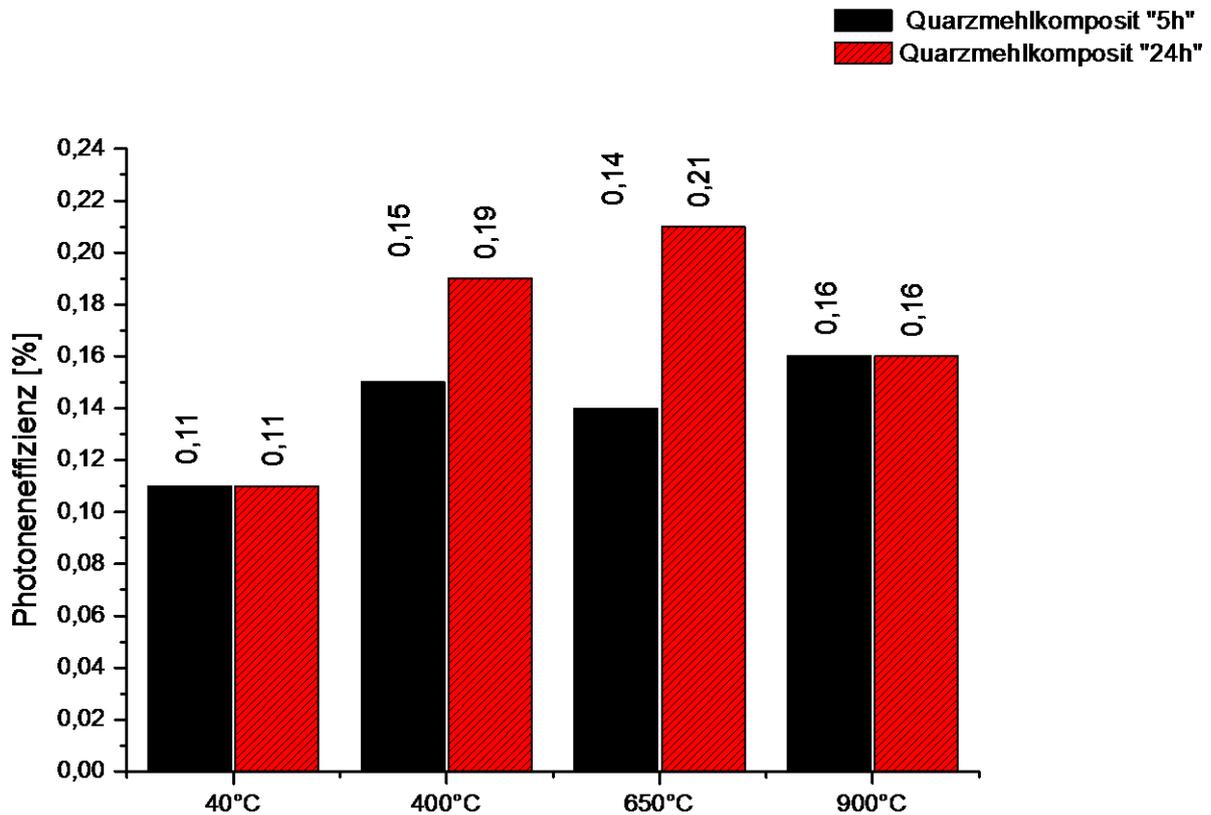
### **Photokatalytische Untersuchung anhand des NO-Abbaus**

Vor dem Hintergrund der, durch die Charakterisierung mittels verschiedener Methoden gewonnen Daten wird nachfolgend die photokatalytische Aktivität in Bezug auf den NO-Abbau durch die Kompositmaterialien diskutiert. Alle Proben wurden mittels des in Kapitel 3.4 vorgestellten Reaktors untersucht

In Abb. 82 sind die Photoneneffizienzen für den NO-Abbau dieser Proben dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass durch das Kalzinieren die photokatalytische Aktivität gesteigert werden konnte. Bereits die mineralogischen Untersuchungen erwiesen eine Zunahme der Kristallinität durch die Temperaturbehandlung. Das Kalzinieren beschleunigt wie bereits angeführt das Kristallwachstum und reduziert Gitterspannungen und Defekte im Kristallgitter. Hierdurch kann auch die Rekombinationsrate gesenkt werden und mehr Elektronen-Loch-Paare diffundieren an die Oberfläche und stehen für photokatalytische Abbaureaktionen bereit (siehe Kap. 2.1.3). Die „24h“-Kompositproben zeigten bei Temperaturen von 400°C und 650°C eine höhere Photoneneffizienz nach dem Kalzinieren als die „5h“-Proben. Die RFA-Ergebnisse ergaben einen geringen Anteil an TiO<sub>2</sub> in der kürzer hydrolysierten Probe, was die Ursache für diesen Befund sein kann. Bei 900°C sank die Aktivität der „24h“-Proben wieder etwas und nahm ca. den Wert wie die analoge „5h“-Probe an. Die Ursache hierfür könnte in der Zusammensetzung der mineralischen TiO<sub>2</sub>-Phasen liegen. Ab 900°C fand eine teilweise Umwandlung von Anatas zu Rutil statt. Rutil wird verbreitet als weniger photokatalytisch aktiv angesehen, obwohl auch effektive Photokatalysatoren wie das P25 bekannt sind, die aus einem Gemisch aus Anatas und Rutil bestehen. Jedoch besteht auch bei P25 der überwiegende Anteil aus Anatas [38,42]. Bei der „5h“-Probe konnte bei 400°C und bei der „24h“-Probe bei 650°C die höchste Effektivität beobachtet werden. Bei dieser Temperatur konnte noch keine Umkristallisierung zu Rutil nachgewiesen werden (siehe Abb. 77).

Ähnliche Studien zur Beschichtung von Quarzsand mittels Titanylsulfat von Tokarsky et al. [123], welche im Zeitraum der Erstellung dieser Arbeit veröffentlicht wurden, zeigen die

höchste photokatalytische Aktivität bei Anwesenheit von 28 M.-% Rutil im TiO<sub>2</sub>. Die gesamte TiO<sub>2</sub>-Menge im Komposit betrug dabei 22 M.-%. In ihren Untersuchungen fand die Rutilisierung in diesem Fall bei 800°C statt, bei ähnlichen Kompositen mit einem höheren TiO<sub>2</sub>-Gehalt bereits ab 700°C.



**Abb. 82:** Balkendiagramm über die Photoneneffizienzen der „5h“- und „24h“-Quarzmehlkomposite bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert

### Zusammenfassung

Anhand der Untersuchungsergebnisse wurden eine Hydrolysezeit von 24 h und dabei eine Kalzinierungstemperatur von 650°C als optimal im Vergleich zu den anderen untersuchten Größen bewertet. Die weiteren Experimente wurden daher mit 24-stündiger Hydrolysedauer und einer Kalzinierungstemperatur von 650°C fortgeführt.

#### 4.2.2.2 Einfluss der Schwefelsäurekonzentration

Es wurde weiterhin der Einfluss der Ausgangskonzentration an Schwefelsäure auf verschiedene Eigenschaften der Komposite untersucht. Die Schwefelsäurekonzentration wurde durch Zugabe einer zusätzlichen Menge von Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration (1, 2 und 4 mol/L) bzw. H<sub>2</sub>O variiert. Es ist zu beachten, dass die

ursprüngliche Schwefelsäurekonzentration in der Ausgangslösung von Titanylsulfat bereits ca. 2 mol/L betrug. Durch die Zugabe von Wasser wurde die Schwefelsäurekonzentration auf etwa 1 mol/L herabgesetzt. Die Zugabe von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1 mol/L setzte die Gesamtkonzentration auf ca. 1,5 mol/L herab. Durch die Zugabe einer zusätzlichen Menge an 2 mol/L konzentrierter Schwefelsäure wurde die Konzentration konstant gehalten und durch Zugabe von 4 mol/L Schwefelsäure auf etwa 3 mol/L erhöht. Alle Proben wurden anschließend bei 650°C für eine Stunde kalziniert. Die Probenbezeichnung erfolgte auf Basis der Konzentrationen der zugegebenen Schwefelsäuren (0M, 1M, 2M und 4M) wobei „0M“ die Zugabe von Wasser anstelle von Schwefelsäure bedeutet. Die „0M“-Probe unterscheidet sich von der „24h“-Probe des letzten Kapitels in einer verringerten  $\text{TiO}_2$ -Konzentration aufgrund des zugegebenen Wassers. Innerhalb der Proben „0M“- „4M“ dieser Serie wurde darauf geachtet durch die gleiche Menge an Flüssigkeit die  $\text{TiO}_2$ -Konzentration gleich zu behalten.

### **RFA-Charakterisierung**

Die  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Anteile der Proben die mittels RFA bestimmt wurden, sind in Tabelle 17 dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die Schwefelsäurekonzentration einen Einfluss auf die Menge an abgeschiedenem  $\text{TiO}_2$  hatte. Theoretisch hätte das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bei allen Kompositen bei etwa 80/20 liegen sollen. Die größte Ausbeute an  $\text{TiO}_2$  konnte bei der Probe erzielt werden, die mit Schwefelsäure der Konzentration 2 mol/L behandelt wurde. Hierdurch änderte sich die Ausgangskonzentration nicht. Das tatsächliche Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  wurde zu etwa 85/15 ermittelt. Danach zeigte die „0M“-Probe die zweitgrößte Menge an  $\text{TiO}_2$  mit einem Verhältnis von 89/11. Bei der „1M“- und „4M“-Probe wurde dagegen vergleichsweise wenig  $\text{TiO}_2$  abgeschieden. Das Verhältnis lag in beiden Fällen bei 95/5.

Tabelle 17: SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte der mit Schwefelsäure behandelten Quarzmehlkomposite

Probe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration [mol/L]	Temperaturbehandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
Quarzmehlkomposit	0	650	88,4	11,1	89/11
Quarzmehlkomposit	1	650	93,9	5,3	95/5
Quarzmehlkomposit	2	650	87,6	15,0	85/15
Quarzmehlkomposit	4	650	95,2	4,7	95/5

(Andere Oxide unterhalb <0,4 M.-%:  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### Mineralogische Zusammensetzung

Abb. 83 zeigt die röntgendiffraktometrischen Messergebnisse der Proben „0M“ – „4M“. Auch hierbei ist wieder ein deutlicher Einfluss der Schwefelsäure auf die Bildung der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen festzustellen. Im Diagramm wurden nur die eindeutigen Reflexe der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen gekennzeichnet, die übrigen Reflexe sind dem Quarz zuzuordnen. Das Diffraktogramm von unbeschichtetem Quarz dient hierfür als Referenz.

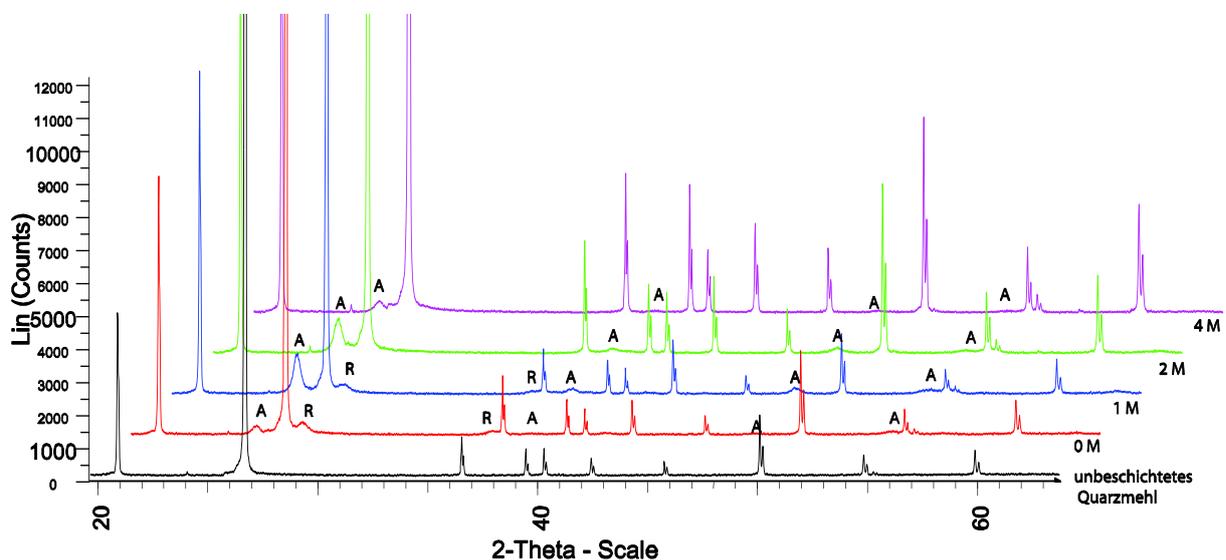
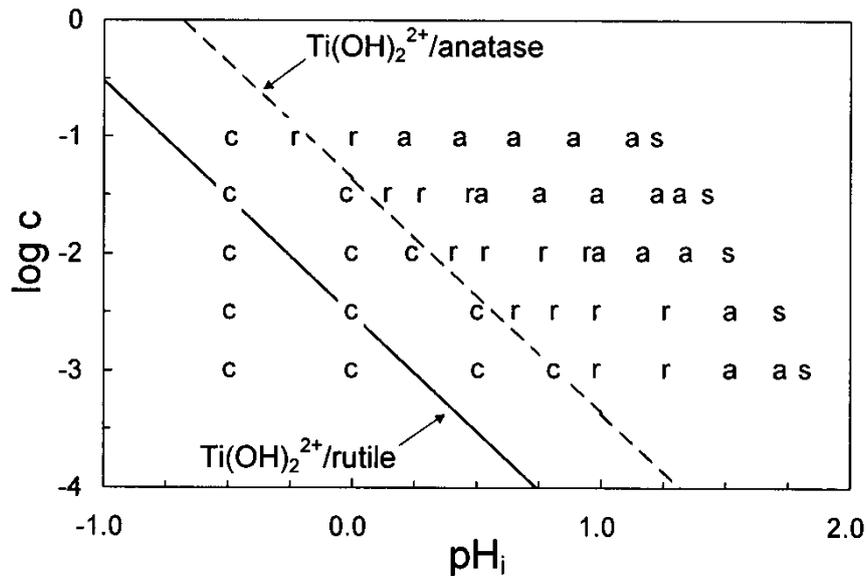


Abb. 83: Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Quarzmehl und der Quarzmehlkomposite bei der Untersuchung des Einflusses der Schwefelsäurekonzentration (0 bis 4 mol/L) auf die mineralogische Zusammensetzung. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um 2°-2Theta verschoben. (A: Anatas, R: Rutil)

Die Verdünnung der Ausgangskonzentration durch Wasser bzw. durch die Zugabe von 1 mol/L Schwefelsäure begünstigte demnach die Bildung von Rutil. So ist in den Diffraktogrammen der Proben „0M“ und „1M“ besonders der (110)-Reflex von Rutil deutlich zu erkennen. Die Zugabe von 2 und 4 mol/L Schwefelsäure hingegen führte zur Bildung von reinem Anatas. Die Probe mit Zugabe von 4 mol/L Schwefelsäure führte außerdem zu einem geringen Anteil an Anatas in der Probe, was anhand des vergleichsweise intensitätsschwächeren (101)-Reflexes geschlossen wurde. Ursachen für die Bildung der unterschiedlichen Phasen bei unterschiedlicher Säurekonzentration liegen in der Kinetik des Partikelwachstums. Diese kann bspw. durch die anwesenden Sulfat-Ionen beeinflusst werden. Die Ionen können sich auf die verschiedenen Kristallflächen setzen und so ein Wachstum des Keims in unterschiedliche Richtungen unterdrücken und so stabilisierend für eine Phase wirken. So scheint hier eine höhere Konzentration an Schwefelsäure und damit Sulfat-Ionen die Anatasphase zu stabilisieren. Yamabi et al. gingen in ihrer Studie von einem von u.a. von einem weiteren Ansatz aus [181]. Sie untersuchten die Aufbringung von  $\text{TiO}_2$ -Filmen auf Polyethylen und Glas durch  $\text{TiOSO}_4$ . Hierbei stellten sie im Gegensatz zu den Ergebnissen hier fest, dass Rutil eher im stärker saurem Bereich gebildet wurde und Anatas eher im weniger saurem Bereich (pH-Bereich 0-2). Bei besonders niedrigen pH-Werten überwiegt nach ihrem Ansatz der Anteil an hydrolysierten  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  Spezies deutlich gegenüber  $\text{Ti}(\text{IV})$ -Ionen. Auf Grundlage der Studie von Lencka et al. [182] stellten sie ein Diagramm auf, welches die Grenzen des thermodynamischen Gleichgewichtes von  $\text{TiOH}_2^{2+}$ /Anatas und  $\text{TiOH}_2^{2+}$ /Rutil enthält (siehe Abb. 84). Ihre experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Bedingungen unter denen Anatas und Rutil gebildet wurden nahezu parallel der genannten Gleichgewichtsgrenzen verliefen.



**Abb. 84:** Phasenstabilitätsdiagramm mit Grenzen des thermodynamischen Gleichgewichtes für Rutil (r) und Anatas (a). Bei sehr niedrigen pH-Werten war das Titanylsulfat komplett löslich (c) bei etwas höheren pH-Werten dagegen unlöslich (s) [181].

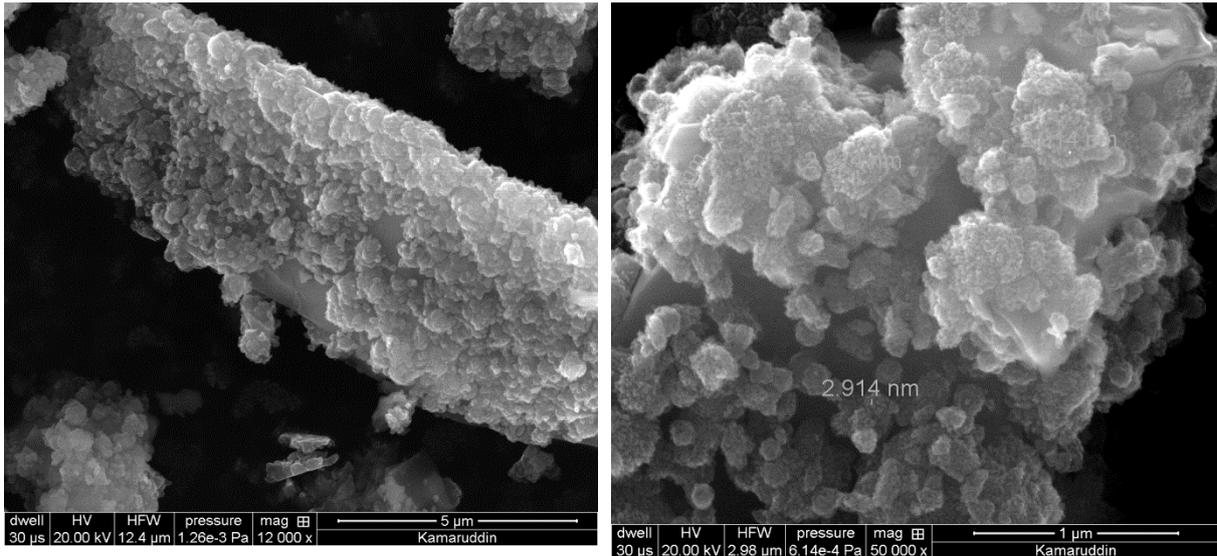
Bei pH-Werten die etwas oberhalb der Grenze des thermodynamischen Gleichgewichts von Rutil liegen, kommt es zu einem Überschuss an  $\text{Ti(OH)}^{2+}$ . Folglich bildet sich dann Rutil durch Kondensation der Ti-O-Strukturen. Das entsprechende gilt für Anatas. Bei sehr niedrigen pH-Werten unterhalb der Gleichgewichtsgrenze von Rutil wurden klare Lösungen erhalten, da  $\text{Ti(OH)}^{2+}$  unter diesen Bedingungen löslich ist. Reines Rutil konnte bei den Versuchen von Yamabi et al. jedoch nur durch Zugabe von Harnstoff erhalten werden, welche die Reaktionsrate herabsetzte. Das langsame Partikelwachstum erlaubte dabei die Ausbildung nadelförmiger Rutil- und Anataskristallen. Ohne Zusatz von Harnstoff wurden wie in dieser Studie auch bei Yamabi et al. entweder Rutil/Anatas Gemische oder reines Anatas erhalten [181]. Auch der Einfluss von Ionen wurde in der Studie untersucht, darauf soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

### REM-Charakterisierung

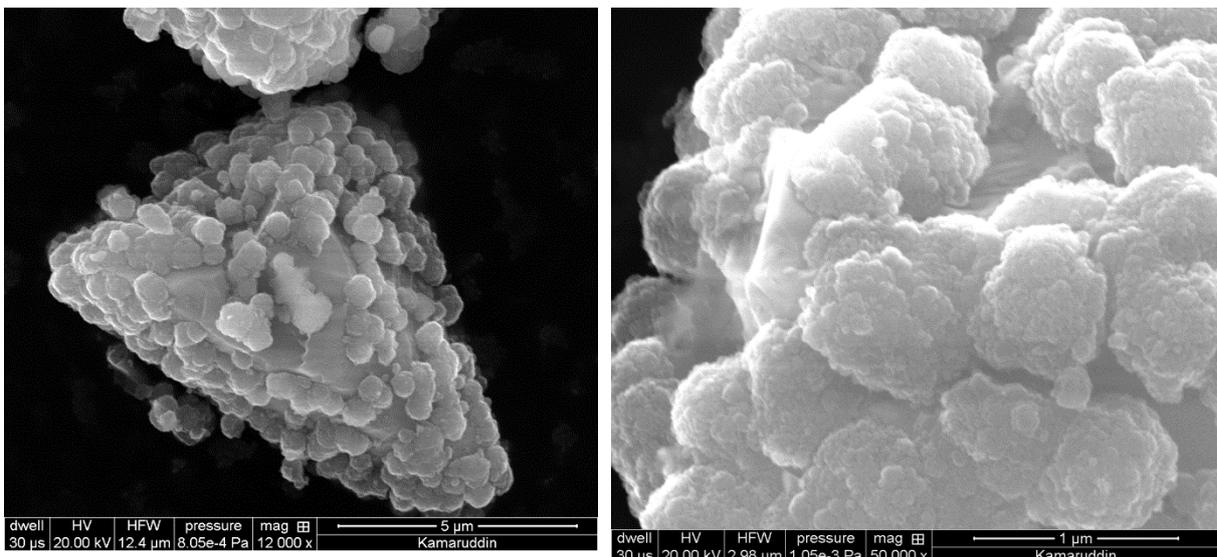
Eine Auswahl an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Quarzmehlkomposite, die mit unterschiedlicher Schwefelsäurekonzentration hergestellt wurden, ist in den Abb. 85 bis Abb. 88 dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigten deutliche Unterschiede in der Morphologie der abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Agglomerate. Je höher die Schwefelsäurekonzentration war, umso größer wurden die Agglomerate. Bei den Proben „0M“ und „1M“ mit niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen war zudem eine feinere Substruktur zu erkennen. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die beiden Proben neben Anatas auch Rutil enthielten. Die Bildung länglicher Kristalle ist für Rutil oftmals typisch. Dies ist möglich da die Bildung von Ti-O-Strukturen während des Partikelwachstums in

verdünnten Lösungen weitaus langsamer verläuft, was die Bildung von kristallinen Strukturen begünstigt [137,183]. Durch elektrostatische Stabilisierung wird das weitere Wachstum zudem verhindert, wodurch kleinere Primärpartikel entstehen [140].

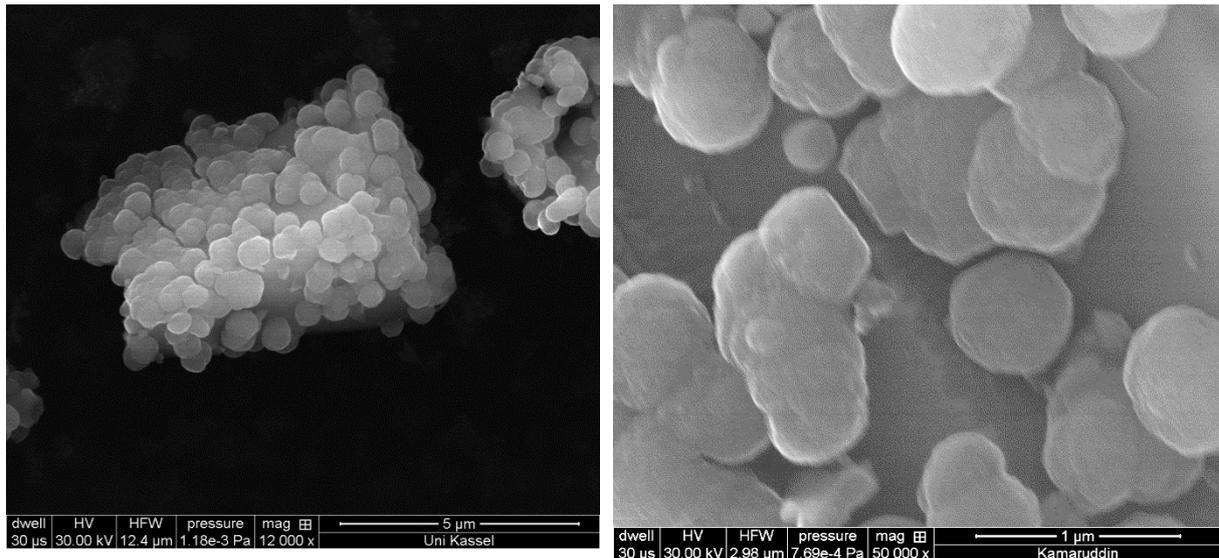
Weiterhin war bei der Probe „4M“ der geringe Beschichtungsgrad auffällig. Es hatte sich kaum  $\text{TiO}_2$  auf dem Quarzmehlsubstrat abgeschieden. Anhand des Röntgendiffraktogramms dieser Probe konnte bereits auf einen vergleichsweise geringen Anteil an  $\text{TiO}_2$  geschlossen werden.



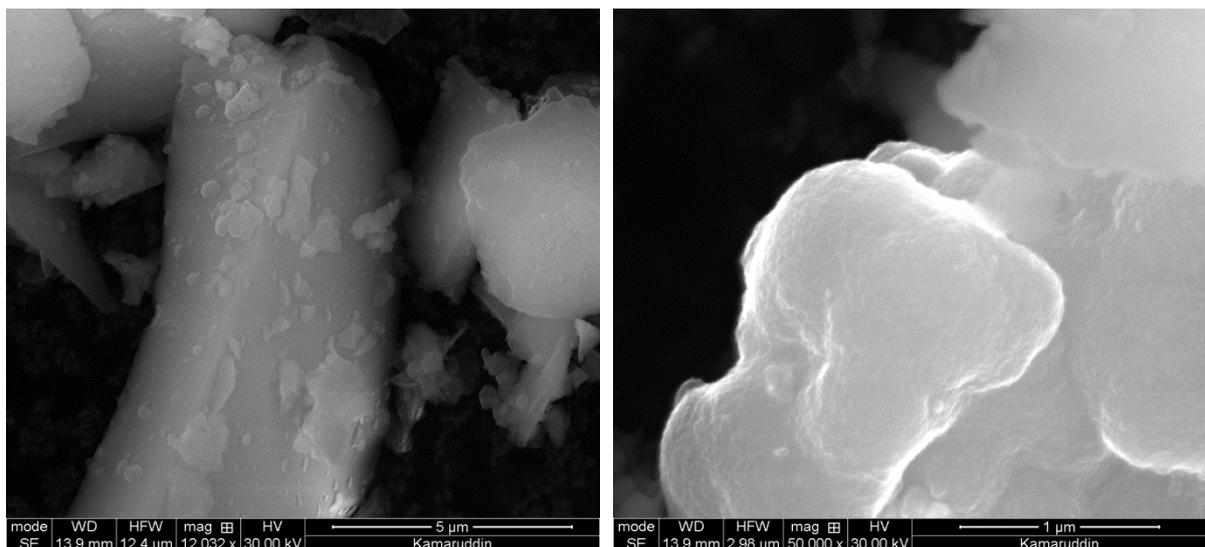
**Abb. 85:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite mit der Bezeichnung „0M“. Die Probe wurde bei 650°C kalziniert



**Abb. 86:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite mit der Bezeichnung „1M“. Die Probe wurde bei 650°C kalziniert



**Abb. 87:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite mit der Bezeichnung „2M“. Die Probe wurde bei 650°C kalziniert.



**Abb. 88:** REM-Aufnahmen der Quarzmehlkomposite mit der Bezeichnung „4M“. Die Probe wurde bei 650°C kalziniert

### Spezifische Oberfläche nach BET

In Tabelle 18 sind die spezifischen Oberflächen der Kompositmaterialien die mit unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen hergestellt wurden, dargestellt. Anhand der REM-, XRD- und RFA- Ergebnisse konnte bereits festgestellt werden, dass die „4M“-Probe die geringste Menge an  $\text{TiO}_2$  enthält. Dementsprechend war auch die spezifische Oberfläche die kleinste. Die „1M“-Probe enthielt gemäß RFA eine etwa genauso niedrige Menge an  $\text{TiO}_2$ , wie die „4M“-Probe, die spezifische Oberfläche ist jedoch etwa so groß wie die der Proben „0M“ und „2M“. Bei Betrachtung der XRD- und REM-Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Menge an  $\text{TiO}_2$  in der „1M“ Probe vermutlich größer ist. Der niedrige  $\text{TiO}_2$ -Anteil der durch RFA ermittelt wurde, kam vermutlich dadurch zu

Stunde, dass die Beschichtungen nicht homogen waren und in der untersuchten Menge an Probenmaterial tatsächlich eine geringe Menge an  $\text{TiO}_2$  vorhanden war. Aufgrund der geringen Menge an Material konnte die Messung jedoch nicht wiederholt werden. Eine weitere Rolle für die vergleichsweise etwas höheren Werte für die Probe „0M“ und „1M“ lag an der feineren Substruktur durch das Vorhandensein von Rutil. Feinere Primärpartikel haben einen großen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Trotz einer geringeren Menge an  $\text{TiO}_2$  kann so die spezifische Oberfläche trotzdem größer sein.

**Tabelle 18: Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die spezifischen Oberflächen der Quarzmehlkomposite**

Probe bei 650°C kalziniert	Spezifische-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]			
	0 M	1 M	2 M	4 M
Quarzmehlkomposit	7,1	8,8	6,7	1,5

#### **Nachweis der photokatalytischen Aktivität**

Die Abb. 90 vergleicht die Photoneneffizienzen für den NO-Abbau der ohne Schwefelsäure behandelten Proben „24h“ der ersten Serie mit der neuen mit Säure behandelten Proben „2M“. Die beiden Proben unterschieden sich in der Ti-Konzentration aufgrund der zugesetzten Flüssigkeit bei der Probe „2M“ in Form von Schwefelsäure. Die Photoneneffizienz der „2M“-Probe war etwas geringer. Dies könnte daran gelegen haben, dass eine erhöhte Anzahl an Sulfat-Ionen die Oberfläche der Kompositpartikel belegte und die photokatalytische Aktivität herabgesetzt haben. Eine Erhöhung der Photoaktivität durch die Entstehung azidischer Stellen, wie in Kap.2.3.1 beschrieben, konnte in dieser Studie nicht festgestellt werden.

Abb. 90 zeigt alle Proben der neuen Versuchsserie im Vergleich. Die Proben „0M“ und „1M“ enthielten neben Anatas noch Rutil. Anders als die Ergebnisse von Tokarsky et al. [123], bei denen eine Zusammensetzung von 72 M.-% Anatas und 28 M.-% Rutil die höchste Aktivität zeigte, zeigte neben der „1M“ Probe auch die Probe „2M“ mit reiner Anatas-Beschichtung eine ähnliche Photoaktivität. Diese Probe wurde zusätzlich mit 2 mol/L Schwefelsäure behandelt. Hierdurch blieb der pH-Wert der Synthese unverändert im Vergleich zur „24h“-Probe. Die Probe „4M“ enthielt ebenfalls nur Anatas als  $\text{TiO}_2$ -Phase, jedoch war der Anteil an  $\text{TiO}_2$  in dieser Probe geringer.

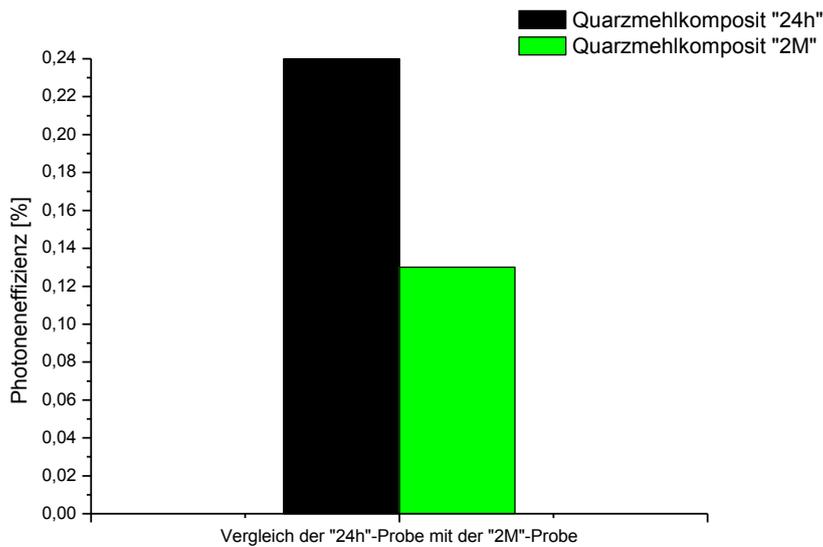


Abb. 89: Vergleich der „24h“- Probe mit der „2M“-Probe

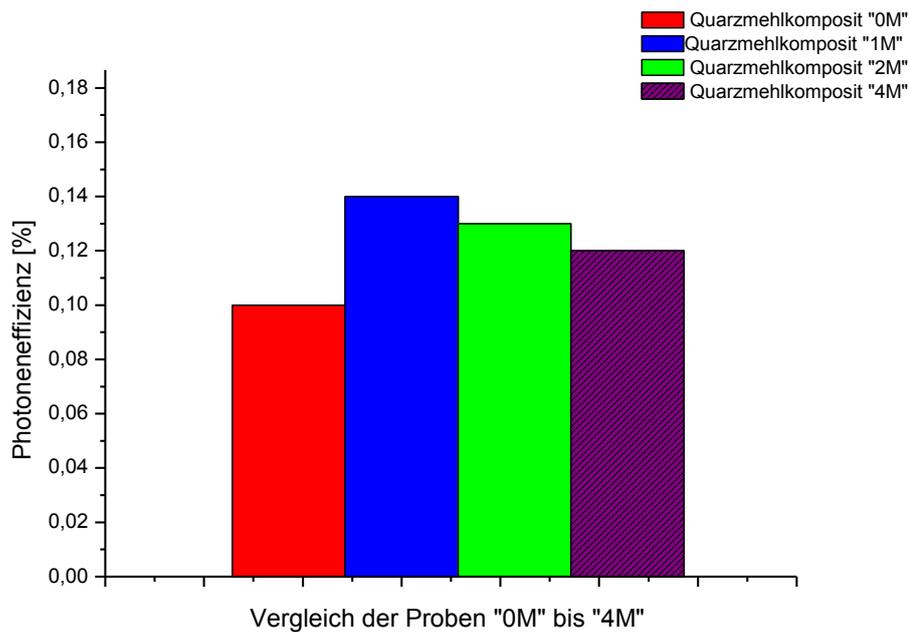


Abb. 90: Photoneneffizienzen der mit Schwefelsäure behandelten Kompositmaterialien „0M bis „4M“

### Zusammenfassung

Die Änderung der Schwefelsäurekonzentration während der Synthese hatte einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-Beschichtung. Eine Verdünnung der Konzentration führte neben der Bildung von Anatas auch zur Bildung der Rutil-Modifikation. Dies wurde röntgenographisch nachgewiesen. Bei gleichbleibender

Konzentration von 2 mol/L oder Erhöhung auf 3 mol/L war hingegen nur Anatas nachzuweisen. Eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration auf 3 mol/L führte zudem zu einer geringeren Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  auf der Oberfläche der Quarzmehlsubstrate. Die photokatalytische Effizienzen waren alle sehr ähnlich. Im Vergleich zu den ohne zusätzliche Schwefelsäure behandelten Proben waren die Photoneneffizienzen zwar etwas geringer, dagegen war die Ummantelung der Quarzmehlkörner deutlich homogener und vollständiger. Dies konnte vor allem bei der „2M“-Probe festgestellt werden. Auf Basis der hier gewonnen Erkenntnisse wurden die weiteren Versuche daher bei einer Schwefelsäurekonzentration von 2 mol/L durchgeführt. Es wurden zum Vergleich analoge Komposite ohne zusätzliche Zugabe von Schwefelsäure hergestellt und analysiert. Dementsprechend werden im Folgenden die beiden Herstellungsweisen mit den Hinweisen „mit“ bzw. „ohne“ Schwefelsäure/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekennzeichnet. Die Hydrolysedauer von 24 h und die Kalzinierungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  wurden weiter beibehalten.

#### 4.2.2.3 Einfluss der Titanylsulfat-Menge

Zuletzt wurde der Einfluss der Titanylsulfatmenge untersucht. Ähnlich wie bei den Versuchen mit organischem TPOT wurden Synthesen auf Basis unterschiedlicher Verhältnisse von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{TiO}_2$  hergestellt. In erster Linie sollte hierdurch festgestellt werden, ob eine Kontrolle des  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Verhältnisses möglich ist. Weiterhin sollte untersucht werden, welchen Einfluss die unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$ -Mengen auf die photokatalytische Aktivität haben. Die theoretischen Verhältnisse  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  entsprechen 90/10, 80/20, 70/30 und 60/40 und dienen ebenfalls als Probenamen.

#### RFA-Charakterisierung

Die Anteile an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  wurden wieder mittels RFA bestimmt und sind in Tabelle 19 für die Proben mit zusätzlicher Schwefelsäure und in Tabelle 20 für die Proben ohne zusätzliche Schwefelsäure dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die tatsächlichen Verhältnisse den theoretisch berechneten Verhältnissen sehr nahe kommen bzw. entsprechen. Die größten Ausbeuten konnten laut Tabelle 19 bei den Proben „90/10“ und „60/40“ erreicht werden. In Tabelle 20 entsprechen Probe „90/10“ und „70/30“ am ehesten den theoretischen Verhältnissen. Probe „60/40“ zeigt vergleichsweise etwas größere Diskrepanzen, gliedert sich in den Trend jedoch gut ein.

**Tabelle 19: SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte der mit Schwefelsäure behandelten Quarzmehlkomposite bei der Untersuchung des Einflusses der TiOSO<sub>4</sub>-Menge**

Quarzmehlkomposit mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 mol/L)	Temperaturbehandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
90/10	650	89,5	9,6	90/10
80/20	650	87,6	15,1	85/15
70/30	650	77,4	24,1	76/24
60/40	650	67,9	39,0	64/36

(Andere Oxide unterhalb <0,4 M.-%: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

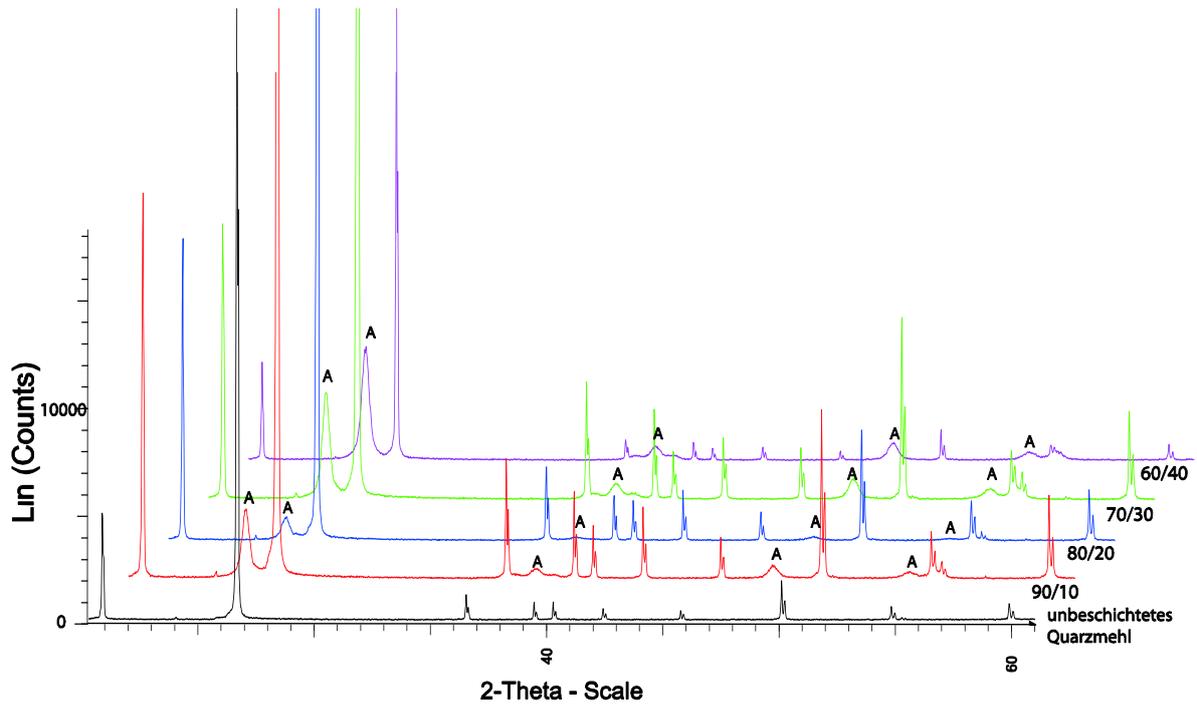
**Tabelle 20: SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte der ohne Schwefelsäure behandelten Quarzmehlkomposite bei der Untersuchung des Einflusses der TiOSO<sub>4</sub>-Menge**

Quarzmehl-komposit ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temperaturbehandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
90/10	650	91,9	9,5	91/9
80/20	650	91,4	8,8	91/9
70/30	650	73,7	31,8	70/30
60/40	650	67,3	35,3	66/34

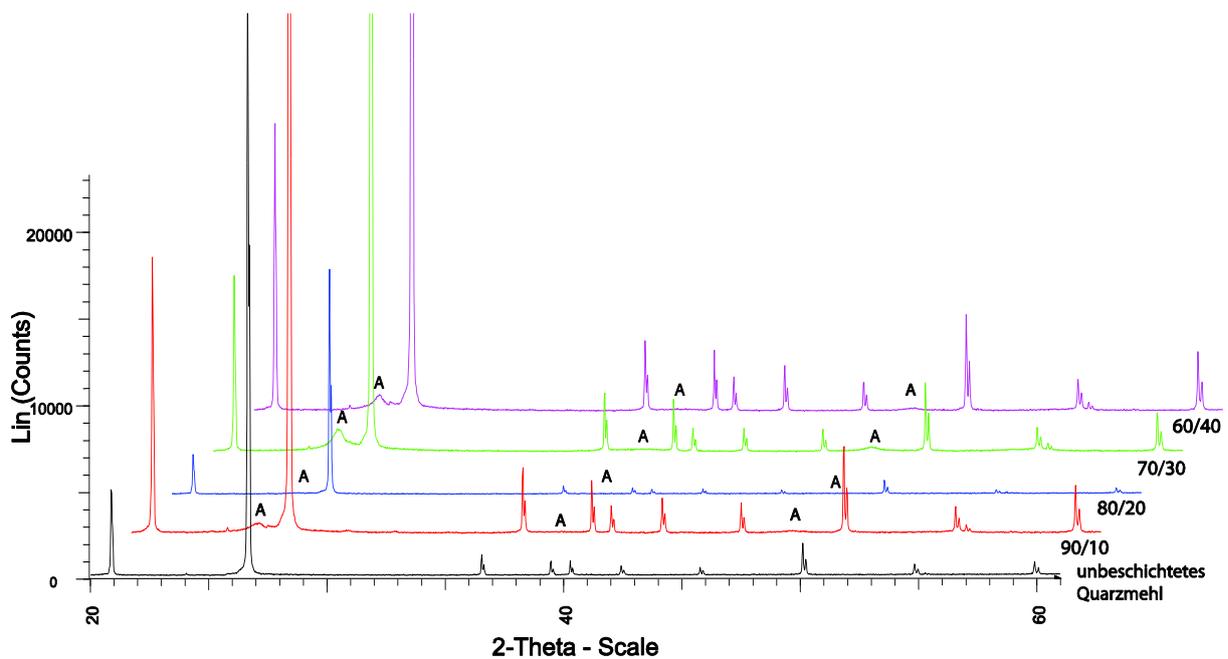
(Andere Oxide unterhalb der <0,4 M.-%: K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,77 M.-%)

### **Mineralogische Zusammensetzung**

Die in Abb. 91 und Abb. 92 dargestellten Röntgendiffraktogramme geben anhand der Intensität der Anatasreflexe erste Hinweise auf die Anteile an TiO<sub>2</sub> in den Proben. Wie bereits in den zuvor vorgestellten Ergebnissen festgestellt wurde, handelt es sich auch bei dem auf diesen Kompositen abgeschiedenen TiO<sub>2</sub> ausschließlich um die Anatasmodifikation. Die entsprechenden Peaks wurden mit dem Buchstaben A gekennzeichnet. Alle übrigen Reflexe gehören zum Quarz.



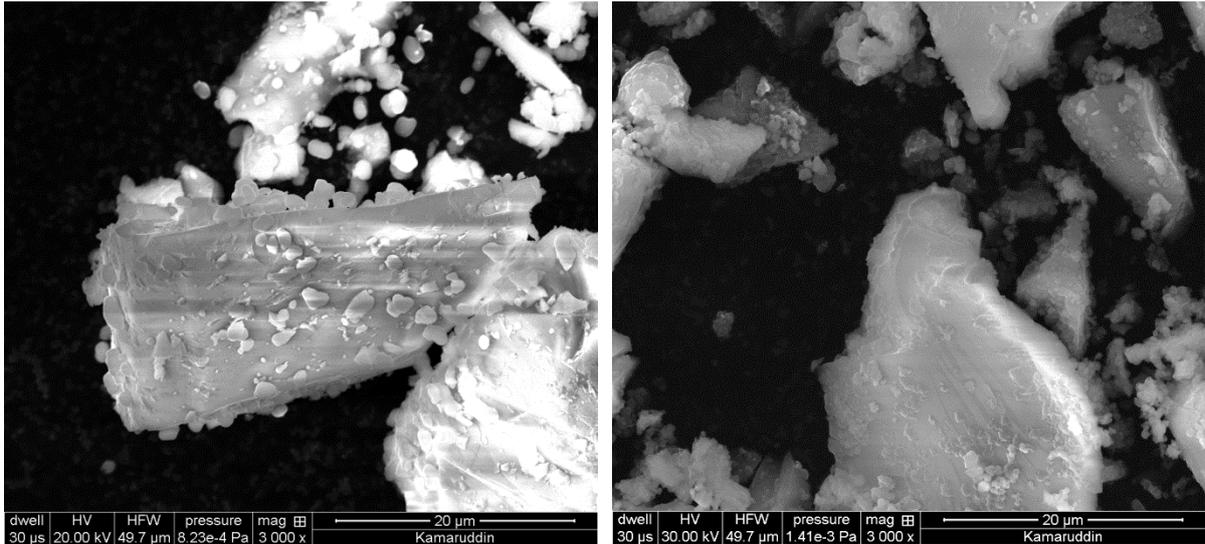
**Abb. 91:** Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Quarzmehl und der Quarzmehlkomposite mit zusätzlicher Schwefelsäure bei der Untersuchung des Einflusses der Titansulfatkonzentration auf die mineralogische Zusammensetzung. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um  $2^\circ$ - $2\theta$  verschoben. (A: Anatas)



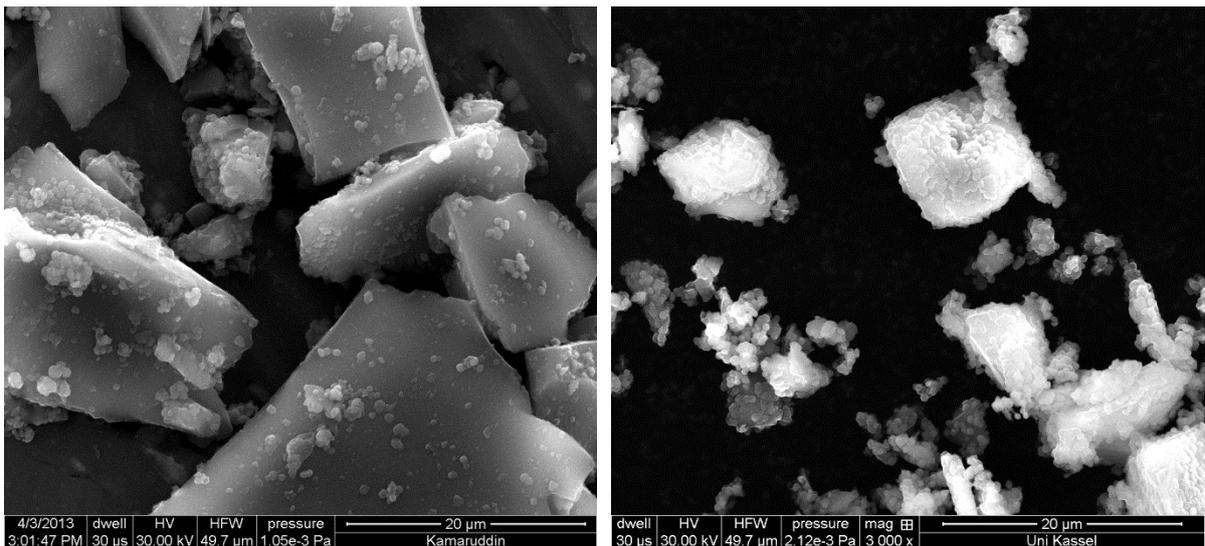
**Abb. 92:** Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Quarzmehl und der Quarzmehlkomposite ohne zusätzliche Schwefelsäure bei der Untersuchung des Einflusses der Titansulfatkonzentration auf die mineralogische Zusammensetzung. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um  $2^\circ$ - $2\theta$  verschoben. (A: Anatas)

**REM-Charakterisierung**

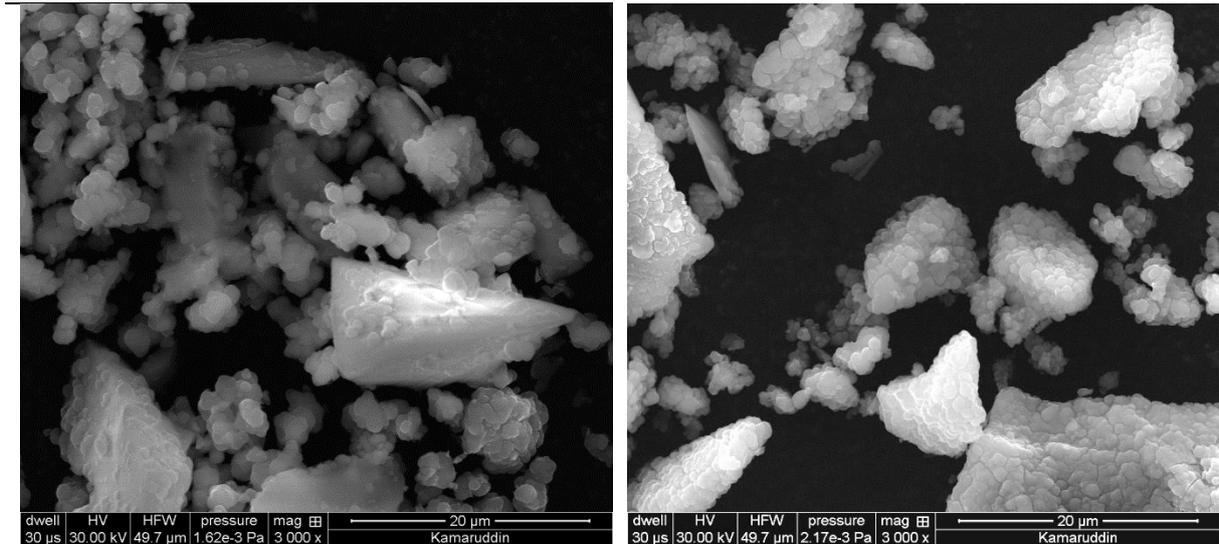
Die Abb. 93 bis Abb. 96 zeigen nacheinander die Proben, die mit aufsteigender Menge an Titanylsulfat hergestellt wurden. Alle Proben waren bei 650° C kalziniert. Die Komposite die mit und ohne Schwefelsäure behandelt wurden, werden dabei zum Vergleich einander gegenübergestellt. Hierbei wird der Effekt der Schwefelsäure deutlich. Während die steigende Konzentration an Titanylsulfat in beiden Fällen zu einer stärkeren Beschichtung führt, sorgt die Schwefelsäure für eine viel homogenere und bessere Ummantelung. Ohne Schwefelsäure neigt das TiO<sub>2</sub> nach den REM-Aufnahmen eher dazu größere Agglomerate zu bilden. Dies führt bei niedrigeren Titanylsulfatkonzentrationen dazu, dass die Quarzmehloberfläche weniger homogen beschichtet wird, als bei den mit Schwefelsäure behandelten Kompositen. Viel mehr adsorbieren die Agglomerate stellenweise auf der Oberfläche, anstatt einer gleichmäßigen Verteilung des TiO<sub>2</sub>. Die Schwefelsäure scheint daher eine homogene Verteilung des TiO<sub>2</sub> auf der kompletten Oberfläche zu begünstigen. Bereits ab Probe „80/20“ waren nahezu alle Quarzmehlpartikel vollständig mit TiO<sub>2</sub> beschichtet. Bei den ohne Schwefelsäure behandelten Proben konnten noch bis zur Probe „60/40“ mehrere unbeschichtete Stellen beobachtet werden. Zusätzlich adsorbierten einzelne größere Agglomerate auf der Oberfläche. Eine nähere Betrachtung der Oberflächenstrukturen der TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen der jeweiligen „60/40“-Proben (Abb. 97) zeigt dies beispielhaft. Die Aufnahmen verdeutlichen die glattere Oberfläche der mit Schwefelsäure behandelten Probe. Die andere weist dagegen noch eine deutliche Unterstruktur aus agglomerierten oder aggregierten Partikeln auf. Der Grund hierfür liegt wie bereits zuvor erwähnt vermutlich darin, dass die größere Säurestärke die positive Oberflächenladung der TiO<sub>2</sub>-Partikel verstärkt. Dadurch kommt es zu einer stärkeren elektrostatischen Abstoßung der Partikel was die Entstehung von größeren Agglomeraten verringert.



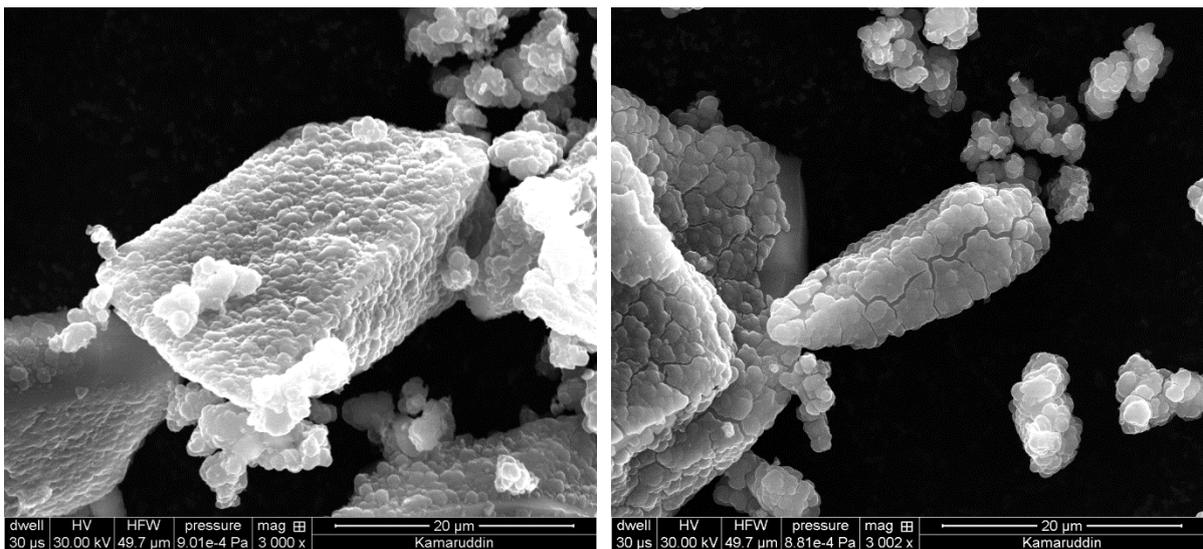
**Abb. 93:** REM-Aufnahmen der Proben „90/10“. Links die Probe hergestellt ohne zusätzliche Schwefelsäure. Rechts die Probe hergestellt mit zusätzlicher Schwefelsäure



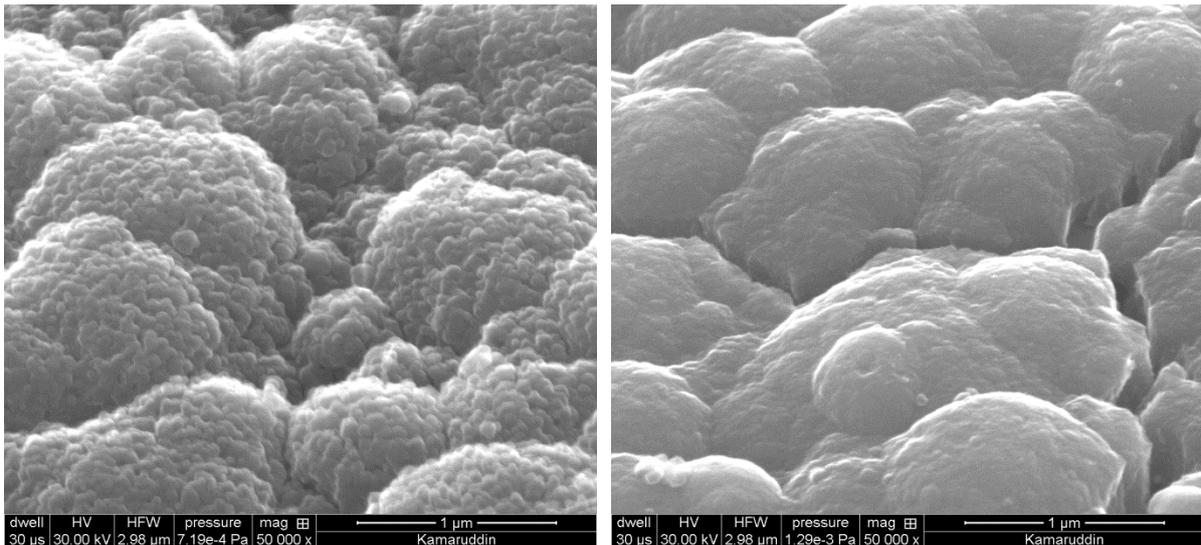
**Abb. 94:** REM-Aufnahmen der Proben „80/20“. Links die Probe hergestellt ohne zusätzliche Schwefelsäure. Rechts die Probe hergestellt mit zusätzlicher Schwefelsäure



**Abb. 95: REM-Aufnahmen der Proben „70/30“. Links die Probe hergestellt ohne zusätzliche Schwefelsäure. Rechts die Probe hergestellt mit zusätzlicher Schwefelsäure**



**Abb. 96: REM-Aufnahmen der Proben „60/40“. Links die Probe hergestellt ohne zusätzliche Schwefelsäure. Rechts die Probe hergestellt mit zusätzlicher Schwefelsäure**



**Abb. 97:** Nahaufnahme der Beschichtung der Proben „60/40“. Links die Probe hergestellt ohne zusätzliche Schwefelsäure. Rechts die Probe hergestellt mit zusätzlicher Schwefelsäure

### Spezifische Oberfläche nach BET

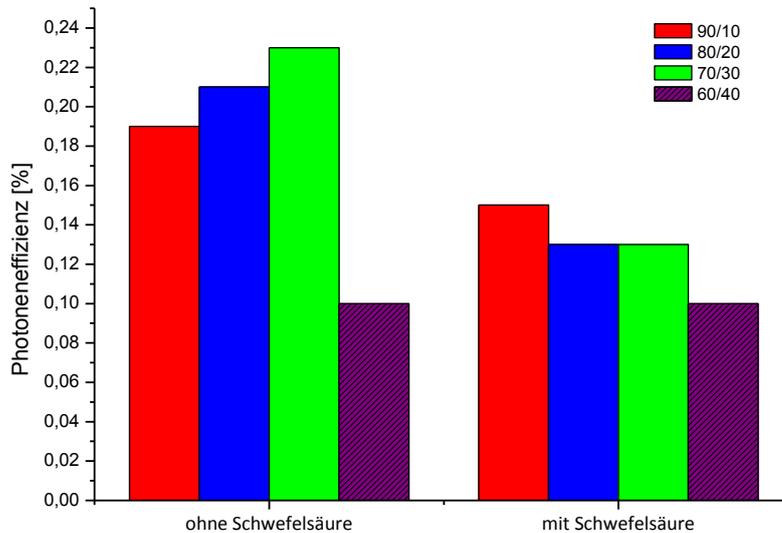
In Tabelle 21 sind die Werte für die spezifischen Oberflächen der mit und ohne zusätzliche Schwefelsäure behandelten Proben zu finden. In beiden Fällen steigen die Werte mit steigendem Anteil an TiO<sub>2</sub> an. Dies liegt an der zunehmenden Strukturierung der Quarzmehloberfläche. Im direkten Vergleich liegen die spezifischen Oberflächen der Proben relativ eng beieinander. Lediglich bei der Probe „60/40“ gibt es etwas größere Unterschiede. Der größere Wert bei der mit Schwefelsäure behandelten Probe liegt vermutlich an der feineren Unterstruktur der Beschichtung durch kleinere Primärpartikel wie gemäß Abb. 97 nachgewiesen werden konnte.

**Tabelle 21:** Einfluss der TiOSO<sub>4</sub>-Menge auf die spezifische Oberflächen der Quarzmehlkomposite

Proben bei 650°C kalziniert	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]			
	90/10	80/20	70/30	60/40
Quarzmehlkomposit mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8	6,7	8,7	14,6
Quarzmehlkomposit ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,1	4,3	9,9	5,4

### Nachweis der photokatalytischen Aktivität

Die Photoneneffizienzen der mit zusätzlicher Schwefelsäure durchgeführten Synthesen liegen bis auf Probe „60/40“ etwas niedriger als für die anlogene Probe ohne Zugabe zusätzlicher Schwefelsäure (siehe Abb. 98). Grund hierfür könnten eventuell Sulfate sein, die die Oberfläche des TiO<sub>2</sub> belegen und so die photokatalytische Oxidation herabsetzen.



**Abb. 98: Photoneneffizienzen des NO-Abbaus für Komposite die mit und ohne zusätzliche Schwefelsäure während der Synthese (2 mol/L) behandelt wurden**

### Zusammenfassung

Der Trend für den Anstieg der Titanylsulfatmenge ergab allgemein einen Anstieg der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration in der Probe. Dies galt sowohl für die Proben die mit, als auch ohne zusätzliche Schwefelsäure während der Synthese behandelt wurden. Ebenfalls konnte in beiden Fällen eine dickere und die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche vollständiger bedeckende Beschichtung festgestellt werden. Im Falle der mit Schwefelsäure behandelten Proben, war die Ummantelung deutlich homogener und bedeckender. In den Proben ohne zusätzliche Schwefelsäure wurden teilweise größere Agglomerate gebildet, die an der Oberfläche der Quarzmehlkörner adsorbierten. Dagegen waren die Photoneneffizienzen der Proben „90/10“ bis „70/30“ ohne zusätzliche Schwefelsäure etwas größer, als bei den analogen Proben mit zusätzlicher Schwefelsäure. Eine Verbesserung der Photoneneffizienzen durch einen steigenden Gehalt an  $\text{TiO}_2$  wurde nicht festgestellt. Die Photoneneffizienzen sanken in beiden Fällen sogar für den höchsten  $\text{TiO}_2$ -Gehalt wieder. Auch die höhere BET-Oberfläche der Probe „60/40“ mit zusätzlicher Schwefelsäure führte keine Verbesserung der Photoneneffizienz mit sich. Grund ist das die innere Oberfläche die ebenfalls mitgemessen wird für photokatalytische Reaktionen nicht verfügbar ist. Für die Anwendung reicht daher durchaus eine geringere Menge an  $\text{TiO}_2$  auf der Oberfläche aus, die gleichmäßig verteilt ist.

### 4.2.3 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite mit Silikastaub-Kernen

Die Versuche der Quarzmehlbeschichtung ergaben die besten Ergebnisse für eine Hydrolysedauer von 24 h und einer anschließenden Kalzinierungstemperatur von 650°C. Zudem konnte durch die Zugabe von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 2 mol/L eine vollständige Ummantelung der Partikel erreicht werden. Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Beschichtungen auf Silikastaub und Sand auf Basis dieser Parameter weitergeführt. Die Beschichtung ohne den Zusatz von Schwefelsäure war in diesem Fall nicht möglich, da der Silikastaub sich wegen des Mangels an Flüssigkeit nicht verarbeiten ließ. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf den Einfluss der Titanylsulfatmenge bei den vorgegebenen Parametern auf die Beschichtung von Silikastaub. Es wurden die gleichen Verhältnisse herangezogen, wie in der Versuchsserie mit Quarzmehl. Die theoretischen Verhältnisse SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (90/10, 80/20, 70/30 und 60/40) entsprechen auch hier wieder den Probenamen.

#### RFA-Charakterisierung

Die chemische Analyse mittels RFA ergab, dass die theoretisch berechneten und tatsächlich gefundenen Verhältnisse sehr gut übereinstimmen und nur eine geringe Abweichung zeigen. Dies zeigt, dass nahezu die komplette Menge an TiOSO<sub>4</sub> zu TiO<sub>2</sub> umgesetzt wurde und sich auf dem Silikastaub abgeschieden hatte.

**Tabelle 22: SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte Silikastaubkomposite bei der Untersuchung des Einflusses der TiOSO<sub>4</sub>-Menge**

Silikastaubkomposite	Temperatur- behandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
90/10	650°C	91,5	6,7	93/7
80/20	650°C	81,9	18,8	81/19
70/30	650°C	73,6	30,7	71/29
60/40	650°C	64,6	40,3	62/38

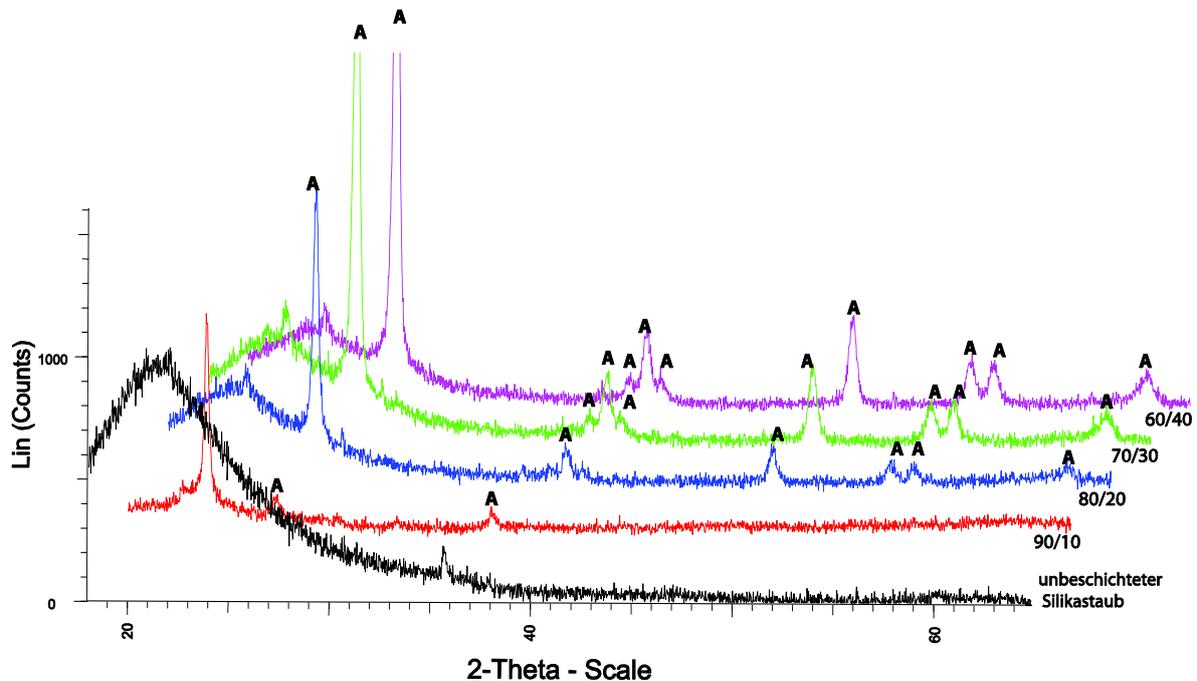
(Andere Oxide <0,4 M.-%:

K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,77 M.-%)

#### Mineralogische Zusammensetzung

Die Röntgendiffraktogramme von Silikastaub welches in unterschiedlichen Verhältnissen mit Titandioxid aus Titanylsulfat beschichtet wurde, sind in Abb. 99 zu sehen. Silikastaub selbst ist röntgenamorph und zeigt außer dem typischen breit gezogenen Reflex für SiO<sub>2</sub> bei 2 $\theta$ ≈20° keine charakteristischen Peaks. Der Reflex bei einem 2 $\theta$ -Wert von etwa 21°,

der besonders deutlich im Diffraktogramm der „90/10“-Probe zu erkennen ist, scheint durch eine Verunreinigung durch Quarz in der Charge des verwendeten Silikastaubs entstanden zu sein. In allen Kompositen konnte weiterhin hoch kristallines Anatas identifiziert werden. Für die Proben „70/30“ und „60/40“ sind sogar die (103)- und (112)-Reflexe bei  $2\theta = 37^\circ$  bzw.  $39^\circ$  gut zu erkennen.

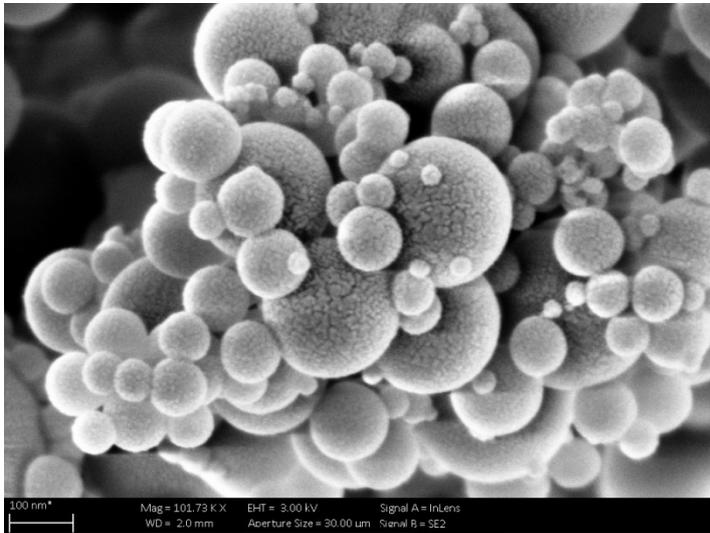


**Abb. 99:** Röntgendiffraktogramme der Silikastaub-Komposite „90/10“ bis „60/40“ und von unbeschichtetem Silikastaub. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um  $2^\circ$ -2Theta verschoben. (Anatas: A)

### REM-Charakterisierung

Abb. 100 zeigt eine REM-Aufnahme von unbeschichtetem Silikastaub. Darin sind polydisperse Kugeln zwischen 50 und mehreren hundert Nanometern zu sehen, die jedoch stark miteinander agglomeriert sind. Die Strukturierung auf den SiO<sub>2</sub>-Kugeln ist auf die Besputterung mit Gold zurückzuführen. Die REM-Aufnahmen in Abb. 102 zeigen die Komposit-Probe „90/10“ in unterschiedlichen Vergrößerungen (A-D). Abb. 102 zeigt weiterhin die Verteilung von Titan und Silizium. In A und B der Abb. 101 sind wieder die Agglomerate der Silikastaubpartikel zu sehen, dessen Größe teilweise sogar mehrere hundert Mikrometer beträgt. Die Abbildungen C und D zeigen Vergrößerungen eines Agglomerats. Hierbei wird die Beschichtung bereits erkennbar. Teilweise sind auch größere TiO<sub>2</sub>-Aggregate oder -Agglomerate an das Silikastaubagglomerat adsorbiert oder gewachsen. In Abbildung C ist dies deutlich an den hellen Kügelchen zu erkennen. Die EDS-Aufnahmen in Abb. 102 bestätigen dies. Zum einen ist zu erkennen, dass die Oberfläche des Silikas vollständig mit TiO<sub>2</sub> belegt ist. Zum anderen wird deutlich, dass es sich bei den

größeren Kügelchen um reines  $\text{TiO}_2$  handelt. Abb. 103 bis Abb. 106 zeigen REM-Aufnahmen der verschiedenen Proben „90/10“ bis „60/40“.



**Abb. 100: REM-Aufnahme von unbeschichtetem Silikastaub mit Gold-Besputterung**

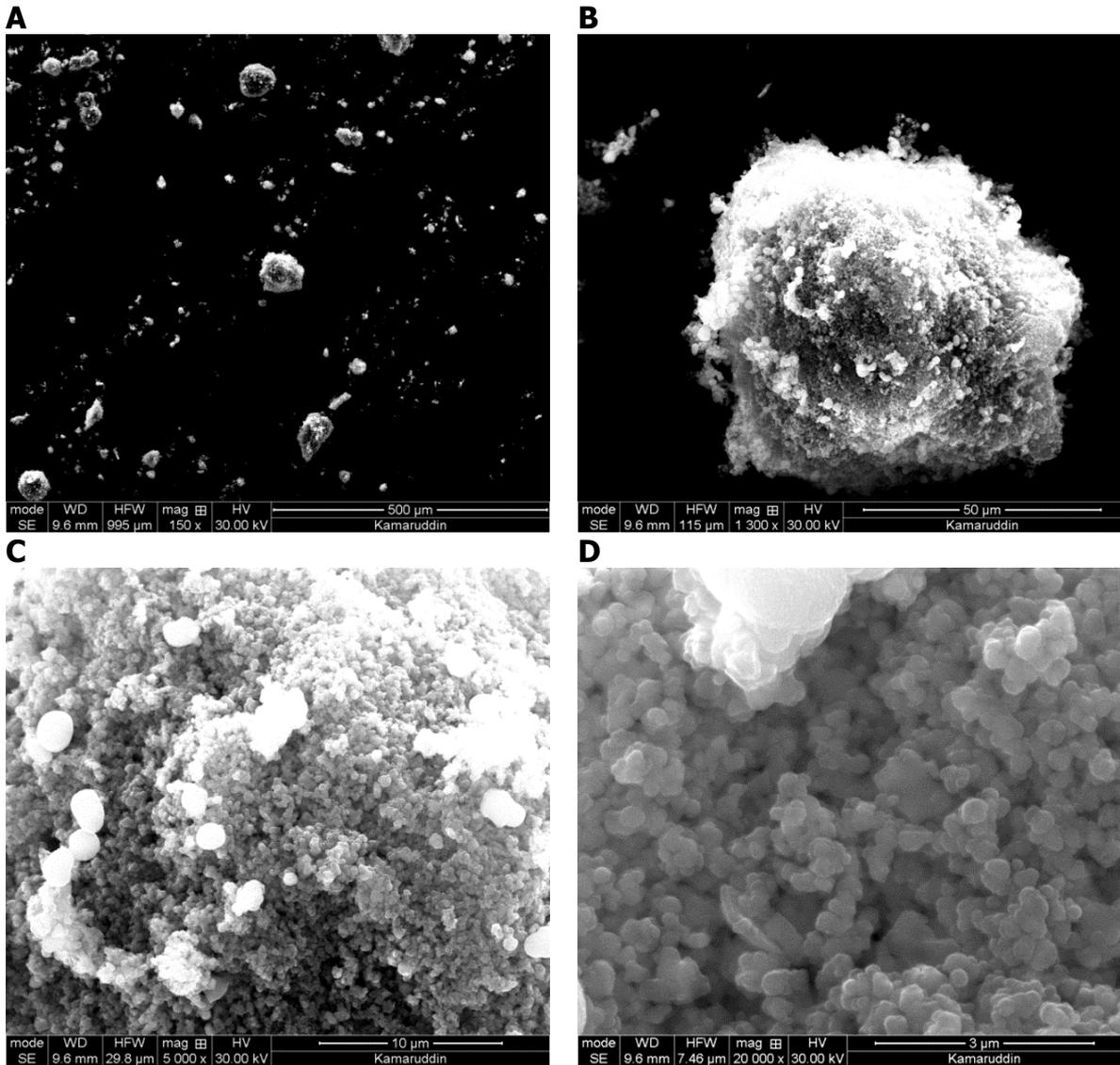


Abb. 101: REM-Aufnahmen der Probe „90/10“ mit Kohlenstoff-Bedampfung

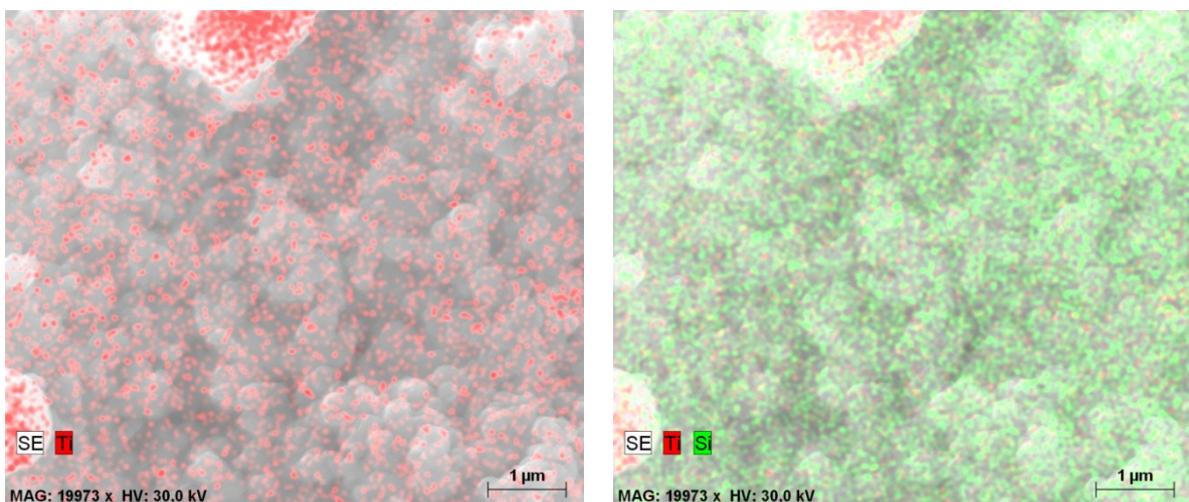
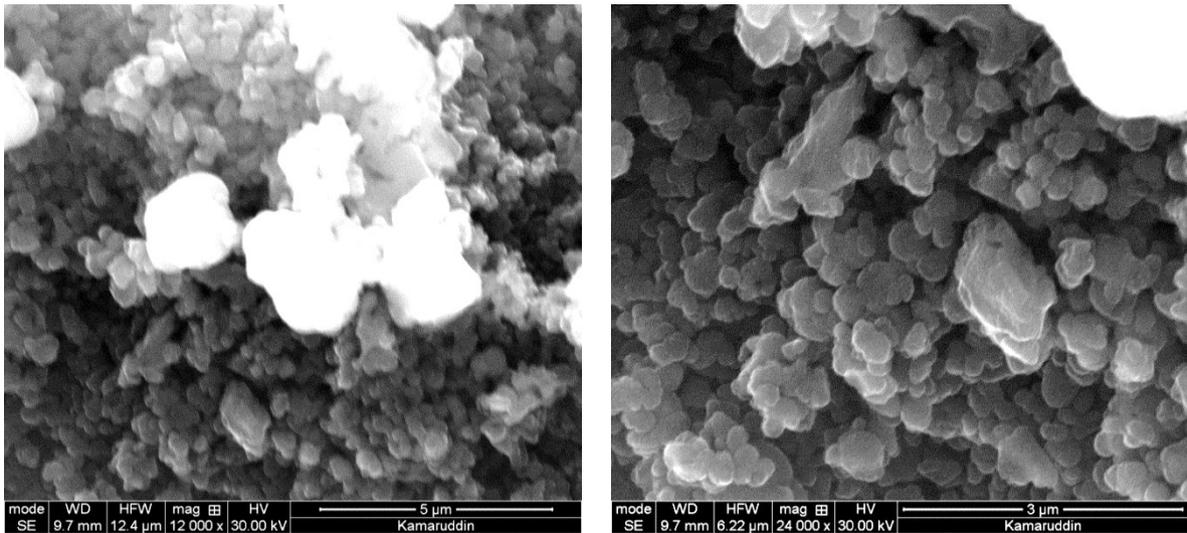
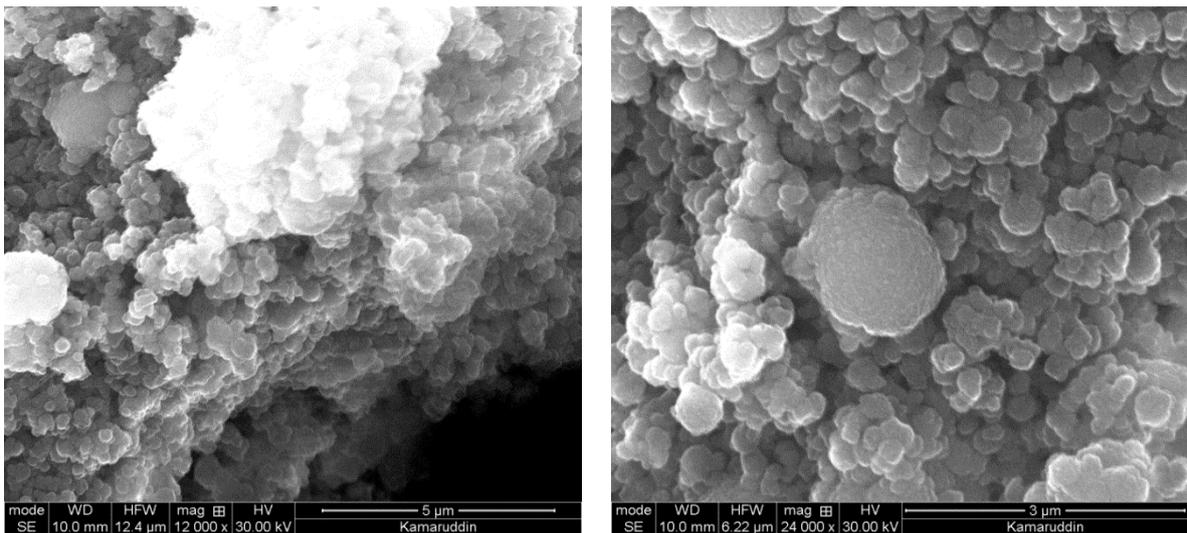


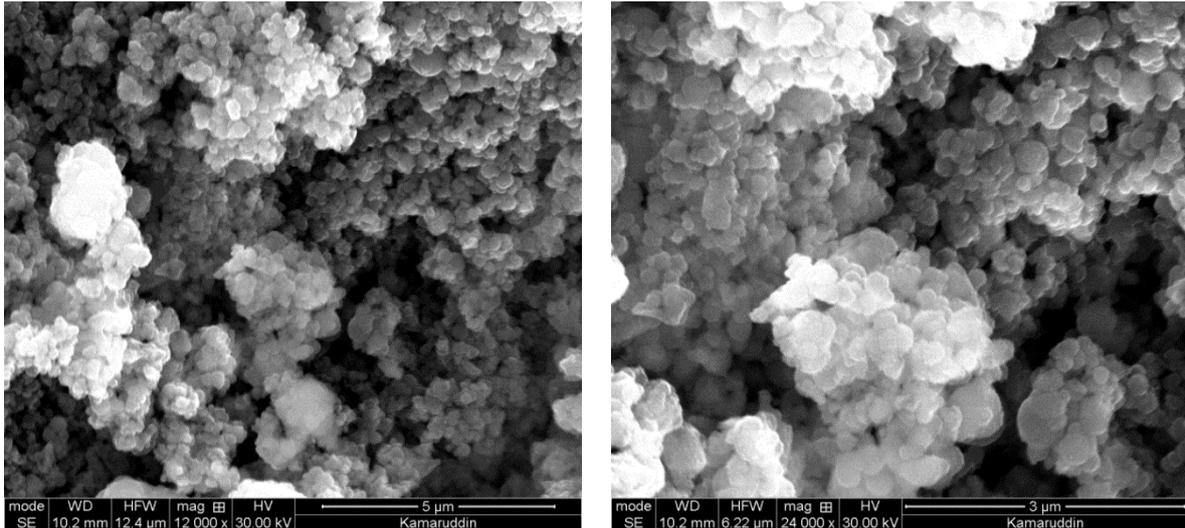
Abb. 102: EDS-Mapping Aufnahmen der Probe „90/10“ mit Kohlenstoff-Bedampfung



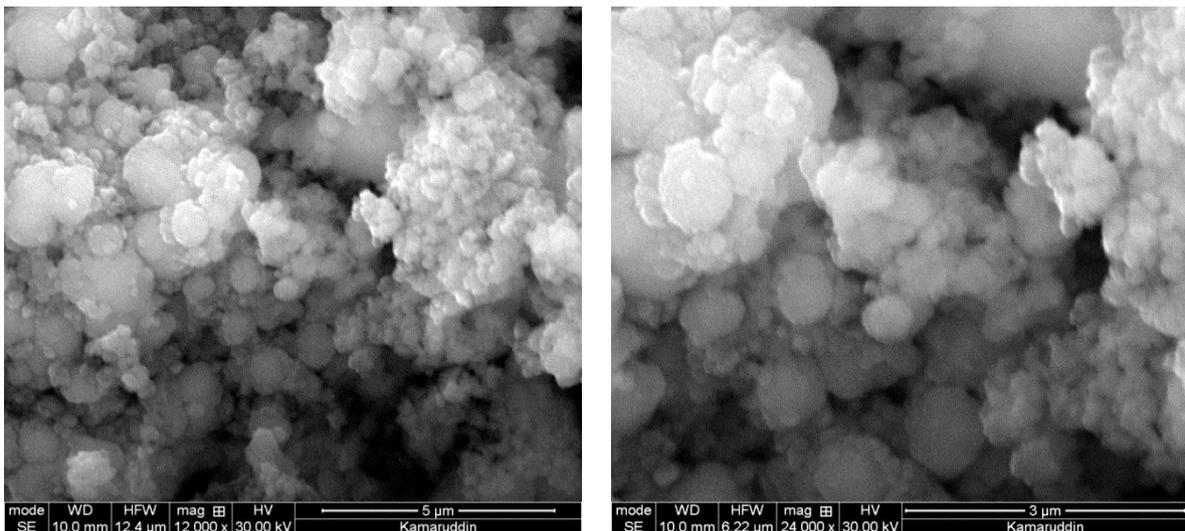
**Abb. 103: REM-Aufnahmen der Probe „90/10“ von  $\text{TiO}_2$ -beschichtetem Silikastaub in unterschiedlicher Vergrößerung**



**Abb. 104: REM-Aufnahmen der Probe „80/20“ von  $\text{TiO}_2$ -beschichtetem Silikastaub in unterschiedlicher Vergrößerung**



**Abb. 105: REM-Aufnahmen der Probe „70/30“ von TiO<sub>2</sub>-beschichtetem Silikastaub in unterschiedlicher Vergrößerung**



**Abb. 106: REM-Aufnahmen der Probe „60/40“ von TiO<sub>2</sub>-beschichtetem Silikastaub in unterschiedlicher Vergrößerung**

### Spezifische Oberfläche nach BET

Abb. 107 gibt die spezifischen Oberflächen der Proben wieder. Mit zunehmender Menge an zugegebenem Titansulfat steigt die spezifische Oberfläche in der Reihenfolge „90/10“ bis „60/40“. Jedoch ist die Oberfläche von Probe „90/10“ trotz der Beschichtung kleiner als die von unbeschichtetem Silikastaub. Zum einen kann dies daran liegen, dass die beschichteten Proben nach der Herstellung bei 650°C kalziniert wurden, dadurch verringert sich die Oberfläche allgemein. Zum anderen kann es sein, dass in der Probenmenge, die beschichtet wurde, größere Agglomerate und/oder eine größere Anzahl an Agglomeraten vorlag. Durch das Zentrifugieren beim Herstellungsprozess kann es ebenfalls dazu kommen, dass feinere Bestandteile entfernt werden. Es wäre ebenso

möglich, dass gerade durch die Beschichtung Agglomerate miteinander verklebt wurden, wodurch größere Einheiten entstanden sind. Auch dies würde zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche führen.

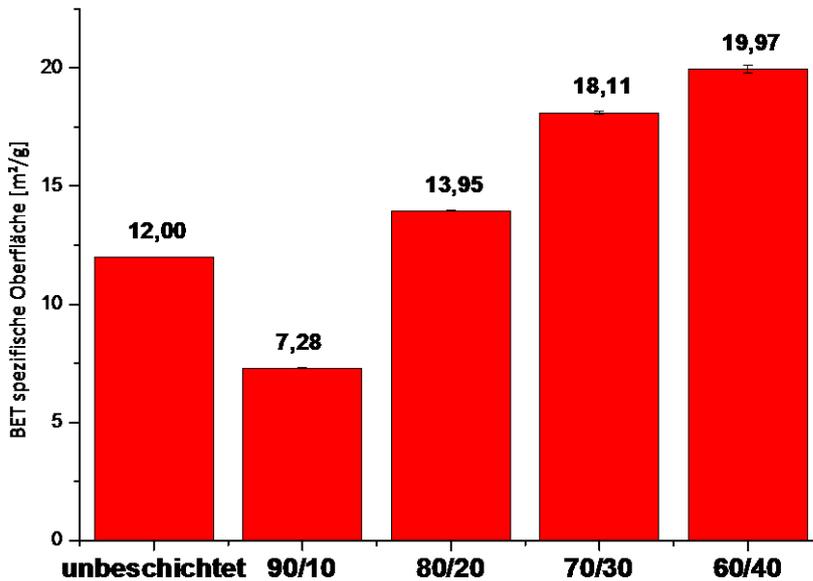


Abb. 107: Spezifische Oberflächen nach BET für unbeschichteten Silikastaub sowie die Silikastaubkomposite „90/10“ bis „60/40“

#### Nachweis der photokatalytischen Aktivität

Der photokatalytische Nachweis, der durch den Abbau von NO-Gas erfolgte, spiegelt sich in den Photoneneffizienzen die in Abb. 108 stehen, wider. Die Werte sind bis auf Probe „90/10“ höher als die der analogen Quarzmehlkomposite, die ebenfalls mit zusätzlicher Schwefelsäure während der Synthese behandelt wurden. Dies kann auf die höhere spezifische Oberfläche aufgrund der feineren Silikastaubprimärpartikel zurückgeführt werden. Eine Steigerung der Photoneneffizienz durch einen steigenden TiO<sub>2</sub>-Anteil kann nicht beobachtet werden. Nur das TiO<sub>2</sub> ganz auf der Oberfläche kann photokatalytische Reaktionen eingehen. Eine dickere Beschichtung führt daher nicht zu einer Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.

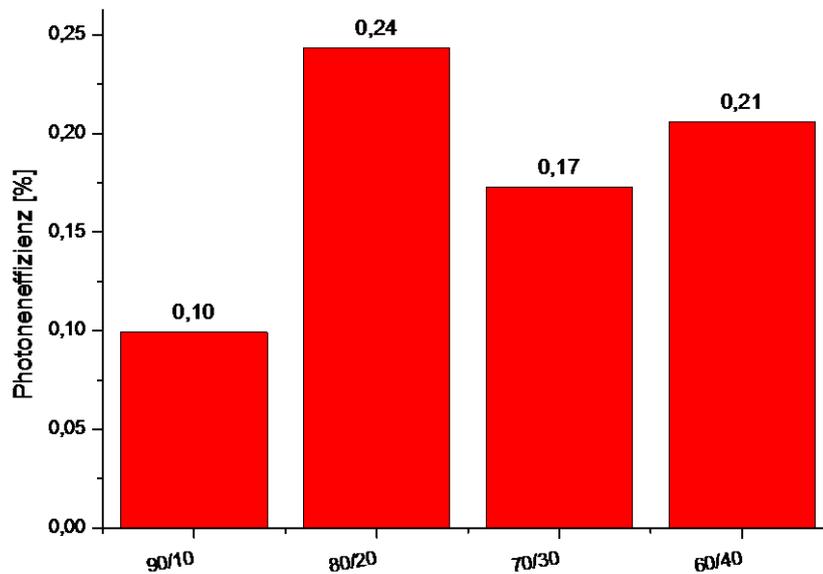


Abb. 108: Photoneneffizienzen der Silikastaubkomposite „90/10“ bis „60/40“

### Zusammenfassung

Im Vergleich zu den Quarzmehlkörnern lagen die Silikastaubpartikel bereits stark agglomeriert vor. Dennoch war eine erfolgreiche Beschichtung mit Anatas möglich. Anders als bei den analogen Versuchen mit TPOT konnten kein Maximum einer aufladbaren Menge gefunden werden. Alle untersuchten Verhältnisse waren nahezu ideal zu steuern. Die höchste Photoneneffizienz wurde bei der Probe „80/20“ mit 0,24% erreicht.

### 4.2.4 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite mit Quarzsand-Kernen

Nach dem gleichen Prinzip wie Silikastaub wurden Sandkörner, als SiO<sub>2</sub>-Material mit dem größten Durchmesser mit TiO<sub>2</sub> aus TiOSO<sub>4</sub> beschichtet. Es wurden analog zu den vorangegangenen Versuchen die Verhältnisse 90/10 bis 60/40 hergestellt und die Proben wieder entsprechend benannt. Zusätzlich wurde auch in diesem Fall die Versuchsserie ohne den Zusatz von Schwefelsäure durchgeführt, dies war jedoch nur für die Proben „80/20“ bis „60/40“ möglich.

### RFA-Charakterisierung

Die chemische Zusammensetzung von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> die mittels RFA bestimmt wurden, sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 dargestellt. Bei allen Proben ist nur ein sehr geringer Anteil an TiO<sub>2</sub> aufkondensiert worden. Aufgrund der relativ geringen spezifischen Oberfläche der Sandkerne, konnte im Vergleich zu Quarzmehl oder Silikastaub nur ein sehr geringer Anteil an TiO<sub>2</sub> auf die Oberfläche adsorbiert werden. In den Proben die mit zusätzlicher Schwefelsäure behandelt wurden belief sich der TiO<sub>2</sub>-Anteil auf 1 bis 4%. In der Serie ohne zusätzliche Schwefelsäure wurden bei allen Proben die gleichen Mengen an

TiO<sub>2</sub> gefunden. Zudem war die Steuerung des SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Verhältnisses nicht wie beim Quarzmehl oder Silikastaub möglich. In keinem Fall wurden die theoretisch berechneten Verhältnisse auch nur annähernd erreicht. Dies zeigt, dass ein Großteils des umgesetzten TiO<sub>2</sub> nicht auf der Oberfläche adsorbiert ist und beim Zentrifugieren entfernt wurde.

**Tabelle 23: SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte der mit Schwefelsäure behandelten Sandkomposite bei der Untersuchung des Einflusses der TiOSO<sub>4</sub>-Menge**

Sandkomposite mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temperaturbehandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
90/10	650	93,9	1,6	98/2
80/20	650	90,9	1,0	99/1
70/30	650	96,8	3,6	96/4
60/40	650	96,5	3,9	96/4

(Andere Elemente <0,4 M.-%:  
K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,77 M.-%)

**Tabelle 24: SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte der ohne Schwefelsäure behandelten Sandkomposite bei der Untersuchung des Einflusses der TiOSO<sub>4</sub>-Menge**

Sandkomposite ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temperaturbehandlung [°C]	SiO <sub>2</sub> [M.-%]	TiO <sub>2</sub> [M.-%]	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
80/20	650°C	89,4	2,1	98/2
70/30	650°C	89,2	1,6	98/2
60/40	650°C	89,9	1,9	98/2

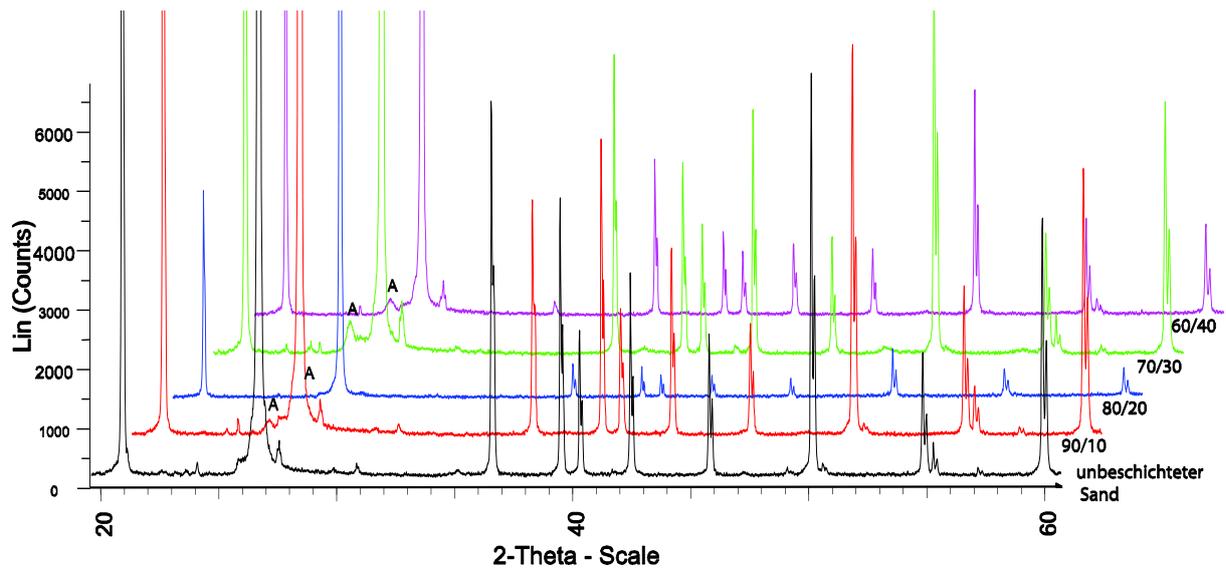
(Andere Oxide <0,4%:  
K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,77 M.-%)

### **Mineralogische Zusammensetzung**

In Abb. 109 und Abb. 110 sind die Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Sand und die der Sandkomposite dargestellt, die mit bzw. ohne den Zusatz von Schwefelsäure hergestellt wurden. Alle beschichteten Sandkomposite enthielten Anatas als einzige kristalline TiO<sub>2</sub>-Phase.

Für eine bessere Übersicht wurde nur der (101)-Reflex von Anatas jeweils gekennzeichnet. In Abb. 110 scheint lediglich der (101)-Peak der Probe „80/20“ geringfügig intensitätsstärker zu sein, als für die Proben „70/30“ und „60/40“. In Abb. 111 ist beispielhaft ein vergrößerter Ausschnitt des Bereiches 2θ= 25° bis 28° aus Abb. 110 dargestellt, der die Röntgendiffraktogramme der Probe „80/20“ und von unbeschichtetem Sand im Vergleich zeigt. Daraus wird das Vorhandensein von Anatas deutlich. Die Ergebnisse bestätigen die durch die RFA-Analyse gefundenen Befunde. Der TiO<sub>2</sub>-Gehalt

steigt für die mit zusätzlicher Schwefelsäure hergestellten Proben in der gleichen Reihenfolge wie bei der RFA-Analyse erhalten wurde: „80/20“ < „90/10“ < „70/30“ < „60/40“. Auch bei den Proben die ohne Zusatz von Schwefelsäure hergestellt wurden, bestätigen sich die Ergebnisse. Alle Proben enthielten einen geringen und ungefähr gleichen Gehalt an  $\text{TiO}_2$ .



**Abb. 109:** Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Sand und der Sandkomposite „90/10“ bis „60/40“, die mit zusätzlicher Schwefelsäure hergestellt wurden. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um  $2^\circ$ -2Theta verschoben. (A: Anatase)

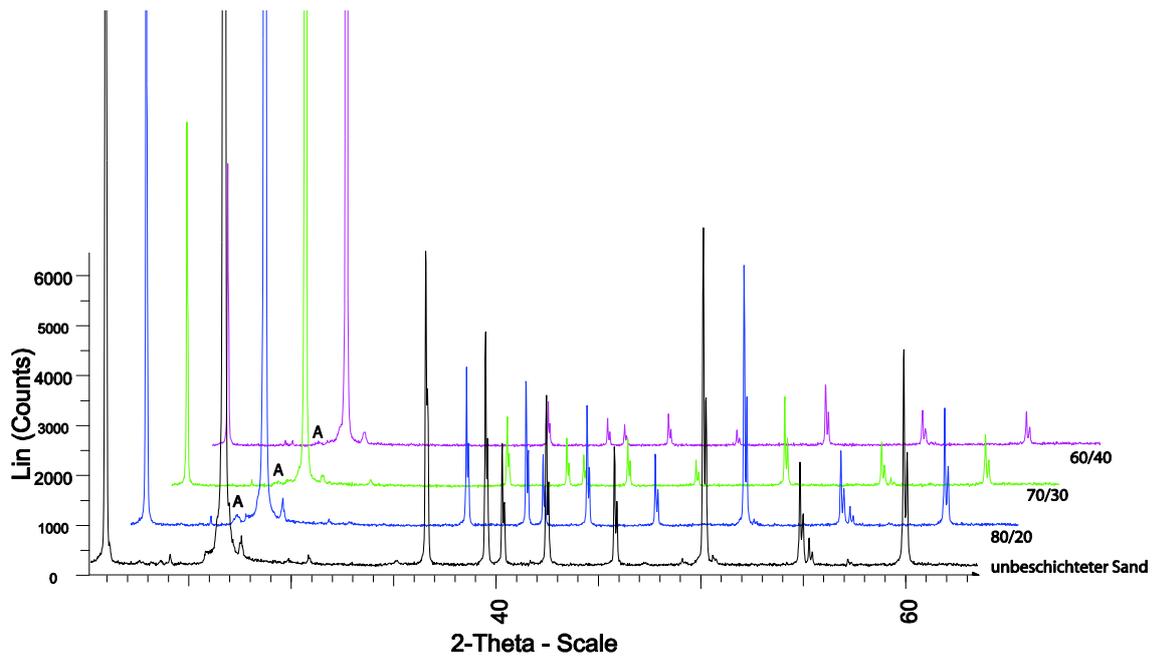


Abb. 110: Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Sand und der Sandkomposite „80/20“ bis „60/40“, die ohne zusätzliche Schwefelsäure hergestellt wurden. Die Diffraktogramme der Komposite sind für eine bessere Übersicht jeweils um  $2^\circ$ -2Theta verschoben. (A: Anatase)

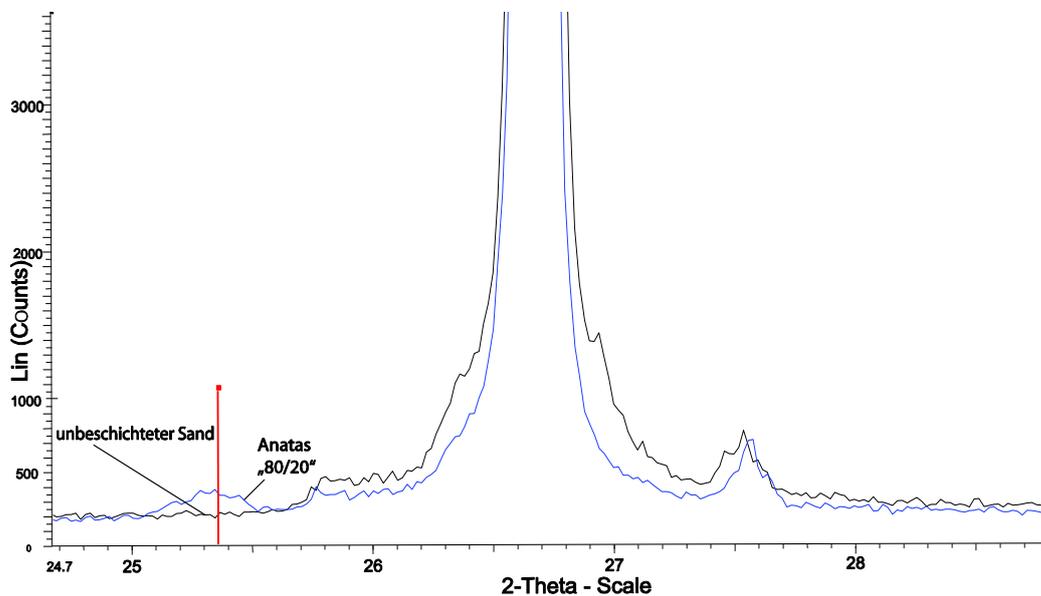


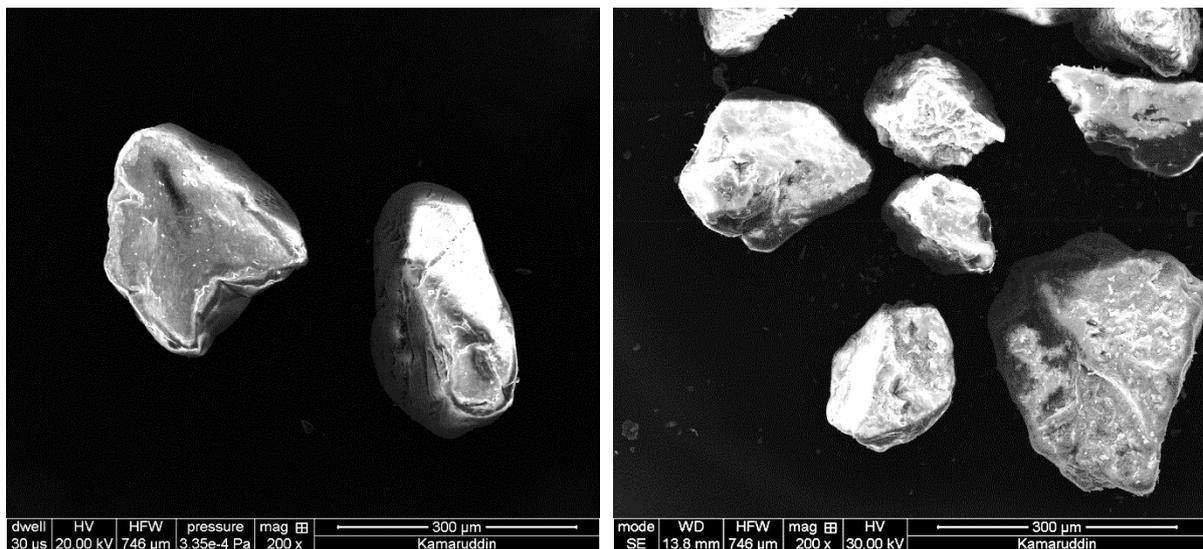
Abb. 111: Vergrößerter Ausschnitt des Bereichs  $2\Theta = 25^\circ$  bis  $28^\circ$  der Röntgendiffraktogramme von unbeschichtetem Sand und der Probe „80/20“ aus Abb. 110 im Vergleich

### REM Charakterisierung

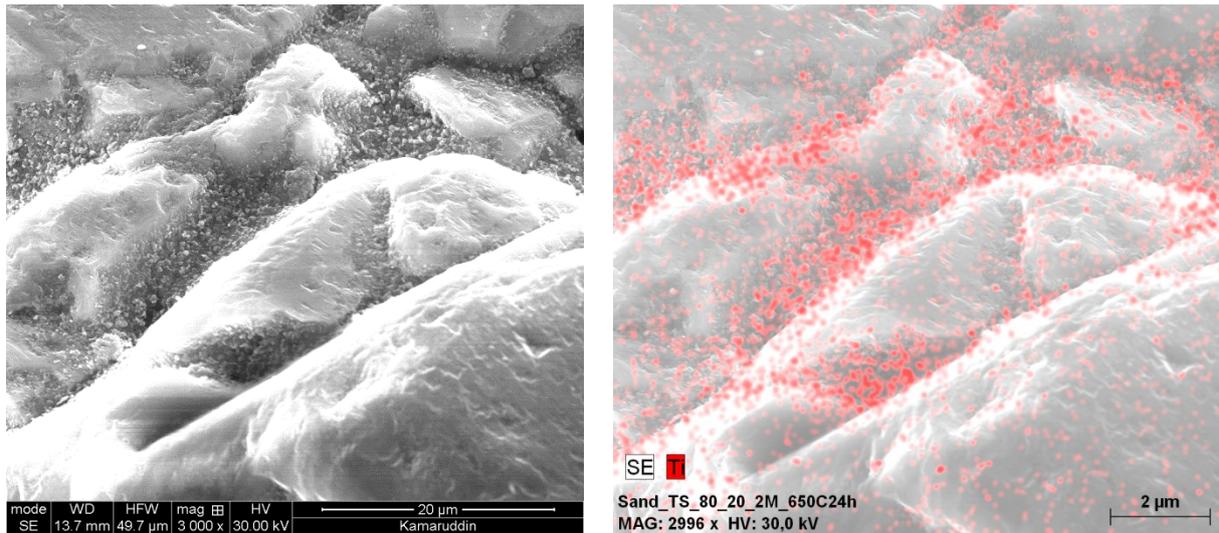
Abb. 112 zeigt unbeschichteten und beschichteten Sand im direkten Vergleich. In dieser Vergrößerung sind auf den ersten Blick keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Doch

die EDS-Aufnahme in Abb. 113 zeigt beispielhaft die Adsorption von  $\text{TiO}_2$  bei Probe „80/20“. Gerade in den Zwischenräumen von unebenen Sandoberflächen lagerte sich das  $\text{TiO}_2$  gut ab. Bei Erhöhung der Dosierung an Titanylsulfat sind deutlich dickere Ablagerungen aufgetreten. Abb. 114 bis Abb. 117 zeigen Aufnahmen der verschiedenen Proben „90/10“ – „60/40“, die mit dem Zusatz von Schwefelsäure hergestellt wurden. Während bei Probe „90/10“ und „80/20“ teilweise Plättchen aus  $\text{TiO}_2$  auf glatten Stellen oder Ablagerungen in unebnen Zwischenräumen auf der Oberfläche gewachsen sind, sind die Sandkörner in Probe „70/30“ und „60/40“ bereits größtenteils vollständig ummantelt. Auch hier ist die  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung durch die Austrocknung, was auf den Wasserverlust bei der Kalzinierung bei  $650^\circ\text{C}$  zurückgeführt werden kann, aufgebrochen. Die Schichtdicke wird auf einige hundert Nanometer eingeschätzt. Diese variiert jedoch von Stelle zu Stelle und nimmt gerade zu den Kanten hin ab. Eine genaue Messung der Schichtdicke war nicht möglich.

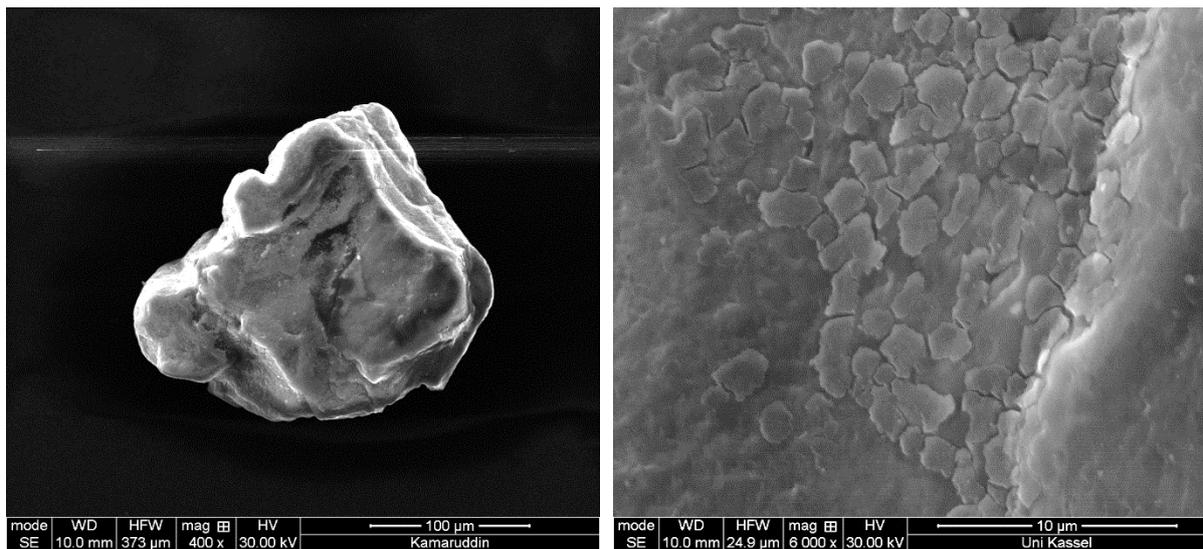
Abb. 118 bis Abb. 120 zeigen Aufnahmen der ohne zusätzliche Schwefelsäure hergestellten Sandkomposite. Trotz der geringen Mengen an  $\text{TiO}_2$  ist die Beschichtung gut zu erkennen. Wie auch bei den XRD-Aufnahmen erkennbar war, erscheinen die Beschichtungsstärken in etwa gleich zu sein. Interessant ist auch hier wieder die Strukturierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und die Ausbildung kugelförmiger Ablagerungen ähnlich wie bei den Quarzmehlkompositen, die ohne zusätzliche Schwefelsäure hergestellt wurden (vgl. Abb. 97).



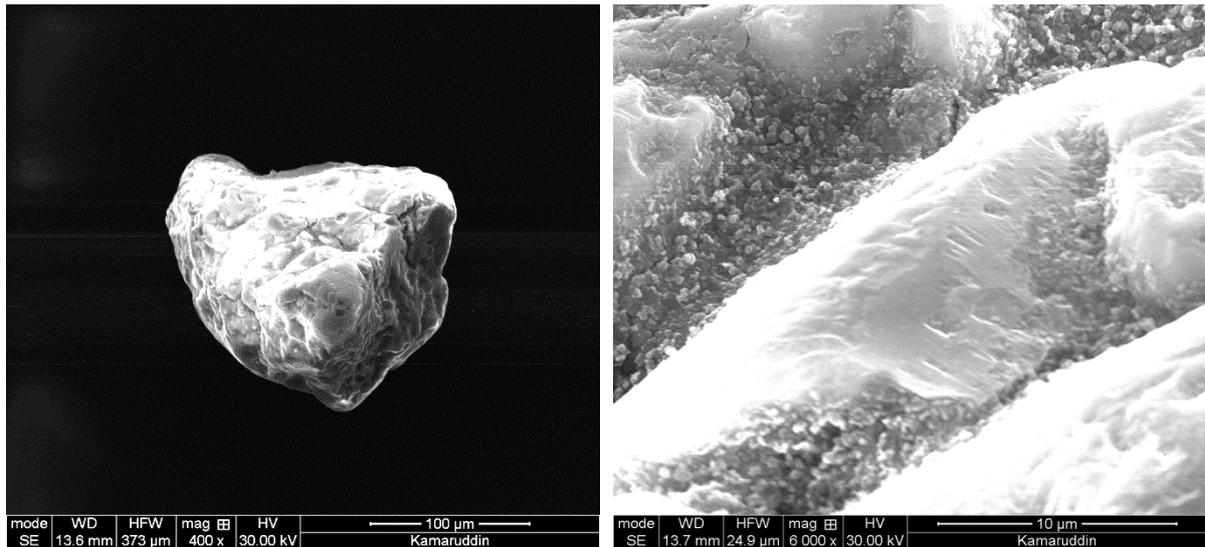
**Abb. 112: REM- Aufnahmen von unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) Sand im Vergleich**



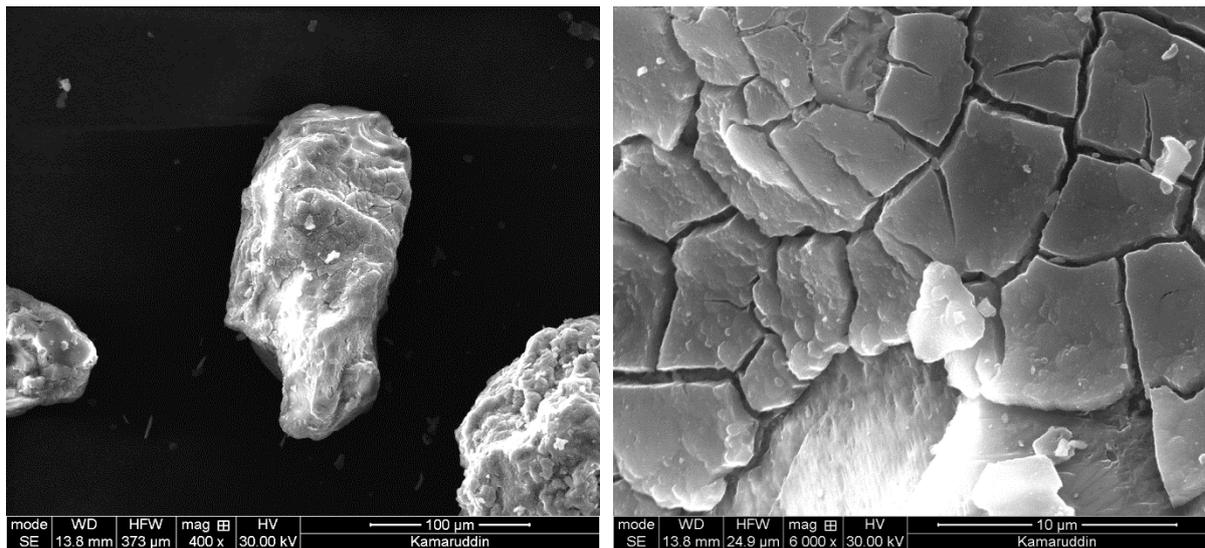
**Abb. 113:** Ablagerungen von  $\text{TiO}_2$  in Vertiefungen auf der Sandkornoberfläche. Links: REM-Aufnahme von Probe „80/20“. Rechts: Dazugehörige Verteilung von Titan durch EDS-Analyse.



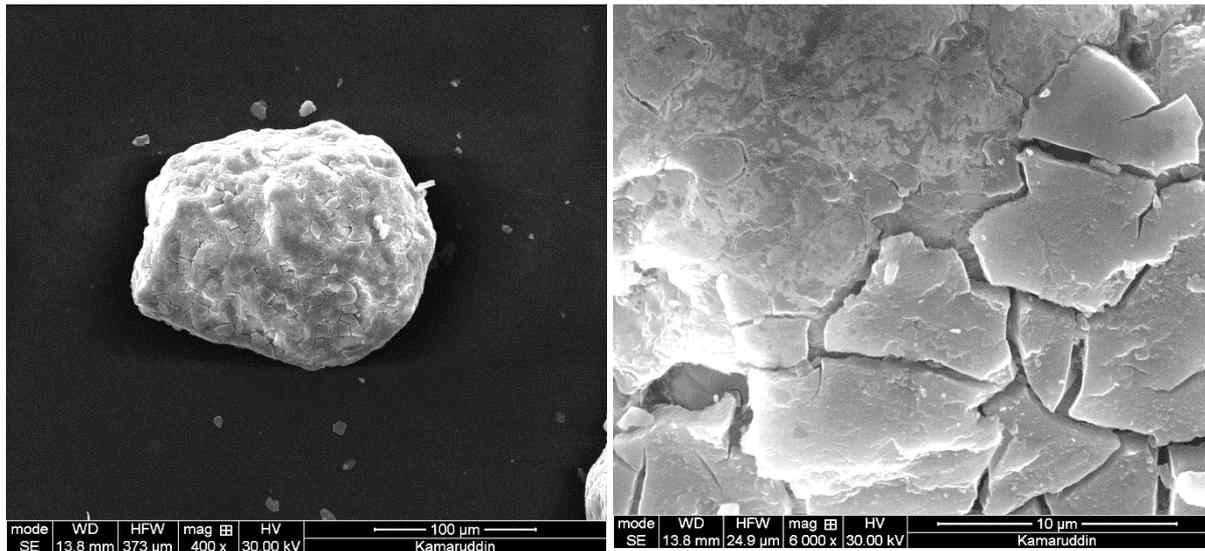
**Abb. 114:** REM-Aufnahmen der Probe „90/10“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Mit Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  während der Synthese.



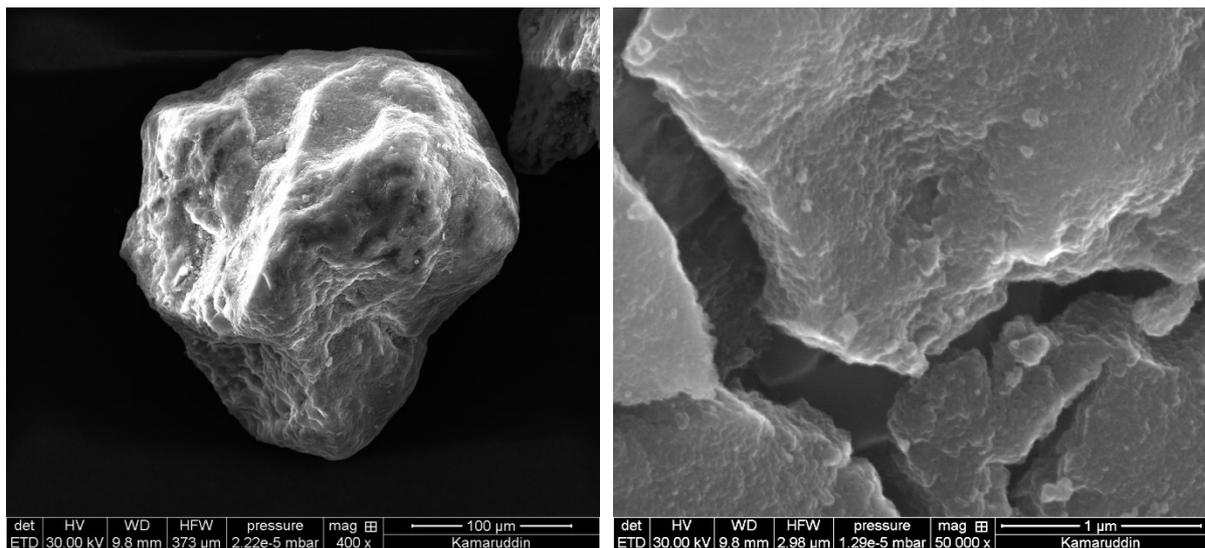
**Abb. 115:** REM-Aufnahmen der Probe „80/20“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Mit Zusatz von  $H_2SO_4$  während der Synthese.



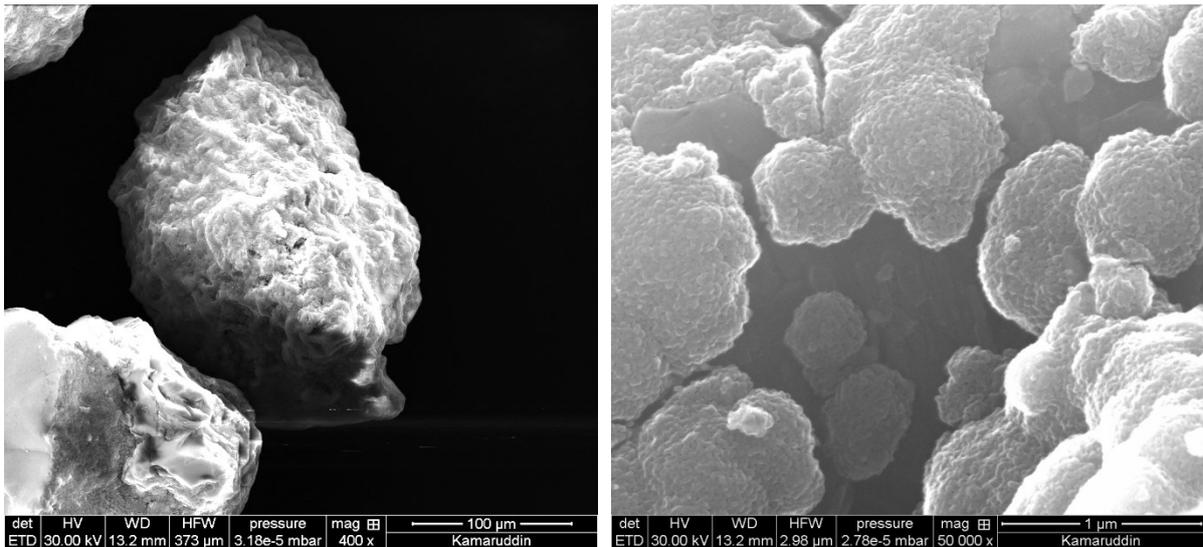
**Abb. 116:** REM-Aufnahmen der Probe „70/30“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Mit Zusatz von  $H_2SO_4$  während der Synthese.



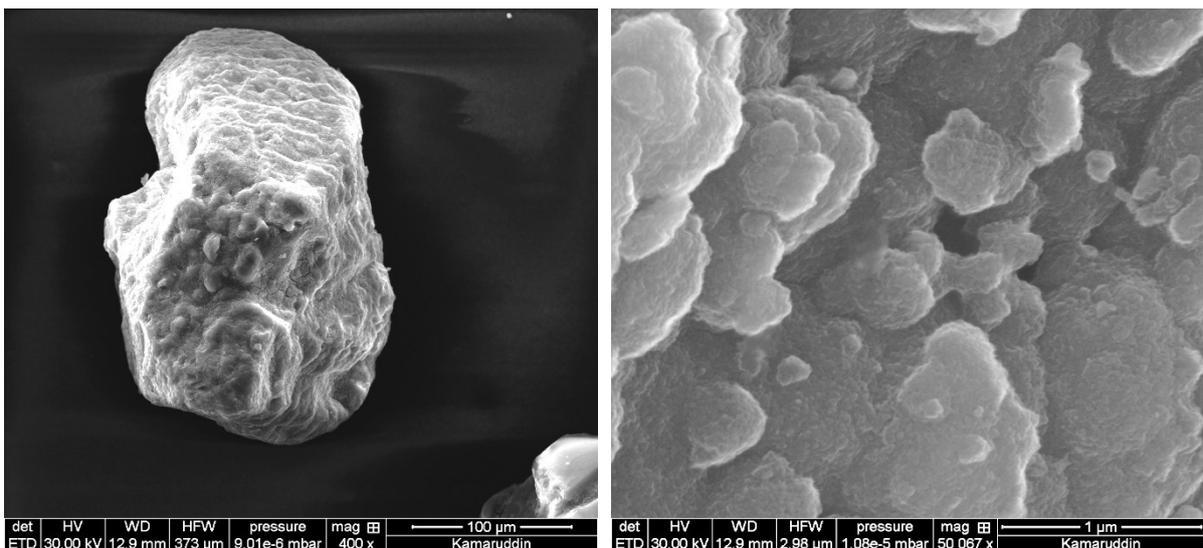
**Abb. 117: REM-Aufnahmen der Probe „60/40“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Mit Zusatz von  $H_2SO_4$  während der Synthese.**



**Abb. 118: REM-Aufnahmen der Probe „80/20“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Ohne Zusatz von  $H_2SO_4$  während der Synthese.**



**Abb. 119:** REM-Aufnahmen der Probe „70/30“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Ohne Zusatz von  $H_2SO_4$  während der Synthese.



**Abb. 120:** REM-Aufnahmen der Probe „60/40“ der Sandkomposite in unterschiedlicher Vergrößerung. Ohne Zusatz von  $H_2SO_4$  während der Synthese.

### Spezifische Oberfläche nach BET

In Abb. 121 sind die spezifischen Oberflächen der Proben dargestellt, die mit dem Zusatz von Schwefelsäure hergestellt wurden. Anders als beim feinen Silikastaub ist eine Agglomeration der Sandkörner unwahrscheinlich. Aus diesem Grund ist die spezifische Oberfläche der Komposite in allen Fällen größer als die des unbeschichteten Sandes. Ähnlich wie bei den XRD-, REM- und RFA-Resultaten zeigen sich auch bei den Werten für die spezifische Oberfläche die Proben „90/10“ und „80/20“, sowie die Proben „70/30“ und „60/40“ relativ ähnlich. Die spezifischen Oberflächen der Proben, die ohne Zusatz von Schwefelsäure hergestellt wurden, wurden nicht gesondert bestimmt. Die Werte sind

durch die gewonnenen Daten der anderen Charakterisierungsmethoden jedoch gut abschätzbar und liegen aufgrund der  $\text{TiO}_2$ -Gehalte in etwa dem Bereich der Probe „90/10“ in Abb. 121.

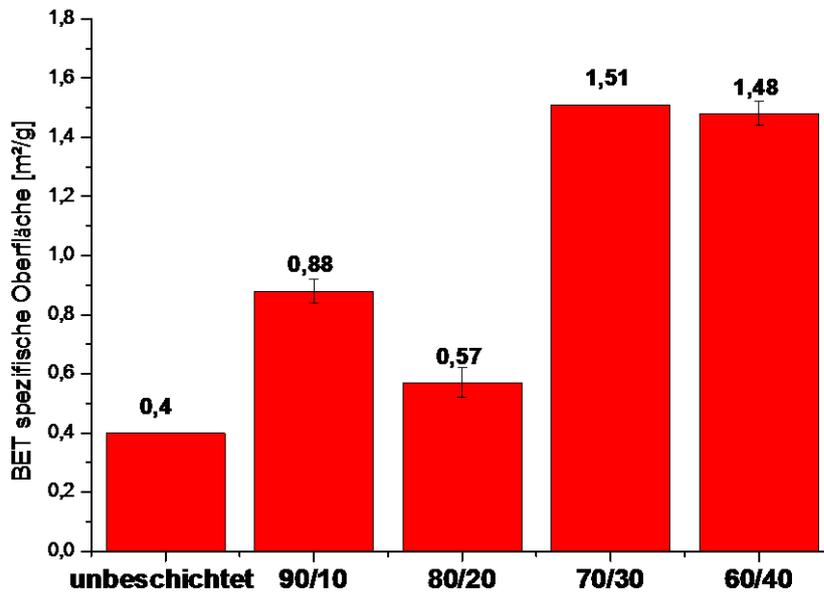


Abb. 121: Spezifische Oberflächen für die unbeschichtete Sandprobe und die Sandkomposite „90/10“ bis „60/40“, die mit zusätzlicher Schwefelsäure hergestellt wurden.

#### Photokatalytische Untersuchung NO Abbau

Die Photoneneffizienzen der Komposite der beiden Versuchsserien, die mit und ohne zusätzlicher Schwefelsäure hergestellt wurden, befinden sich alle in etwa in der gleichen Größenordnung. Grund sind die annähernd gleichen Mengen an  $\text{TiO}_2$  in allen Proben. Ist die Oberfläche vollständig belegt, so hat eine dickere Schicht und innere Porositäten keine Auswirkungen mehr auf die photokatalytische Aktivität.

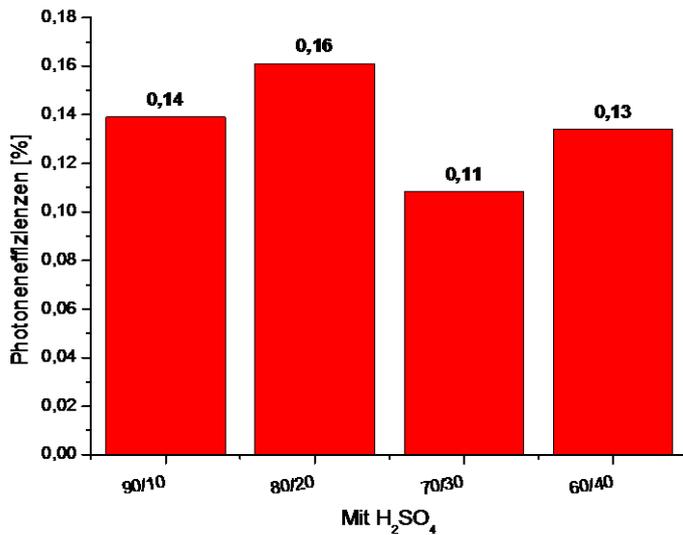


Abb. 122: Photoneneffizienzen der Sandkomposite „90/10“ bis „60/40“, die mit zusätzlicher Schwefelsäure hergestellt wurden

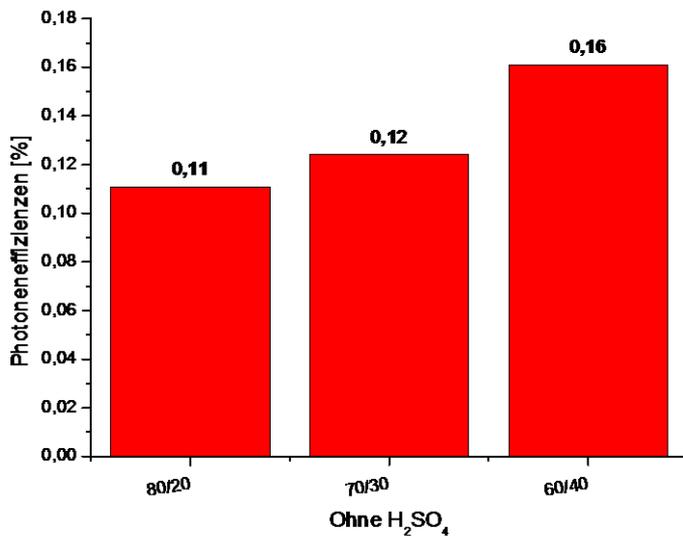


Abb. 123: Photoneneffizienzen der Sandkomposite „80/20“- „60/40“, die ohne zusätzliche Schwefelsäure hergestellt wurden

### Zusammenfassung

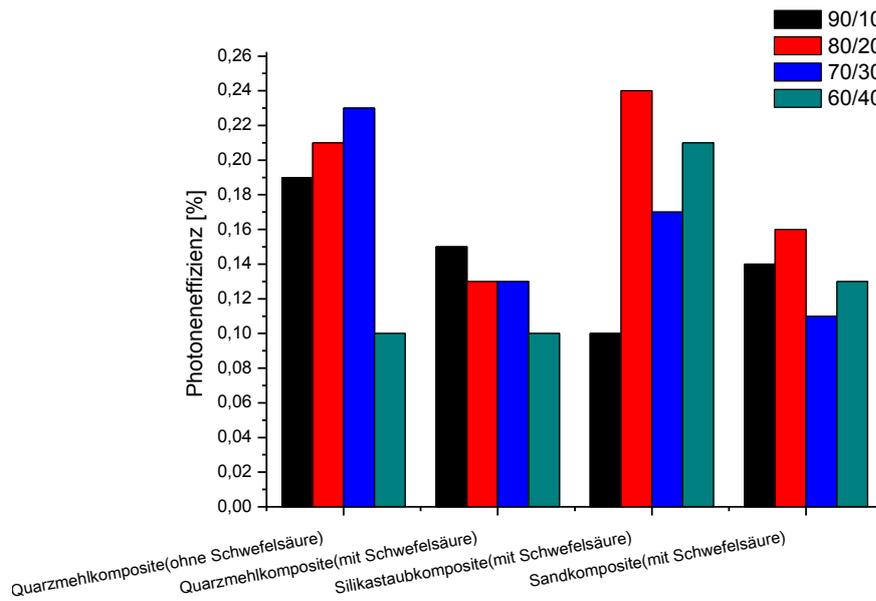
Die Sandkomposite wurde mit und ohne Zugabe von zusätzlicher Schwefelsäure bei der Synthese hergestellt. Dabei konnte lediglich die Synthese der Probe „90/10“ ohne den Zusatz von Schwefelsäure nicht umgesetzt werden, da hierfür nicht ausreichend Flüssigkeit vorhanden war und die Verhältnisse ansonsten nicht beibehalten werden konnten. Alle Komposite enthielten Anatas, jedoch war die Verteilung auf den Sandkörnern sehr unterschiedlich, da die Oberflächenbeschaffenheit und Form der

Sandkörner sehr stark variierte. Die geringe spezifische Oberfläche führte weiterhin nur zur Aufladung einer geringen Menge an  $\text{TiO}_2$  zwischen 1 bis 4 M.-%. Daher war eine Steuerung des  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Verhältnisses für Sand nicht möglich. Dennoch zeigten alle Proben eine photokatalytische Aktivität. Ein signifikanter Unterschied zwischen der mit und ohne zusätzlicher Schwefelsäure hergestellten Proben war jedoch nicht zu beobachten.

#### 4.2.5 Vergleich der $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Komposite

Ein Vergleich der Versuchsserie mit Titanylsulfat als  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe zeigt, dass innerhalb der Silikastaubkomposite die Proben „80/20“ und „60/40“ die höchsten Photoneneffizienzen erreicht werden konnten (Abb. 124). Die hohe spezifische Oberfläche der Silikastaubkomposite ermöglichte die Generierung der größten aktiven Oberfläche. Die Tabelle 25 stellt zusätzlich die durch RFA ermittelten  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Verhältnisse und spezifischen Oberflächen der Proben mit den höchsten Photoneneffizienz innerhalb einer Serie dar. Die Depositionsgeschwindigkeiten sind ebenfalls mit angegeben. Daraus wird deutlich, dass das Quarzmehlkomposit „70/30“ das ohne zusätzliches  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt wurde, trotz des höheren Anteils an  $\text{TiO}_2$  eine vergleichbare Photoneneffizienz aufzeigt wie die Silikastaubprobe „80/20“. Die geringere spezifische Oberfläche führte zu einer dickeren Schicht jedoch nicht zu einer größeren aktiven Oberfläche. Die Sandkomposite konnten im Vergleich die geringste Menge an  $\text{TiO}_2$  aufladen, zeigten jedoch Photoneneffizienzen vergleichbar mit denen der Quarzmehlkomposite die mit Schwefelsäure hergestellt wurden. Es ließen sich bei den Sandkompositen keine  $\text{TiO}_2$ -Mengen von > 4 M.-% aufladen. Hierdurch war eine Steuerung des  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Verhältnisses in den untersuchten Größen nicht möglich.

Weitere Depositionsgeschwindigkeit der anderen Proben dieser Versuchsserie sind im Anhang aufgeführt (siehe A 4 bis A 8).



**Abb. 124:** Vergleich der Photoneneffizienzen ausgewählter SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite die mit Titanylulfat als TiO<sub>2</sub>-Vorläuferverbindung hergestellt wurden

**Tabelle 25:** Vergleich der Photoneneffizienzen ausgewählter SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite die mit Titanylulfat als TiO<sub>2</sub>-Vorläuferverbindung hergestellt wurden

Probe	Silikastaub-TiO <sub>2</sub>		Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>		Sand-TiO <sub>2</sub>	
	mit Schwefelsäure		mit Schwefelsäure	ohne Schwefelsäure	mit Schwefelsäure	ohne Schwefelsäure
	80/20		90/10	70/30	80/20-	60/40
Verhältnis SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> nach RFA ermittelt	81/19		90/10	70/30	99/1	98/2
BET [m <sup>2</sup> /g]	13,9		4,8	9,9	0,6	-
Photoneneffizienz [%]	0,24		0,15	0,22	0,16	0,16
Depositionsgeschw.	0,18		0,10	0,16	0,11	0,10

#### 4.2.6 Zusammenfassung

Titanylulfat diente als anorganische TiO<sub>2</sub>-Vorstufe zur Beschichtung unterschiedlicher SiO<sub>2</sub>-Substrate. Analog wie im ersten Versuchsteil mit TPOT als TiO<sub>2</sub>-Vorläuferverbindung wurden Quarzmehl, Silikastaub und Seesand beschichtet. Am Beispiel von Quarzmehl wurden zunächst die optimalen Hydrolysebedingungen analysiert. Quarzmehl eignete sich hierfür besonders gut, da die Größe der Teilchen zwischen der des Sandes und des Silikastaubs lag. Hierdurch war zum einen eine schnellere Aufreinigung möglich, da die Partikel sich beim Zentrifugieren wegen ihrer Größe schnell absetzten, zum anderen tauchte das Problem der Agglomeration nicht auf. Weiterhin war die spezifische

Oberfläche groß genug, um unterschiedlich große Mengen an  $\text{TiO}_2$  aufladen zu können und die daraus resultierenden Einflüsse zu studieren.

Bei den Versuchen mit Quarzmehl wurde auf diesem Weg eine Hydrolysedauer von 24 h und eine Kalzinierungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  als am erfolgversprechendsten herausgefunden. Eine weitere Versuchsserie die den Zusatz unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäuren während des Hydrolyseprozesses vorsah, ergab eine bessere Ummantelung der Quarzmehlkörner bei einer Konzentration von 2 mol/L. Ohne den Zusatz von Schwefelsäure während der Synthese bildeten sich größere Agglomerate aus  $\text{TiO}_2$ . Diese setzten sich auf der Oberfläche ab. Hierdurch bildeten sie ein Art Agglomerat mit dem Quarzmehlkorn anstatt eine Beschichtung herbeizuführen. Da die photokatalytische Aktivität dennoch in der Versuchsserie ohne zusätzliche Schwefelsäure in einigen Fällen besser war, wurden in den folgenden Versuchen beide Varianten durchgeführt, sofern dies umsetzbar war. In der Versuchsserie mit Silikastaub, war beispielsweise aufgrund fehlender Flüssigkeit, eine Herstellung ohne den Zusatz von Schwefelsäure und ohne eine Änderung der Versuchsverhältnisse, nicht möglich.

Die Auswertung der Versuchsreihe mit Silikastaub ergab ein nahezu ideal steuerbares Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Die theoretisch berechneten und tatsächlichen Verhältnisse stimmten bei diesem Material am besten überein. Die höchste Photoneneffizienz mit 0,24% wurde für das Kompositmaterial mit dem Verhältnis 80/20 erhalten.

Im Fall des Sandes, konnte nur eine relativ geringe Menge an  $\text{TiO}_2$  an das Material adsorbiert werden. Grund hierfür war die geringe spezifische Oberfläche des Sandes. Die Photoneneffizienzen lagen bei etwa 0,16% und damit etwa genauso hoch wie bei der Quarzmehlprobe „90/10“ die mit Schwefelsäure behandelt wurde. Diese enthielt jedoch eine deutlich größere Menge an  $\text{TiO}_2$ .

Die Ergebnisse zeigen daher, dass nicht die Menge an  $\text{TiO}_2$  ausschlaggebend für die Effektivität der photokatalytischen Schicht ist. Von Vorteil sind eine homogene Verteilung sowie eine gute Zugänglichkeit der abzubauenen Substanz an die photokatalytische Oberfläche. Innere Poren beispielsweise sorgen für eine hohe spezifische Oberfläche, können jedoch für die Adsorption von  $\text{TiO}_2$  während der Synthese unzugänglich sein. Eine gute Zugänglichkeit für die Schadstoffmoleküle ist wichtig, da der photokatalytische Abbau am besten in unmittelbarer Nähe zur  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche funktioniert. Aus diesem Grund wirkten Sulfationen vermutlich störend und führten allgemein zu einer Verringerung der photokatalytischen Effizienz bei den Proben die mit zusätzlicher Schwefelsäure hergestellt wurden. Schließlich spielte die Modifikation des  $\text{TiO}_2$  eine entscheidende Rolle. Am Beispiel von Quarzmehl wurde gezeigt, dass eine Verringerung der Schwefelsäurekonzentration, durch den Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1mol/L, zu einem Gemisch von Anatas und Rutil in der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung führte.

### 4.3 VERGLEICH DER $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -KOMPOSITE HERGESTELLT MITTELS ORGANISCHER UND ANORGANISCHER $\text{TiO}_2$ -VORSTUFE

Für den Vergleich der mit TPOT und  $\text{TiOSO}_4$  hergestellten Materialien werden die Quarzmehl- und Silikastaubkomposite der Verhältnisse „90/10, „80/20“, „70/30“ und „60/40“ herangezogen, die alle zuvor bei  $650^\circ\text{C}$  kalziniert wurden. Im Falle von Sand mit der  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe TPOT wurde nur eine Probe mit etwa 0,7 M.-%  $\text{TiO}_2$  Anteil hergestellt, die nicht kalziniert wurde. Diese Probe wird mit dem aus Titanylsulfat hergestellten Sandkomposit „80/20“, welches mit zusätzlicher Schwefelsäure hergestellt wurde verglichen, da diese Probe mit etwa 1 M.-% den geringsten  $\text{TiO}_2$ -Gehalt enthielt und gleichzeitig die höchste Photoneneffizienz in dieser Versuchsserie lieferte.

Tabelle 26 und Tabelle 27 stellt die mit TPOT und  $\text{TiOSO}_4$  erreichten  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Verhältnisse der verschiedenen Silikastaub- und Quarzmehlkomposite einander gegenüber. Anders als bei den Sandkompositen wo weder beim TPOT noch beim  $\text{TiOSO}_4$  die angestrebten Verhältnisse auch nur annähernd erreicht wurden, ist es beim Silikastaub und Quarzmehl in beidem Fällen gelungen. Ein signifikanter Unterschied zeigte sich lediglich bei den Proben „60/40“. Hier konnte sowohl beim Silikastaub als auch beim Quarzmehl durch die  $\text{TiOSO}_4$ -Vorstufe das Verhältnis nahezu ideal angesteuert werden. Beim TPOT hingegen wurde die maximal aufladbare Menge an  $\text{TiO}_2$  bereits bei den „70/30“-Proben erreicht. Eine größere Menge an  $\text{TiO}_2$  konnte bei den „60/40“-Proben nicht adsorbiert werden.

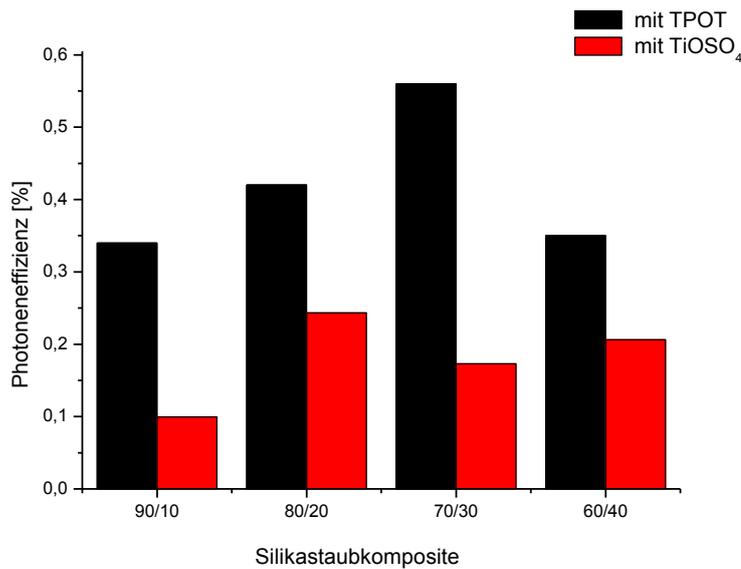
**Tabelle 26: Vergleich der  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Verhältnisse zwischen den mit TPOT und  $\text{TiOSO}_4$  hergestellten Silikastaubkompositen**

Silikastaubkomposite	Tatsächliches Verhältnis	Tatsächliches Verhältnis
	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mit TPOT	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mit $\text{TiOSO}_4$ (und zus. Schwefelsäure)
90/10	96/4	93/7
80/20	81/19	81/19
70/30	72/28	71/29
60/40	76/24	62/38

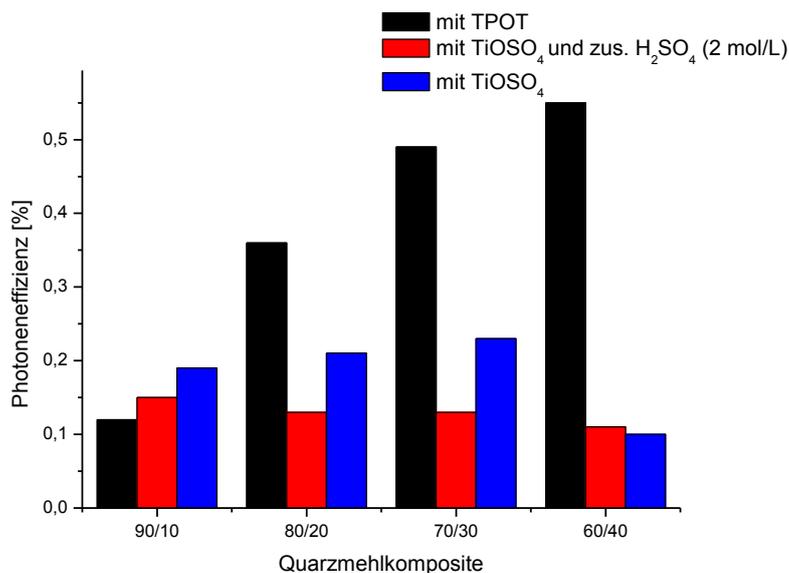
**Tabelle 27: Vergleich der SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Verhältnisse zwischen den mit TPOT und TiOSO<sub>4</sub> hergestellten Quarzmehlkompositen**

<b>Quarzmehl</b>	<b>Tatsächliches Verhältnis SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mit TPOT</b>	<b>Tatsächliches Verhältnis SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mit TiOSO<sub>4</sub> (und zus. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>
90/10	92/8	90/10
80/20	82/18	85/15
70/30	75/25	76/24
60/40	82/18	64/36

Werden die Photoneneffizienzen der verschiedenen Proben miteinander verglichen, so zeigen sich für die TPOT-Proben deutlich höhere Werte im Falle von allen SiO<sub>2</sub>-Substraten (Abb. 125 und Abb. 126). Grund hierfür ist vermutlich der störende Einfluss von Sulfatresten auf der Oberfläche bei Verwendung von TiOSO<sub>4</sub>. Dies wird im direkten Vergleich der Proben „90/10“ bis „70/30“ der mit und ohne zusätzlicher Schwefelsäure hergestellten Quarzmehlkomposite ersichtlich (Abb. 126). Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Kristallinität. Die Synthese mit TPOT verlief weitaus kontrollierter und bei Raumtemperatur im Gegensatz zur Hydrolyse mit Titanylsulfat bei ~98°C. Es ist sehr wahrscheinlich, dass im TiO<sub>2</sub> aus TPOT weniger Defekte im Kristall entstanden waren, die als Rekombinationsstellen dienen. Je weniger Rekombinationszentren enthalten sind, umso besser wirkt sich dies auf die photokatalytische Aktivität aus, da mehr Elektronen und Löcher an die Oberfläche diffundieren können und dort für Abbaureaktionen zur Verfügung stehen.



**Abb. 125: Vergleich der Photoneneffizienzen der mittels TPOT und TiOSO<sub>4</sub> hergestellten Silikastaubkomposite**



**Abb. 126: Vergleich der Photoneneffizienzen der mittels TPOT und TiOSO<sub>4</sub> hergestellten Quarzmehlkomposite**

Im Fall des Sandes konnte in beiden Serien nur eine relativ geringe Menge an TiO<sub>2</sub> an das Material adsorbiert werden. Grund hierfür war die geringe spezifische Oberfläche des Sandes. Die Photoneneffizienzen lagen bei max. 0,16% für die mit TiOSO<sub>4</sub> hergestellten Proben und bei 0,41% bei der mit TPOT hergestellten Probe. Der Anteil an TiO<sub>2</sub> lag bei der mit TiOSO<sub>4</sub> hergestellten Proben bei etwa 1-2 M.-% und bei der mit TPOT hergestellten Probe bei nur 0,7 M.-%.

Für das reine  $\text{TiO}_2$  konnte folgendes festgestellt werden: Während in den Kompositen beider Serien hauptsächlich die Anatasphase stabilisiert wurde, kam es im reinen  $\text{TiO}_2$  aus TPOT bereits ab  $500\text{ °C}$  zu einer Umkristallisation des Anatas zu Rutil. Im reinen  $\text{TiO}_2$  aus  $\text{TiOSO}_4$  wurde hingegen bei einer Kalzinierungstemperatur von  $650\text{ °C}$  noch keine Rutilisierung festgestellt. Für das reine  $\text{TiO}_2$  kann somit festgehalten werden, dass  $\text{TiO}_2$ , welches mittels  $\text{TiOSO}_4$  hergestellt wurde, thermisch stabiler war als  $\text{TiO}_2$ , das mittels TPOT hergestellt wurde.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Schwerpunkt der vorliegenden Doktorarbeit war die Herstellung von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Kompositen durch Oberflächenmodifizierung von großtechnisch verfügbaren Silikasubstraten unterschiedlicher Größenordnungen.

$\text{TiO}_2$  diene als Photokatalysator, da es sowohl für den Abbau von organischen als auch anorganischen Schadstoffen als vielversprechend gilt. Für gewöhnlich wird es im nanoskaligen Maßstab eingesetzt. Trotz der hohen spezifischen Oberfläche ist dies jedoch für viele Anwendungen unvorteilhaft. Zudem ist ein potentiell gesundheitliches Risiko, das durch Nanomaterialien gegeben sein kann, nicht vollkommen auszuschließen. Nanopartikel neigen zudem sehr stark zur Agglomeration, wodurch die verfügbare Oberfläche stark abnimmt.

Ziel war es daher zu prüfen, ob die  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Kompositmaterialien in verschiedenen Größen herstellbar und photokatalytisch aktiv sind. Ein zusätzlicher Fokus lag in der Verwendung kostengünstiger Ausgangsmaterialien sowie der Verwendung einer Methode, die eine einfache Umsetzung in den industriellen Maßstab erlaubt.

Der Fokus des Anwendungsbereiches der hergestellten Komposite dieser Arbeit liegt im Bauwesen, wo photokatalytische Materialien immer breitere Anwendung finden. Als kostengünstige  $\text{SiO}_2$ -Materialien die in größerer Menge verfügbar sind, dienten daher Silikastaub, Quarzmehl und Quarzsand. Diese drei Materialien wurden wegen ihrer unterschiedlichen Partikelgrößen ausgewählt und werden häufig im Bauwesen zur Herstellung von z.B. Beton oder Mörtel eingesetzt.

Es sollten Ansätze gefunden werden auf deren Basis eine photokatalytische Modifizierung von diesen Materialien möglich ist.

Damit eine möglichst effektive Beschichtung bei gleichzeitiger Einsparung an kostspieligen Materialien möglich war, erfolgte die Synthese nasschemisch auf Basis des Sol-Gel-Prozesses. Dadurch ist es möglich Beschichtungen von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren hundert Mikrometern auf die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche aufzubringen. Zudem erlaubt dieses Verfahren eine Umsetzung bei relativ moderaten Temperaturen.

Zur Charakterisierung dienten insbesondere folgende Methoden: REM, EDS, RFA, XRD und die Gasadsorptionsanalyse nach BET. Je nach Bedarf wurden in speziellen Fällen noch weitere Charakterisierungen durchgeführt. Die photokatalytische Wirksamkeit wurde getestet, indem der Abbau von NO und teilweise von Methylenblau überprüft wurde.

Zur systematischen Bearbeitung der komplexen Thematik wurde die experimentelle Arbeit in zwei Teile gegliedert.

Im ersten Teil wurde eine organische  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe (TPOT) zur Synthese der photokatalytischen Beschichtung gewählt. Diese ist aufgrund ihres hohen Preises für eine

Umsetzung im großtechnischen Maßstab zwar nicht attraktiv, erlaubt jedoch unter Laborbedingungen eine einfache Reaktion zu nanokristallinem  $\text{TiO}_2$ .

Die Länge des Propyl-Restes beim TPOT drosselt durch eine sterischen Hinderung die Hydrolysegeschwindigkeit optimal und führt so zu einer kontrollierten Reaktion. Zudem sind Metallalkoxide wie das TPOT von hoher Reinheit was sich auch auf das Produkt positiv auswirkt.

Zur Vervollständigung von idealen Ausgangsbedingungen, dienten zunächst eigens hergestellte  $\text{SiO}_2$ -Kugeln ( $\varnothing \sim 400 \text{ nm}$ ) mit monodisperser Partikelgrößenverteilung (Stöberpartikel) als Substrate. Die Stöberpartikel wurden in den weiteren Schritten durch die ausgewählten  $\text{SiO}_2$ -Bauzusatzstoffe Silikastaub, Quarzmehl und Quarzsand ausgetauscht.

Anhand von TEM-Aufnahmen konnte eindeutig eine erfolgreiche Beschichtung der Stöberpartikel nachgewiesen werden. Die nanoskalige Beschichtung umschloss die Partikel vollständig, was im Vergleich zum unbeschichteten Analogon sehr gut zu erkennen war und durch Zeta-Potential-Messungen bestätigt wurde. IR-Analysen wiesen zudem das Vorhandensein von Si-O-Ti-Bindungen nach. Dies führte zu der Erkenntnis, dass das  $\text{TiO}_2$  nicht rein physikalisch sondern chemisch mit der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche verbunden war. Die beschichteten Proben zeigten zudem eine ausgeprägte photokatalytische Aktivität beim Abbau von Methylenblau und NO. Ein konkreter Zusammenhang des Einflusses der Si-O-Ti-Bindung auf die photokatalytische Aktivität konnte nicht festgestellt werden. Dennoch wurde bei diesem Material eine vergleichsweise hohe Bandlückenenergie von 3,78 eV bestimmt.

Bei Silikastaub und dem Quarzmehl, die ebenfalls zunächst mit der TPOT-Vorstufe beschichtet wurden, wurde im nächsten Schritt die Kontrolle des  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Verhältnisses und damit die Aufbringung unterschiedlicher Schichtdicken erprobt.

Beide Kompositmaterialien wurden in den theoretischen Masseverhältnissen 90/10, 80/20, 70/30 und 60/40 hergestellt. Die höchste Ausbeute an  $\text{TiO}_2$  und die Proben, die am nächsten an den theoretischen Verhältnissen lagen, waren in beiden Fällen die Proben „80/20“ und „70/30“. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigerem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt gab es größere Abweichungen. Beim Silikastaubkomposit „70/30“ wurde 29 M.-% als größte  $\text{TiO}_2$ -Menge gefunden, die auf die Oberfläche aufgebracht werden konnte. Beim Quarzmehl waren es 25 M.-% in der Probe „70/30“. Diese beiden Proben zeigten zudem die höchsten Photoneneffizienzen beim Abbau von NO-Gas. Zusätzlich lieferte in der Serie der Quarzmehlkomposite die Probe „60/40“ die höchste Photoneneffizienz mit 0,55%, obwohl diese Probe weniger  $\text{TiO}_2$  enthielt. Im Vergleich verfügte das Referenzmaterial P25 über eine Photoneneffizienz von 0,40%.

Die Proben mussten vor der Charakterisierung kalziniert werden, um eine hohe Kristallinität und photokatalytische Aktivität zu erreichen. Hierbei stellte sich als optimale Temperatur, 650°C heraus. Mineralogisch bestand die Beschichtung in allen Fällen nach der Kalzinierung aus reinem Anatas.

Bei den Sandkompositen wurde eine abgewandelte Beschichtungsmethode angewendet, um photokatalytisch aktives Material zu erhalten. Statt einer tropfenweisen Zugabe erfolgte eine vollständige Zugabe des TPOT. Die Sand-TiO<sub>2</sub>-Kompositprobe zeigten nach diesem Verfahren eine ausgesprochen hohe Photoneneffizienz vergleichbar mit der von P25. Die Probe beinhaltete dabei nur eine äußerst geringe Menge an TiO<sub>2</sub> von <1 M.-%. Anders als bei den Kompositmaterialien zuvor war eine Kalzinierung nicht erforderlich, um diese hohe Photoaktivität zu erreichen.

Alle hergestellten Komposite zeigten allgemein eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch die Modifizierung. Auch die Bandlückenenergie von TiO<sub>2</sub> war in den Kompositmaterialien insgesamt größer ( $> 3,31 \pm 0,01$  eV) als im reinen TiO<sub>2</sub> ( $2,98 \pm 0,01$  eV).

Im zweiten Teil der experimentellen Arbeit wurde das TPOT durch eine kostengünstigere Alternative auf Basis einer anorganischen Titanylsulfatlösung ersetzt. Diese stammte aus dem industriellen Sulfatprozess zur Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Pigmenten.

Hierbei mussten zunächst die geeigneten Hydrolysebedingungen gefunden werden, was am Beispiel von Quarzmehl erfolgte. Quarzmehl eignete sich besonders gut, da die Größe der Teilchen zwischen der des Sandes und des Silikastaubs lag. Hierdurch war eine schnellere Aufreinigung möglich, da die Partikel sich beim Zentrifugieren wegen ihrer Größe schnell absetzten und auch nicht agglomeriert vorlagen. Bei den Versuchen mit Quarzmehl lieferte eine Hydrolysedauer von 24 h und eine Kalzinierungstemperatur von 650°C die besten Ergebnisse in Bezug auf die Beschichtung, die TiO<sub>2</sub>-Ausbeute und die Photoneneffizienz.

Anschließend wurde eine Versuchsserie, die den Einfluss unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäuren während des Hydrolyseprozesses als Schwerpunkt hatte, ausgewertet. Diese ergab, dass eine hervorragende Ummantelung der Quarzmehlkörner bei Zugabe von Schwefelsäure (2 mol/L) erreicht wurde. Ohne den Zusatz von Schwefelsäure während der Synthese bildeten sich größere Agglomerate aus TiO<sub>2</sub>. Diese setzen sich stellenweise auf der Oberfläche der Quarzmehlkörner ab anstatt eine Ummantelung zu bewirken. Da die photokatalytische Aktivität dennoch in der Versuchsserie ohne zusätzliche Schwefelsäure in den meisten Fällen besser war, wurden in den folgenden Versuchen beide Varianten durchgeführt, sofern dies umsetzbar war. Anschließend wurde der Einfluss der Titanylsulfatmenge untersucht, um zu prüfen ob das SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Verhältnis steuerbar war und welchen Einfluss die TiO<sub>2</sub>-Menge auf die photokatalytische Effizienz hat. Diese

Untersuchung wurde neben Quarzmehl auch an Silikastaub und Sand durchgeführt. In der Versuchsserie mit Silikastaub sowie dem Sandkomposit „90/10“ war aufgrund fehlender Flüssigkeit eine Herstellung ohne den Zusatz von Schwefelsäure und ohne eine gleichzeitige Änderung der Versuchsverhältnisse nicht möglich.

Die Ergebnisse zeigten, dass bei Quarzmehl und Silikastaub das Masseverhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ideal zu steuern war. Die theoretisch berechneten und tatsächlichen Verhältnisse stimmten bei diesen Materialien im Vergleich zum Sand sehr gut überein.

Im Fall des Sandes konnte wie in der Versuchsserie mit TPOT nur eine relativ geringe Menge an  $\text{TiO}_2$  adsorbiert werden. Grund hierfür war die geringe spezifische Oberfläche des Sandes.

Wie bei den Kompositen der Serie mit TPOT wurde Anatas bei einer Kalzinierungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  als  $\text{TiO}_2$ -Phase in nahezu allen Beschichtungen der  $\text{TiOSO}_4$ -Serie identifiziert. Erst ab ca.  $900^\circ\text{C}$  begann die Umwandlung zu Rutil.

Es gab jedoch zwei Ausnahmen, bei denen neben Anatas auch Rutil bereits bei einer Kalzinierungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  identifiziert wurde. Dabei handelte es sich um Quarzmehlkomposite, die mit zusätzlicher Schwefelsäure von  $1\text{ mol/L}$  bzw. mit Wasser während der Synthese hergestellt wurden. Hierdurch verringerte sich die Schwefelsäurekonzentration insgesamt auf  $1,5\text{ mol/L}$  bzw.  $1\text{ mol/L}$ . Dies begünstigte die Bildung von Rutil.

Während in den Kompositen in beiden Serien (bis auf die genannten Ausnahmefälle) die Anatasphase stabilisiert wurde, kam es im reinen  $\text{TiO}_2$  aus TPOT bereits ab  $500^\circ\text{C}$  zu einer Umkristallisation des Anatas zu Rutil. Im reinen  $\text{TiO}_2$  aus  $\text{TiOSO}_4$  wurde bei einer Kalzinierungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  hingegen noch kein Rutil gefunden. Beim reinen  $\text{TiO}_2$  konnte daher die Erkenntnis bestätigt werden, dass  $\text{TiO}_2$  welches mittels  $\text{TiOSO}_4$  hergestellt wurde thermisch stabiler war als  $\text{TiO}_2$  das mittels TPOT hergestellt wurde.

Die höchste Photoneneffizienz in der Serie mit  $\text{TiOSO}_4$  wurde mit  $0,24\%$  für das Silikastaubkomposit mit dem  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Verhältnis  $80/20$  erhalten. Es konnte insgesamt gezeigt werden, dass eine größere Menge an  $\text{TiO}_2$  auf der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel nicht zu einer höheren photokatalytischen Effizienz führen muss. Eine photokatalytische Aktivität kann nur das  $\text{TiO}_2$  welches mit der UV-Strahlung in Kontakt kommt und an das für die abzubauen Substanz gut zugänglich ist, zeigen. Dies ist von Bedeutung, da der photokatalytische Abbau in unmittelbarer Nähe zur  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche am besten funktioniert. Eine dickere Beschichtung oder  $\text{TiO}_2$  welches in Poren des  $\text{SiO}_2$ -Materials eingefangen ist, liefert daher keine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.

Auch wenn insgesamt die Photoneneffizienzen der Versuchsserie mit  $\text{TiOSO}_4$  geringer waren als die der Komposite aus TPOT, konnte in allen Fällen ein photokatalytischer Abbau beobachtet werden. Sie stellen damit durchaus eine attraktive Alternative insbesondere im Hinblick auf die kostengünstigere Herstellung dar.

Schlussfolgernd lässt sich festhalten, dass in dieser Arbeit erfolgreich SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite mit TPOT und Titanylsulfat auf Basis von Silikasubstraten unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung hergestellt wurden. Zudem war es in den meisten Fällen möglich eine gezielte Zusammensetzung des SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Verhältnisses einzustellen. Alle Materialien zeigten photokatalytische Aktivität beim Abbau von NO-Gas oder Methylenblau. Zudem waren die Kompositmaterialien thermisch stabiler als die jeweiligen reinen Titandioxide. Insgesamt waren die aus TPOT hergestellten Materialien photokatalytisch aktiver als die aus TiOSO<sub>4</sub>. Angesichts der Tatsache, dass das verwendete Titanylsulfat jedoch deutlich kostengünstiger ist, sind die daraus hergestellten Komposite eine attraktive Alternative.

Der Einsatz derartiger Photokatalysatoren ist neben Baumaterialien in anderen Anwendungsgebieten wie z.B. der Abwasserreinigung denkbar. Durch die variabel einstellbare Größe der Photokatalysatoren könnten gezielt Systeme produziert werden, die eine einfache Abtrennung und Wiederverwertung des Photokatalysators durch Sedimentation ermöglichen.

Weiterentwicklungen der Kompositmaterialien durch zusätzliche Modifizierungen oder Einfügen einer funktionalen Zwischenschicht sind ebenfalls interessante Ansätze. Indem eine magnetische Zwischenschicht eingefügt würde, könnte die Funktionalität der Partikel erweitert werden. So könnten die Photokatalysatoren für eine Rückgewinnung z.B. bei der Abwasserreinigung nicht mehr allein durch Sedimentation sondern zusätzlich durch Anlegen eines Magnetfeldes vom Restmaterial abgetrennt werden.

Eine Modifizierung mit Übergangselementen oder etwa mit Phtalocyaninderivaten könnte zu einer erhöhten photokatalytischen Effizienz führen. Zudem wären durch derartige Modifizierungen Möglichkeiten gegeben, den Absorptionsbereich des Photokatalysators in das sichtbare Spektrum hinein zu erweitern. In diesem Fall wäre eine Verwendung der Photokatalysatoren auch im Innenraumbereich vorstellbar. Dies ist besonders interessant, da Ausdünstungen gesundheitsschädlicher Verbindungen aus Möbeln, Wandfarben, Dichtungsmassen oder Putzmitteln dort vielerorts das Raumklima belasten. Das Sick-Building-Syndrom ist eine Folge dieser Umstände und äußert sich bei betroffenen Personen durch neurotoxische Symptome sowie Reizungen von Augen und Schleimhäuten. Ein Einsatz von Photokatalysatoren könnte ein Lösungsansatz sein, um dieses Problem anzugehen. Die variabel anpassbare Größe ermöglicht zudem den Photokatalysator in einer Partikelgröße zu verwenden, die eine gesundheitliche Gefährdung wie sie von Nanomaterialien oder Feinstaub ausgehen könnte, ausschließt.

Zahlreiche Weiterentwicklungen und Übertragungen der Erkenntnisse dieser Arbeit sind daher gegeben. Das Forschungsgebiet der Photokatalyse und der Kompositmaterial beinhaltet noch viele nicht vollständig aufgeklärte Aspekte sowie unausgeschöpftes Potential in der Entwicklung neuer innovativer, maßgeschneiderter Materialien.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Umweltbundesamt, Broschüre Luftqualität 2013, Vorläufige Auswertung (2014).
- [2] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A.G. Kontos, N.G. Moustakas, J.L. Faria, J.M. Doña-Rodríguez, P. Falaras, A.M. Silva, TiO<sub>2</sub>, surface modified TiO<sub>2</sub> and graphene oxide-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light, *Chemical Engineering Journal*, 224 (2013) 17–23. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.040
- [3] T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 247–262. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001
- [4] E. Pakdel, W.A. Daoud, X. Wang, Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Applied Surface Science*, 275 (2013) 397–402. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.141
- [5] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169–189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- [6] L. Senff, D. Tobaldi, S. Lucas, D. Hotza, V. Ferreira, J. Labrincha, Formulation of mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> for degradation of pollutants in buildings, *Composites Part B: Engineering*, 44 (2013) 40–47. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.07.022
- [7] M. Ballari, Q. Yu, H. Brouwers, Experimental study of the NO and NO<sub>2</sub> degradation by photocatalytically active concrete, *Catalysis Today*, 161 (2011) 175–180. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.09.028
- [8] G. Hüsken, M. Hunger, H. Brouwers, Photokatalytische Betonprodukte, *BFT*, 12 (2009) 28–33.
- [9] M. Kuntz, A. Salle, H. Aschoff (Merck Patent GmbH Jacobi Tonwerke GmbH) EP1903018A2, 2007.
- [10] T. Salthammer, F. Fuhrmann, Photocatalytic surface reactions on indoor wall paint, *Environ Sci Technol*, 41 (2007) 6573–6578. DOI: 10.1021/Es070057m
- [11] G. Li, L. Lv, H. Fan, J. Ma, Y. Li, Y. Wan, X.S. Zhao, Effect of the agglomeration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (2010) 342–347. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.04.045
- [12] Y. Nur, J.R. Lead, M. Baalousha, Evaluation of charge and agglomeration behavior of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in ecotoxicological media, *Science of The Total Environment* (2014). DOI: 10.1016/j.jcis.2010.04.045

- [13] J.-R. Gurr, A.S. Wang, C.-H. Chen, K.-Y. Jan, Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells, *Toxicology*, 213 (2005) 66–73. DOI: 10.1016/j.tox.2005.05.007
- [14] C.L. Bianchi, C. Pirola, F. Galli, G. Cerrato, S. Morandi, V. Capucci, Pigmentary TiO<sub>2</sub>: A challenge for its use as photocatalyst in NO<sub>x</sub> air purification, *Chemical Engineering Journal*, 261 (2015) 76–82. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.078
- [15] C.L. Bianchi, E. Colombo, S. Gatto, M. Stucchi, G. Cerrato, S. Morandi, V. Capucci, Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO<sub>2</sub> as powder or coated on porcelain-grès tiles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 280 (2014) 27–31. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.02.002
- [16] S. Kalele, S.W. Gosavi, J. Urban, S.K. Kulkarni, Nanoshell particles: synthesis, properties and applications, *Current Science India*, 91 (2006) 1038–1052.
- [17] Chung, Deborah D. L, Composite materials: Science and applications, *Composite Materials* (2010).
- [18] R.A. Caruso, M. Antonietti, Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials, *Chemistry of Materials.*, 13 (2001) 3272–3282.
- [19] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1968) 62–69.
- [20] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry*, 79 (2007). DOI: 10.1351/pac200779030293
- [21] R. de Richter, S. Caillol, Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFCs, tropospheric O<sub>3</sub>, BC and other major contributors to climate change, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12 (2011) 1–19. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.05.002
- [22] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169–189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- [23] K. Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12 (2011) 237–268. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001
- [24] K. Zhang, K.C. Kemp, V. Chandra, Homogeneous anchoring of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene sheets for waste water treatment, *Materials Letters*, 81 (2012) 127–130. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.002

- [25] J.-W. Seo, H. Chung, M.-Y. Kim, J. Lee, I.-H. Choi, J. Cheon, Development of Water-Soluble Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Photocatalytic Cancer-Cell Treatment, *Small*, 3 (2007) 850–853. DOI: 10.1002/smll.200600488
- [26] P. Dunlop, C.P. Sheeran, J.A. Byrne, M. McMahon, M.A. Boyle, K.G. McGuigan, Inactivation of clinically relevant pathogens by photocatalytic coatings, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 303–310. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.004
- [27] A. Fujishima, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37–38. DOI: 10.1038/238037a0
- [28] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005) 8269–8285.
- [29] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (2000) 1–21.
- [30] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *Journal of the American Chemical Society.*, 99 (1977) 303–304. DOI: 10.1021/ja00443a081
- [31] Y. Paz, Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 448–460. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.011
- [32] J. Winkler, *Titandioxid*, Vincentz-Verlag, Hannover, 2003.
- [33] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8th ed., De Gruyter, Berlin, New York, 2011 .
- [34] S.-D Mo, W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 51 (1995) 13023-13032.
- [35] H. Kominamia, Y. Ishiia, M. Kohnoa, S. Konishia, Y. Keraa, B. Ohtani, Nanocrystalline brookite-type titanium(IV) oxide photocatalysts, *Catalysis Letters*, 91 (2003) 41–47.
- [36] Y. Tian, J. Zhang, J.-C. Ma, X. Jia, Monodisperse rutile microspheres with ultrasmall nanorods on surfaces: Synthesis, characterization, luminescence, and photocatalysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 385 (2012) 1–7. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.06.086
- [37] M. Anpo, P.V. Kamat, *Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials*, Springer, 2010.
- [38] D. Tobaldi, R.C. Pullar, M.P. Seabra, J. Labrincha, Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25<sup>®</sup>, *Materials Letters*, 122 (2014) 345–347. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.02.055
- [39] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic

- activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 179–182. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024
- [40] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *Journal of Catalysis*, 203 (2001) 82–86. DOI: 10.1006/jcat.2001.3316
- [41] H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell composites for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 130 (2014) 329–334. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.032
- [42] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005) 8269–8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269
- [43] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Catalysts*, 3 (2013) 36–73. DOI: 10.3390/catal3010036
- [44] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*, Springer, Berlin, 2002.
- [45] Wang R., Hashimoto K., A. Fujishima, Chikuni M., E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 388 (1997) 431–432.
- [46] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Studies of surface wettability conversion on TiO<sub>2</sub> single-crystal surfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 2188–2194. DOI: 10.1021/jp983386x
- [47] M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, Mechanism of Photoinduced Superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Surface, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 15422–15428.
- [48] V. Zorba, X. Chen, S.S. Mao, Superhydrophilic TiO<sub>2</sub> surface without photocatalytic activation, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 93702. DOI: 10.1063/1.3291667
- [49] A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735–758.
- [50] P. Wilhelm, D. Stephan, C. Zetzsch, Titania Coated Silica Nano-spheres as Catalyst in the Photodegradation of Hydrocarbons, *Progress in Colloid and Polymer Science*, 133 (2006) 147–151. DOI: 10.1007/3-540-32702-9\_23
- [51] J.A. Bernstein, N. Alexis, C. Barnes, I.L. Bernstein, A. Nel, D. Peden, D. Diaz-Sanchez, S.M. Tarlo, P.B. Williams, Health effects of air pollution, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114 (2004) 1116–1123. DOI: 10.1016/j.jaci.2004.08.030
- [52] C.M. Salome, N.J. Brown, G.B. Marks, A.J. Woolcock, G.M. Johnson, P.C. Nancarrow, S. Quigley, J. Tiong, Effect of nitrogen dioxide and other combustion products on asthmatic

- subjects in a home-like environment, *European Respiratory Journal*, 9 (1996) 910–918. DOI: 10.1183/09031936.96.09050910
- [53] H. Saxe, Relative sensitivity of greenhouse pot plants to long-term exposures of NO- and NO<sub>2</sub>-containing air, *Environmental Pollution*, 85 (1994) 283–290. DOI: 10.1016/0269-7491(94)90049-3
- [54] J. Lasek, Y.-H. Yu, J.C. Wu, Removal of NO<sub>x</sub> by photocatalytic processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 14 (2013) 29–52. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002
- [55] Y. Ohama, D. van Gemert, *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2011. DOI: 10.1007/978-94-007-1297-3
- [56] UNI 11247, Determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria de parte di materiali inirganic fotocatalytici (2010).
- [57] XP B44-011, Photocatalyse – Méthode d'essai pour l'évaluation des matériaux photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation des NO<sub>x</sub> (2009).
- [58] International Standard ISO 22197-1 Fine ceramis (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials, Part 1 - Removal of nitric oxide, (2007).
- [59] H. Wang, Z. Wu, W. Zhao, B. Guan, Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric, *Chemosphere*, 66 (2007) 185–190. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.04.071
- [60] Z. Wu, Z. Sheng, H. Wang, Y. Liu, Relationship between Pd oxidation states on TiO<sub>2</sub> and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide, *Chemosphere*, 77 (2009) 264–268. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.060
- [61] Z. Wu, Z. Sheng, Y. Liu, H. Wang, N. Tang, J. Wang, Characterization and activity of Pd-modified TiO<sub>2</sub> catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 542–548. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.028
- [62] N. Bowering, G.S. Walker, P.G. Harrison, Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 208–216. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.07.014
- [63] X. Cheng, X.T. Bi, A review of recent advances in selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction reactor technologies, *Particuology*, 16 (2014) 1-18. DOI: 10.1016/j.partic.2014.01.006
- [64] P. Awati, S. Awate, P. Shah, V. Ramaswamy, Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 393–400. DOI: 10.1016/S1566-7367(03)00092-X

- [65] Y. Liu, H. Yu, Z. Lv, S. Zhan, J. Yang, X. Peng, Y. Ren, X. Wu, Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructured fibers, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 1867–1875. DOI 10.1016/S1001-0742(11)61008-5
- [66] M. Abbas, B.P. Rao, V. Reddy, C. Kim, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation, *Ceramics International* (2014). DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.148.
- [67] N. Guo, Y. Liang, S. Lan, L. Liu, G. Ji, S. Gan, H. Zou, X. Xu, Uniform TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol, *Applied Surface Science*, 305 (2014) 562-574. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.136
- [68] DIN 52980 Photokatalytische Aktivität von Oberflächen - Bestimmung der photokatalytischen Aktivität im wässrigen Medium durch Abbau von Methylenblau, DIN 52980, 2008.
- [69] A. Houas, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 145–157. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9
- [70] J. Gamage, Z. Zhang, Applications of Photocatalytic Disinfection, *International Journal of Photoenergy*, 2010 (2010) 1–11. DOI: 10.1155/2010/764870
- [71] Jonathan Zacharias Bloh, Entwicklung von Zinkoxid-Photokatalysatoren für den Abbau von Luftschadstoffen. Dissertation, 2012.
- [72] A. Ebrahimian, M.A. Zanjanchi, H. Noei, M. Arvand, Y. Wang, TiO<sub>2</sub> nanoparticles containing sulphonated cobalt phthalocyanine: Preparation, characterization and photocatalytic performance, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 484–494. DOI: 10.1016/j.jece.2014.01.022
- [73] A. Winzenburg, R. Faust, Efficient Photocatalysis in the Visible with TiO<sub>2</sub>/Phthalocyanine-Hybrid Particles, *Ultrahigh Performance Concrete and Nanotechnology in Construction*, Kassel University Press (2012) 177–184.
- [74] A. Radünz, Bauprodukte und gebäudebedingte Erkrankungen, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
- [75] A. Masanori, Indoor Air and Human Health. Sick House Syndrome and Multiple Chemical Sensitivity, *Bulletin of National Institute of Health Sciences*, 120 (2002) 6–38.
- [76] M. Ballari, H. Brouwers, Full scale demonstration of air-purifying pavement, *Journal of Hazardous Materials*, 254-255 (2013) 406–414. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.012
- [77] M. Hunger, G. Hüsken, J. Brouwers, Photocatalysis applied to concrete products, *Materials Science*, 61 (2008) 77–85.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [78] J. Chen, C.-S. Poon, Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, *Building and Environment*, 44 (2009) 1899–1906. DOI: 10.1016/j.buildenv.2009.01.002
- [79] Verband der Mineralfarbenindustrie e.V. (VdMi) | Photoaktive Baustoffe - Angewandte Photokatalyse - Produkte - <http://www.vdmi.de/deutsch/produkte/angewandte-photokatalyse/photoaktive-baustoffe.html> (accessed on September 10, 2014).
- [80] M. Hunger, G. Hüsken, J. Brouwers, Photocatalysis applied to concrete products - Part 1-3: Principles and test procedure, *ZKG International*, 61 (2008).
- [81] M.-Z. Guo, C.-s. Poon, Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO<sub>2</sub>, *Building and Environment*, 70 (2013) 102–109. DOI: 10.1016/j.buildenv.2013.08.017
- [82] P. Krishnan, M.-H. Zhang, Y. Cheng, D.T. Riang, L.E. Yu, Photocatalytic degradation of SO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub>-containing silicate as a building coating material, *Construction and Building Materials*, 43 (2013) 197–202. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.012
- [83] A.M. Ramirez, K. Demeestere, N. de Belie, T. Mäntylä, E. Levänen, Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential, *Building and Environment*, 45 (2010) 832–838. DOI: 10.1016/j.buildenv.2009.09.003
- [84] Marwa M. Hassan, Heather Dylla, Louay N. Mohammad, Tyson Rupnow, Methods for the Application of Titanium Dioxide Coatings to Concrete Pavement, *International Journal of Pavement Research and Technology*, 5 (2012) 12-20.
- [85] C. Shifu, X. Cheng, Y. Thao, M. Zhao, Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO<sub>2</sub> supported on fiberglass cloth, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73 (1998) 264–268. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(1998110)73:3
- [86] G.L. Guerrini, Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO<sub>x</sub> monitoring results, *Construction and Building Materials*, 27 (2012) 165–175. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.065
- [87] E. Boonen, A. Beeldens, Photocatalytic roads: from lab tests to real scale applications, *European Transport Research Review*, 5 (2013) 79-89. DOI: 10.1007/s12544-012-0085-6
- [88] Schlussbericht Forschungsprogramm Straßenwesen, Projekt FE 09.0167/2011/IRB, „Wirksamkeit von Tunnelwänden als Träger photokatalytischer Oberflächen zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Belastung im Vergleich zu Lärmschutzwänden und Fahrbahnoberflächen“.
- [89] „Photokatalytische Pflastersteine Niestetal“- Projektbeschreibung Uni Kassel, <http://www.uni-kassel.de/fb14bau/institute/iki/werkstoffe-des-bauwesens-und->

- bauchemie/forschung/aah0/photokatalytische-pflastersteine-niestetal.html (accessed on July 28, 2014).
- [90] Saubere Luft durch Pflastersteine, Medienbericht Fraunhofer Gesellschaft, 01.08.2010, available at [www.fraunhofer.de/content/dam/zv/de/documents/md8\\_AUGUST\\_tcm7-59839.pdf](http://www.fraunhofer.de/content/dam/zv/de/documents/md8_AUGUST_tcm7-59839.pdf) (accessed on August 11, 2014).
- [91] Die BAST - Umweltschutz, available at <http://www.bast.de/DE/Projekte/laufende/fp-laufend-v3.html> (accessed on September 9, 2014).
- [92] Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Abschlussbericht Förderkennzeichen AZ 25306-31 "Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster", Fulda und Schmallebenberg, 2010.
- [93] D. Hull, T.W. Clyne, An introduction to composite materials, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1996.
- [94] M. Filippousi, S.A. Papadimitriou, D.N. Bikiaris, E. Pavlidou, M. Angelakeris, D. Zamboulis, H. Tian, G. van Tendeloo, Novel core-shell magnetic nanoparticles for Taxol encapsulation in biodegradable and biocompatible block copolymers: Preparation, characterization and release properties, *International Journal of Pharmaceutics*, 448 (2013) 221–230. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.03.025
- [95] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi, (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 9463–9475. DOI: 10.1021/jp971091y
- [96] H. Huang, A. Sun, J. Zhang, B. Wang, C. Chu, Y. Li, G. Xu, Facile synthesis of silica-titania core-shell microsphere and their optical transmission spectra, *Materials Letters*, 110 (2013) 260-263. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.08.027
- [97] H. Hou, L. Wang, G. Wei, J. Chen, W. Yang, B. Tang, F. Gao, Fabrication of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid fibers with tunable internal porous structures, *Ceramics International*, 40 (2014) 16309–16316. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.069
- [98] Y. Zhao, P. Ding, C. Ba, A. Tang, N. Song, Y. Liu, L. Shi, Preparation of TiO<sub>2</sub> coated silicate micro-spheres for enhancing the light diffusion property of polycarbonate composites, *Displays*, 35 (2014) 220–226. DOI: 10.1016/j.displa.2014.06.001
- [99] E. Beril, B. Ufuk, K. Gurkan, Photocatalytic Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Thin Films: The Effect of Composition on Cell Adhesion and Antibacterial Activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2014). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.03.016
- [100] Z. Sun, J.H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, V. Malgras, Y. Lee, Y.-M. Kang, S.X. Dou, Rational design of 3D dendritic TiO<sub>2</sub> nanostructures with favorable architectures, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 19314–19317. DOI: 10.1021/ja208468d

- [101] Z. Wu, Q. Wu, L. Du, C. Jiang, L. Piao, Progress in the synthesis and applications of hierarchical flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Particuology*, 15 (2013) 61-70. DOI: 10.1016/j.partic.2013.04.003
- [102] Y.-z. Wang, X. Hong, G.-z. Wang, X.-p. Wang, Fabrication and Photocatalysis of TiO<sub>2</sub> Flower-like Nanostructures, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 19 (2006) 559–562. DOI: 10.1360/cjcp2006.19(6).559.4
- [103] B. Jankiewicz, D. Jamiola, J. Choma, M. Jaroniec, Silica–metal core–shell nanostructures, *Advances in Colloid and Interface Science*, 170 (2012) 28-47. DOI: 10.1016/j.cis.2011.11.002
- [104] G. Land, D. Stephan, The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 1011–1017. DOI: 10.1007/s10853-011-5881-1
- [105] M. Schmidt, D. Stephan, R. Krelaus, C. Geisenhanslücke, Die chancenreiche Dimension im Bauwesen: Nanopartikel, nanoskopische Strukturen und Grenzflächenphänomene; Teil 1, *Cement International*, 5 (2007) 86–100.
- [106] L. Liu, P. Dong, R. Liu, Q. Zhou, X. Wang, G. Yi, B. Cheng, Preparation and self-assembly of uniform TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite submicrospheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 1–5. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.11.048
- [107] S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama, Sol-gel-derived binary silica glasses with high refractive index, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 146 (1992) 121–128. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80483-1
- [108] S. Adjimi, N. Sergent, J.-C. Roux, F. Delpech, M. Pera-Titus, K. Chhor, A. Kanaev, P.-X. Thivel, Photocatalytic paper based on sol–gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155 (2014) 123–133. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.011
- [109] L. Szatmáry, J. Šubrt, V. Kalousek, J. Mosinger, K. Lang, Low-temperature deposition of anatase on nanofiber materials for photocatalytic NO<sub>x</sub> removal, *Catalysis Today* (2013)
- [110] Y. Yu, M.-Z. Zhang, J. Chen, Y.-D. Zhao, Homogeneous synthesis of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposites with controllable shell thickness and their enhanced photocatalytic activity, *Dalton Transactions*, 42 (2012) 885. DOI: 10.1039/c2dt32024j
- [111] G. Lassaletta, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipse, Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO<sub>2</sub> supported on silica: influence of size and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> interface composition, *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 1484–1490. DOI: 10.1021/j100005a019
- [112] X. Gao, I.E. Wachs, Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties, *Catalysis Today*, 51 (1999) 233–254. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00048-6

- [113] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, The effect of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 2569–2574.
- [114] C. Anderson, A.J. Bard, An Improved Photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Prepared by a Sol-Gel Synthesis, *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 9882–9885.  
DOI: 10.1021/j100024a033
- [115] C. Anderson, A.J. Bard, Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 2611–2616. DOI: 10.1021/jp9626982
- [116] S.-W. Lee, J. Drwiega, D. Mazyck, C.-Y. Wu, W.M. Sigmund, Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst—Barium ferrite/silica/titania, *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2006) 483–488.  
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.039
- [117] P. Wilhelm, Synthese und Charakterisierung photokatalytisch aktiver, anorganischer Core-Shell Nanopartikel. Dissertation, München, 2007.
- [118] A. Di Virgilio, I. Maisuls, F. Kleitz, P. Arnal, A new synthesis pathway for colloidal silica spheres coated with crystalline titanium oxide and its comparative cyto- and genotoxic study with titanium oxide nanoparticles in rat osteosarcoma (UMR106) cells, *Journal of Colloid and Interface Science*, 394 (2013) 147–156. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.11.005
- [119] J. Wang, G. Zhou, C. Chen, H. Yu, T. Wang, Y. Ma, G. Jia, Y. Gao, B. Li, J. Sun, Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration, *Toxicology Letters*, 168 (2007) 176–185.  
DOI: 10.1016/j.toxlet.2006.12.001
- [120] G. Oberdörster, Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74 (2000) 1–8. DOI: 10.1007/s004200000185
- [121] C. Kapridaki, L. Pinho, M.J. Mosquera, P. Maravelaki-Kalaitzaki, Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings, *Applied Catalysis B: Environmental* 156-157 (2014) 416-427. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.03.042
- [122] S. Kamaruddin, D. Stephan, Quartz–titania composites for the photocatalytical modification of construction materials, *Cement and Concrete Composites*, 36 (2013) 109–115. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.08.007
- [123] J. Tokarský, V. Matějka, L. Neuwirthová, J. Vontorová, K. Mamulová Kutláková, J. Kukutschová, P. Čapková, A low-cost photoactive composite quartz sand/TiO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Journal*, 222 (2013) 488–497. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.056
- [124] M. Bertau, *Industrielle anorganische Chemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.

- [125] An overview of titanium deposits in Norway, available at [http://www.ngu.no/filearchive/102/bulletin436\\_3.pdf](http://www.ngu.no/filearchive/102/bulletin436_3.pdf) (accessed on January 28, 2013).
- [126] A.W. Hixson, W.W. Plechner, Hydrated Titanium Oxide. Thermal Precipitation from Titanium Sulfate Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 25 (1933) 262–274. DOI: 10.1021/ie50279a005
- [127] A.W. Hixson, R.E.C. Fredrickson, Hydrolysis of Titanyl Sulfate Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 37 (1945) 678–684. DOI: 10.1021/ie50427a021
- [128] F. Sayilkan, M. Asiltürk, S. Sener, S. Erdemoglu, M. Erdemoglu, H. Sayilkan, Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Based Catalysts for Rhodamine B Degradation, *Turkish Journal of Chemistry*, 31 (2007) 211–221.
- [129] C.-S. Kim, B.K. Moon, J.-H. Park, B.-C. Choi, H.-J. Seo, Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene with surfactant, *Journal of Crystal Growth*, 257 (2003) 309–315. DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01468-4
- [130] J. Liao, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang, Solvothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 18778–18783. DOI: 10.1021/jp905720g
- [131] M.A. López-Quintela, J.Rivas, M.C. Blanco and C. Tojo, Synthesis of nanoparticles in microemulsions, *Nanoscale Materials*, Springer US, (2003) 135–155, 10.1007/0-306-48108-1\_6
- [132] G.L. Li, G.H. Wang, Synthesis of nanometer-sized TiO<sub>2</sub> particles by a microemulsion method, *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 663–668. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00354-2
- [133] M.S. Lee, S.S. Park, G.-D. Lee, C.-S. Ju, S.-S. Hong, Synthesis of TiO<sub>2</sub> particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity, *Catalysis Today*, 101 (2005) 283–290. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.018
- [134] S. Mahshid, M. Sasani Ghamsari, M. Askari, N. Afshar, S. Lahuti, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 9 (2006) 65–68.
- [135] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265 (2005) 23–31. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.11.048
- [136] B. Xia, H. Huang, Y. Xie, Heat treatment on TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis, *Materials Science and Engineering: B*, 57 (1999) 150–154. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00322-5

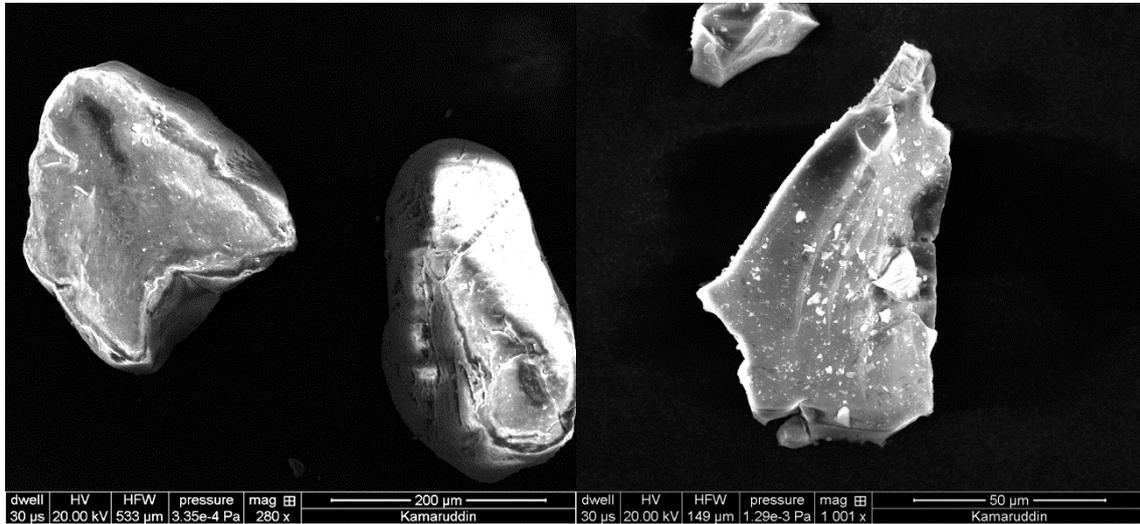
- [137] D.V. Bavykin, V.P. Dubovitskaya, A.V. Vorontsov, V.N. Parmon, Effect of  $\text{TiOSO}_4$  hydrothermal hydrolysis conditions on  $\text{TiO}_2$  morphology and gas-phase oxidative activity, *res chem intermed*, 33 (2007) 449–464. DOI: 10.1163/156856707779238702
- [138] M.C. Hidalgo, D. Bahnemann, Highly photoactive supported  $\text{TiO}_2$  prepared by thermal hydrolysis of  $\text{TiOSO}_4$ : Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes, *Applied Catalysis B*, 61 (2005) 259–266. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.06.004
- [139] S. Karvinen, R.-J. Lamminmäki, Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase, *Solid State Sciences*, 5 (2003) 1159–1166. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00147-X
- [140] S.A. Simakov, Y. Tsur, Surface Stabilization of Nano-sized Titanium Dioxide: Improving the Colloidal Stability and the Sintering Morphology, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007) 403–417. DOI: 10.1007/s11051-006-9099-0
- [141] W. Mecklenburg U.S Patent No 1758528, 1930.
- [142] J. Blumenfeld U.S Patent No 1851487, 1932.
- [143] B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, Formation of hydrated titanium dioxide from seeded titanyl sulphate solution, *Chemical Papers*, 63 (2009) 217–225. DOI: 10.2478/s11696-009-0009-7
- [144] D. Kozlov, D. Bavykin, E. Savinov, *Catalysis Letters*, 86 (2003) 169–172. DOI: 10.1023/A:1022651615366
- [145] D. Kozlov, E.A. Paukshtis, E.N. Savinov, The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) L7–L12
- [146] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases: their catalytic properties*, Kodansha Tokyo and Academic Press New York, London, Tokyo, New York, London, 1970.
- [147] H. Knözinger, S. Huber, IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites, *Faraday Transactions*, 94 (1998) 2047–2059. DOI: 10.1039/a802189i
- [148] G. Martra, Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline  $\text{TiO}_2$  anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 275–285.
- [149] R. Noma, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, Titania as an Efficient Water-Tolerant Solid Lewis Acid Catalyst for Allylation of Benzaldehyde with Tetraallyl Tin, 15<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis, München, (2012)
- [150] R. Gómez, T. López, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sánchez, F. Tzompanztzi, X. Bokhimi, Effect of sulfation on the photoactivity of  $\text{TiO}_2$  sol–gel derived catalysts, *Journal of*

- Molecular Catalysis A: Chemical, 193 (2003) 217–226. DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00473-9
- [151] Sathyamoorthy, H.J. S., Moggridge G., Influence of stirrer speed on the precipitation of anatase particles from titanyl sulphate solution, *Journal of Crystal Growth* 223 (2001) 225-234.
- [152] C. Tian, J. Du, X. Cheng, W. Ma, Z. Luo, X. Cheng, H. Hu, D. Liu, Influence of hydrolysis in sulfate process on titania pigment producing, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19(2009) 829-833.
- [153] B.E. Yoldas, Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters, *Journal of Materials Science*, 2 (1986) 1087-1092.
- [154] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [155] R. Iler, *The Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [156] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 4847–4854. DOI: 10.1021/ja01167a001
- [157] S. Kamaruddin, D. Stephan, The preparation of silica-titania core-shell particles and their impact as an alternative material to pure nano-titania photocatalysts, *Catalysis Today*, 161 (2011) 53–58. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.038
- [158] P. Wilhelm, D. Stephan, On-line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 293 (2006) 88–92. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.06.047
- [159] H. Nakamura, M. Ishii, A. Tsukigase, M. Harada, H. Nakano, Close-packed colloidal crystalline arrays composed of polystyrene latex coated with titania nanosheets, *Langmuir*, 21 (2006) 8918–8922. DOI: 10.1021/la050805q
- [160] M. Kim, E. Park, S.-T. Yun, J. Jung, Temperature-Dependent Thermal Stability and Dispersibility of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via a Chemical Vapor Condensation Method, *Powder Technology*, 267 (2014) 153-160. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.07.013
- [161] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. Kee Lee, D. Park, Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition, *Journal of Hazardous Materials*, 73 (2000) 199–206. DOI: 10.1016/S0304-3894(99)00179-X
- [162] Z. Ding, X. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis Today*, 68 (2001) 173–182. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00298-X

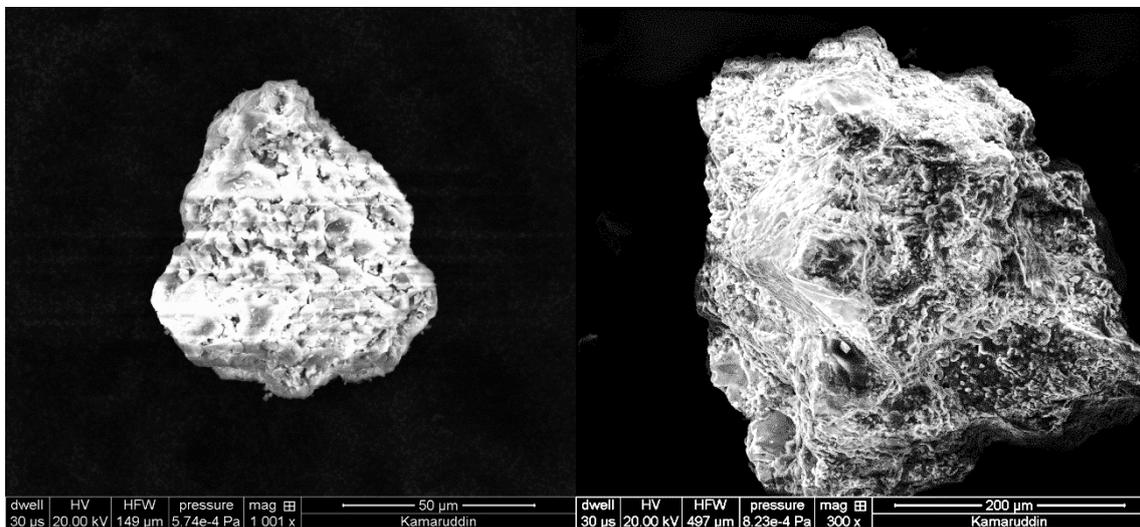
- [163] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, Immobilization of TiO<sub>2</sub> Nanopowder on Glass Beads for the Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye C.I. Direct Red 23, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40 (2005) 1605–1617. DOI: 10.1081/ESE-200060664
- [164] A. Folli, S.B. Campbell, J.A. Anderson, D.E. Macphee, Role of TiO<sub>2</sub> surface hydration on NO oxidation photo-activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220 (2011) 85–93. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.03.017
- [165] A. Folli, U.H. Jakobsen, G.L. Guerrini, D.E. Macphee, Rhodamine B Discolouration on TiO<sub>2</sub> in the Cement Environment: A Look at Fundamental Aspects of the Self-cleaning Effect in Concretes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 12 (2009) 126–133.
- [166] Kamaruddin, Synthesis of Photoactive Silica Spheres with Titania Nano Coating as Potential Nano-Composites for Mortar and Concrete, *Ultrahigh Performance Concrete and Nanotechnology in Construction*, Kassel University Press (2012)
- [167] S. Brunauer, P.H. Emmet, T. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Organic Syntheses*, 1 (1938) 309–319.
- [168] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, Darmstadt, 1997.
- [169] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids: Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 2002.
- [170] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift für technische Physik*, 12 (1931) 593–601.
- [171] S. Ifang, M. Gallus, S. Liedtke, R. Kurtenbach, P. Wiesen, J. Kleffmann, Standardization methods for testing photo-catalytic air remediation materials: Problems and solution, *Atmospheric Environment*, 91 (2014) 154–161. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.04.001
- [172] S.T. Hwang, G.R. Jheong, Y.S. Lee, S.B. Ko, Y.S. Byoun, Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell composite particles using TiO<sub>2</sub> nanoparticles via heterocoagulation in a water system, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10 (2004) 927–935.
- [173] Y. Hu, C. Li, F. Gu, Y. Zhao, Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 432 (2007) L5-L9. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.134
- [174] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, Amorphous Microporous Titania Silica Mixed Oxides: Preparation, Characterization, and Catalytic Redox Properties, *Journal of Catalysis* 163, 476–488 (1996).
- [175] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, F. Deng, Comparative study of sol–gel–hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 1395–1405. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.12.034

- [176] X. Zhang, F. Zhang, K.-Y. Chan, Synthesis of titania–silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties, *Applied Catalysis A: General*, 284 (2005) 193–198. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.01.037
- [177] K.Y. Jung, S.B. Park, Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol–gel process for the decomposition of trichloroethylene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 249–256. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00134-4
- [178] S. Kalele, R. Dey, N. Hebalkar, J. Urban, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles, *Pramana-Journal of Physics*, 65 (2005) 787–791.
- [179] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Scientific Reports*, 4 (2014). DOI: 10.1038/srep04043
- [180] S. Ngamta, N. Boonprakob, N. Wetchakun, K. Ounnunkad, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> from TiOSO<sub>4</sub> aqueous solution, *Materials Letters*, 105 (2013) 76-79. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.04.064
- [181] S. Yamabi, H. Imai, Crystal Phase Control for Titanium Dioxide Films by Direct Deposition in Aqueous Solutions, *Chemistry of Materials.*, 14 (2002) 609-614. DOI: 10.1021/cm010559d
- [182] M.M. Lencka, R.E. Riman, Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders, *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 61–70. DOI: 10.1021/cm00025a014
- [183] D.V. Bavykin, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, Kinetics Of The TiO<sub>2</sub> Films Growth At The Hydrothermal Hydrolysis Of TiOSO<sub>4</sub>, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 79 (2003) 77–84. DOI: 10.1023/A:1024107701071

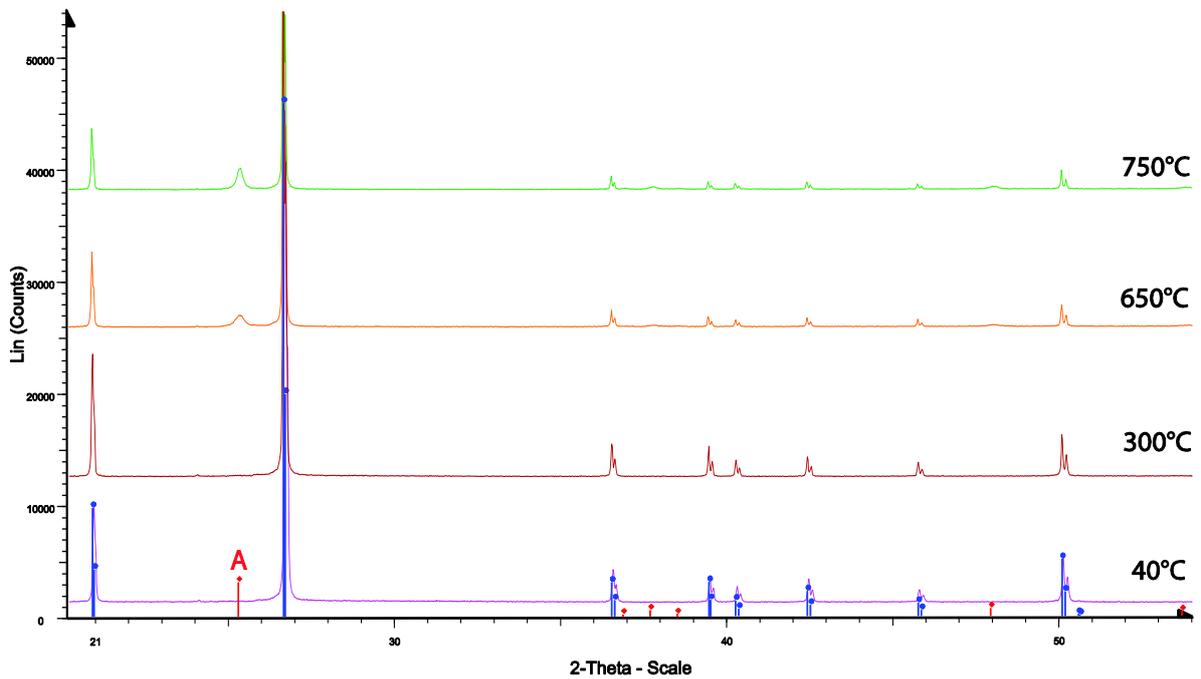
## 7 ANHANG



**A 1:** REM-Aufnahmen von unbeschichteten Sandkörnern mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit



**A 2:** REM-Aufnahmen von unbeschichteten Sandkörnern mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit



**A 3:** Röntgendiffraktogrammen der Quarzmehlkompositprobe die mittels TPOT hergestellt wurde und bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurde. Die Position des intensivsten Anatasreflexes wurde mit einem A exemplarisch bei der 40°C Probe eingezeichnet.

**A 4:** Depositionsgeschwindigkeiten der Quarzmehlkomposite bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen und fünf Stunden Hydrolysedauer

Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s]				
Versuchsserie mit TiOSO <sub>4</sub>	40°C	400°C	650°C	900°C
ohne Schwefelsäure, 5h				
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
ohne UV	0,115	0,141	0,161	0,189
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
mit UV	0,088	0,105	0,124	0,131

**A 5: Depositionsgeschwindigkeiten der Quarzmehlkomposite bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen und 24 h Hydrolysedauer**

Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s]				
Versuchsserie mit TiOSO <sub>4</sub>				
ohne Schwefelsäure, 24h	40°C	400°C	650°C	900°C
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
ohne UV	0,085	0,176	0,233	0,124
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
mit UV	0,068	0,138	0,156	0,112

**A 6: Depositionsgeschwindigkeiten der Quarzmehlkomposite bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen mit den Parametern fünf Stunden Hydrolysedauer und 650°C Kalzinierungstemperatur**

Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s]				
Versuchsserie mit TiOSO <sub>4</sub>				
5h, 650°C	0 M	1 M	2 M	4 M
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
ohne UV	0,114	0,146	0,150	0,152
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
mit UV	0,092	0,101	0,113	0,104

**A 7: Depositionsgeschwindigkeiten der Quarzmehlkomposite bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen mit den Parametern 24 h Hydrolysedauer und 650°C Kalzinierungstemperatur**

Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s]				
Versuchsserie mit TiOSO <sub>4</sub>				
24h, 650°C	0 M	1 M	2 M	4 M
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
ohne UV	0,108	0,135	0,163	0,118
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
mit UV	0,083	0,096	0,106	0,080

**A 8: Depositionsgeschwindigkeiten der verschiedenen SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Komposite 90/10 bis 60/40 den Parametern 24 h Hydrolysedauer, 650°C Kalzinierungstemperatur und 2mol/L Schwefelsäurekonzentration**

Depositionsgeschwindigkeiten [cm/s]				
Versuchsserie mit TiOSO <sub>4</sub>				
24h, 650°C	90/10	80/20	70/30	60/40
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
mit Schwefelsäure	0,118	0,106	0,094	0,073
Quarzmehl-TiO <sub>2</sub>				
ohne Schwefelsäure	0,093	0,156	0,163	0,069
Silikastaub-TiO <sub>2</sub>				
mit Schwefelsäure	0,073	0,177	0,114	0,142
Sand-TiO <sub>2</sub>				
mit Schwefelsäure	0,087	0,113	0,074	0,089
Sand-TiO <sub>2</sub>				
ohne Schwefelsäure	-	0,072	0,076	0,101

## 8 PUBLIKATIONSLISTE

- S.Kamaruddin, D. Stephan, Photokatalytische Beschichtung von Bauzusatzstoffen, GDCh Bauchemie, Tagung 6.-8.10.14 in Kassel. Poster und Beitrag im Tagungsband.
- S. Kamaruddin, D. Stephan, Sol-gel Mediated Coating and Characterization of Photocatalytic Sand and Fumed Silica for Environmental Remediation, Water Air & Soil Pollution 225, 2014
- S. Kamaruddin, D. Stephan, Coating of silica fume with TiO<sub>2</sub> for application in photocatalytic building materials, 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, Berlin, 2013. Poster und Beitrag im Tagungsband.
- S. Kamaruddin, D. Stephan, Quartz-titania composites for the photocatalytical modification of construction materials, Cement & Concrete Composites 36, 2013
- M. Schmidt, K. Amrhein, T. Braun, C. Glotzbach, S. Kamaruddin, and R. Tänzer, Nanotechnological Improvement of Structural Materials - Impact on Material Performance and Structural Design. Cement and Concrete Composites, 36, 2013
- Kai Amrhein, Sameena Kamaruddin, Dietmar Stephan, Photokatalytischer Schadstoffabbau an modifizierten Baustoffoberflächen, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb), Kassel, 2012. Beitrag im Tagungsband.
- S. Kamaruddin, D. Stephan, Quartz-Titania Composites for the Photocatalytical Modification of Construction Materials, NICOM4: 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction, Agios Nikolaos 2012. Vortrag und Beitrag im Tagungsband.
- S. Kamaruddin, D. Stephan, Synthesis of Photoactive Silica Spheres with Titania Nano Coating as Potential Nano-Composites for Mortar and Concrete, 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for Construction Materials, Kassel 2012. Vortrag und Beitrag im Tagungsband.

- S. Kamaruddin, D. Stephan, The preparation of silica-titania core-shell particles and their impact as an alternative material to pure nano-titania photocatalysts." Catalysis Today 161(1), 2011
- S. Kamaruddin, D. Stephan, K. Amrhein, The Impact Of Silica-Titania Core-Shell-Particles Used As An Alternative Material To Pure Nano-Titania Photocatalyst."Proceedings of SPEA6, 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis, Prague, Czech Republic, 2010. Poster und Beitrag im Tagungsband
- K. Amrhein, S. Kamaruddin, D. Stephan, "Principles And Test Methods For The Determination Of The Activity Of Photocatalytic Materials And Their Application To Modified Building Materials." Proceedings of SPEA6, 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis, 2010. Poster und Beitrag im Tagungsband.

## 9 LEBENS LAUF

Name: Kamaruddin  
 Vorname: Sameena  
 Geburtsort: Kassel  
 Nationalität: deutsch

### Werdegang:

2012 bis 2015	Wissenschaftlichen Mitarbeiterin im Institut für Bauingenieurwesen, FG Baustoffe und Bauchemie, Technische Universität Berlin
2010 bis 2012	Wissenschaftlichen Mitarbeiterin im Institut für konstruktiven Ingenieurbau, FG Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie, Universität Kassel
2009	Abschluss Diplom, Universität Kassel
2004 bis 2009	Studium der Nanostrukturwissenschaften, Universität Kassel
2004	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife